Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl (FKZ) 3712 28 232

Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe

von

Dr. Andrea Wenzel, Dr. Karsten Schlich,
B. Sc. Lidiya Shemotyuk
und
Dr. Monika Nendza

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und
Angewandte Oekologie IME
Bereich Angewandte Oekologie
Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg

Analytisches Laboratorium für Umweltuntersuchungen
und Auftragsforschung
Bahnhofstr. 1, 24816 Luhnstedt

IM AUFTRAG DES

UMWELTBUNDESAMTES

Mai 2014

Report Cover Sheet

Report No.	UBA-FB 00
Report Title	Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe
Author(s) (Family Name, First Name)	Dr. Andrea Wenzel, Dr. Karsten Schlich, B. Sc. Lidiya Shemotyuk Dr. Monika Nendza
Performing Organisation (Name, Address)	Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME Division Applied Ecology Auf dem Aberg 1 57392 Schmallenberg, Germany Analytisches Laboratorium AL-Luhnstedt Bahnhofstr. 1 24816 Luhnstedt, Deutschland
Funding Agency	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Report Date (Year)	2014
Project No. (FKZ)	3712 28 232
No. of Pages	182
Supplementary Notes	The full report with the EQS Proposal Datasheets are available at: http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24195
Keywords	Environmental quality standards, AA-EQS, MAC-EQS, 2,4-D, Arsenic, Bezafibrate, Carbamazepin, Carbendazim, Chloroacetic acid, Chromium, Dibutyltin, Dimethoate, Dimoxystrobin, Epichlorhydrin, Erythromycin, Flufenacet, Flurtamone, Imidacloprid, Copper, Metoprolol, Monobutyltin, Monolinuron, Nicosulfuron, Omethoate, Phosphoric acid triphenylester (Triphenyl phosphate), Phoxim, Roxithromycin, Sulcotrione, Sulfamethoxazol, Tetrabutyltin, Triclosan, Uranium, Zinc

Berichtskennblatt

Berichtsnummer	UBA-FB 00
Titel des Berichts	Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe
Autor(en) (Name, Vorname)	Dr. Andrea Wenzel, Dr. Karsten Schlich, B. Sc. Lidiya Shemotyuk Dr. Monika Nendza
Durchführende Institution (Name, Anschrift)	Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME Bereich Angewandte Oekologie Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg, Deutschland Analytisches Laboratorium für Umweltuntersuchungen und Auftragsforschung Bahnhofstr. 1, 24816 Luhnstedt, Deutschland
Fördernde Institution	Umweltbundesamt Postfach 14 06 06813 Dessau-Roßlau
Abschlussjahr	2014
Forschungskennzahl (FKZ)	3712 28 232
Seitenzahl des Berichts	182
Zusätzliche Angaben	Der vollständige Abschlussbericht mit den Datenblättern der UQN Vorschläge ist erhältlich unter: http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24195
Schlagwörter	Umweltqualitätsnormen, AA-EQS, MAC-EQS 2,4-D, Arsen, Bezafibrat, Carbamazepin, Carbendazim, Chloressigsäure, Chrom, Dibutylzinn, Dimethoat, Dimoxystrobin, Epichlorhydrin, Erythromycin, Flufenacet, Flurtamon, Imidacloprid, Kupfer, Metoprolol, Monobutylzinnkation, Monolinuron, Nicosulfuron, Omethoat, Phosphorsäuretriphenylester (Triphenylphosphat), Phoxim, Roxithromycin, Sulcotrion, Sulfamethoxazol, Tetrabutylzinn, Triclosan, Uran, Zink

Abstract

The Water Framework Directive 60/2000/EG (WFD) requires Environmental Quality Standards (EQS) for polluting substances. Member States have to set objectives for individual surface water bodies (Article 4 WFD). The transitional period for Directive 2006/11/EC ended in 2013. Therefore, revision, adoption and implementation of the EQS for the substances on the „Indicative list of main pollutants“ (see Annex VIII WFD) is needed to assess the status of the surface waters. In this context, the Federal Environmental Agency (UBA) initiated a project to update the environmental quality standards (EQS) for 10 pollutants (pollutants specific for river basin according to Ordinance on the Protection of Surface Waters (OGewV)) and to compile suggestions for environmental quality standards for 20 new chemicals.

The searched data were documented data sheets according to the "Guidance Document No. 27: Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards" (EC, 2011). The derivation of EQS for the matrices to be considered was performed in accordance with the rules as laid down in the "Guidance Document No. 27”.

Within this project EQS proposals were derived for the following 30 substances: 2.4-D, arsenic, bezafibrate, carbamazepin, carbendazim, chloroacetic acid, chromium, dibutyltin, dimethoate, dimoxystrobin, epichlorhydrin, erythromycin, flufenacet, flurtamone, imidacloprid, copper, metoprolol, monobutyltin cation, monolinuron, nicosulfuron, omethoate, triphenyl phosphate, phoxim, roxithromycin, sulcotrione, sulfamethoxazole, tetrabutyltin, triclosan, uranium, zinc.

The full report with the EQS Proposal Datasheets is available at:
http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24195

Kurzbeschreibung

Auf Grundlage der EU-Wasserrahmenrichtlinie 60/2000/EG (WRRL) sind die Mitgliedstaaten verpflichtet, zur Überprüfung des angestrebten guten Zustandes der Oberflächengewässser Qualitätsnormen für flussgebietsspezifische Schadstoffe festzulegen (Artikel 4 der WRRL). Zur Bewertung des Zustandes der Oberflächengewässer sind daher die Stoffe aus dem „Nichterschöpfenden Verzeichnis der wichtigsten Schadstoffe“ (siehe Anhang VIII WRRL) zu überprüfen und fortzuschreiben sowie Qualitätsnormen festzulegen. 2013 endete die Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG. Vor diesem Hintergrund initiierte das Umweltbundesamt ein Projekt, um für 10 ausgewählte Schadstoffe (flussgebietsspezifische Schadstoffe nach Oberflächengewässerverordnung (OGewV)) die Umweltqualitätsnormen zu aktualisieren und für 20 neue Stoffe Vorschläge für Umweltqualitätsnormen erarbeiten zu lassen.

Die recherchierten Daten wurden in Datenblättern dokumentiert, wie sie in dem Technischen Leitfaden “Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards” (EC, 2011) enthalten sind. Die Ableitung der UQN für die zu betrachtenden Matrices erfolgte nach den in dem “Guidance Document No. 27” beschrieben Regeln.

Für die folgenden Stoffe wurden UQN Vorschläge erarbeitet: 2,4-D, Arsen, Bezafibrat, Carbamazepin, Carbendazim, Chloressigsäure, Chrom, Dibutylzinn, Dimethoat, Dimoxystrobin, Epichlorhydrin, Erythromycin, Flufenacet, Flurtamon, Imidacloprid, Kupfer, Metoprolol, Monobutylzinnkation, Monolinuron, Nicosulfuron, Omethoat, Phosphorsäuretriphenylester, Phoxim, Roxithromycin, Sulcotrion, Sulfamethoxazol, Tetrabutylzinn, Triclosan, Uran, Zink

Der vollständige Abschlussbericht mit den Datenblättern in englischer Sprache ist in elektronischer Form über das UBA-Internetangebot veröffentlicht:
http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24195

Inhalt

Report Cover Sheet 2
Berichtskennblatt 3
Abstract 4
Kurzbeschreibung 4
Liste der Abkürzungen 8
Einleitung und Zielsetzung 11
Datenrecherche 12
Datenbewertung 14
Ableitung von Umweltqualitätsnormen 14
Zusammenfassungen der UQN Ableitungen 19
1 2,4-D Zusammenfassung 19
2 Arsen Zusammenfassung 24
3 Bezafibrat Zusammenfassung 32
4 Carbamazepin Zusammenfassung 37
5 Carbendazim Zusammenfassung 43
6 Chloressigsäure Zusammenfassung 49
7 Chrom Zusammenfassung 54
8 Dibutylzinn-Kation Zusammenfassung 61
9 Dimethoat Zusammenfassung 67
10 Dimoxystrobin Zusammenfassung 72
11 Epichlorhydrin Zusammenfassung 77
12 Erythromycin Zusammenfassung 83
13 Flufenacet Zusammenfassung 88
14 Flurtamon Zusammenfassung 93
15 Imidacloprid Zusammenfassung 98
16 Kupfer Zusammenfassung 104
17 Metoprolol Zusammenfassung 111
18 Monobutylzinnkation Zusammenfassung 116
19 Monolinuron Zusammenfassung 123
20 Nicosulfuron Zusammenfassung 128
21 Omethoat Zusammenfassung 133
22 Phosphorsäuretriphenylester Zusammenfassung 138
23 Phoxim Zusammenfassung 145

24 Roxithromycin Zusammenfassung 150
25 Sulcotrion Zusammenfassung 155
26 Sulfamethoxazol Zusammenfassung 160
27 Tetrabutylzinn Zusammenfassung 165
28 Triclosan Zusammenfassung 170
29 Uran Zusammenfassung 178
30 Zink Zusammenfassung 187
31 Literatur 192
32 Anhang - Vorschläge für Umweltqualitätsnormen, Datenblätter 194

Liste der Abkürzungen

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ACR	acute chronic ratio
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
ARA	Added Risk Approach
AVS	Acid Volatile Sulfur, Säureflüchtiger Schwefel
a.s.	active substance
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung (Germany)
BMDL	Benchmarkdosis. Der Wert des unteren (in der Regel 90%- oder 95 %-) Vertrauensbereichs der „Benchmark Dose“ wird als „Benchmark Dose Lower Bound“ (BMDL) bezeichnet.
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
DOC	Dissolved organic carbon
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
fw	freshwater
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins Commission Internationale pour la Protection du Rhin Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn
LAWA	Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. German Working Group on water issues of the Federal States and the Federal Government represented by the Federal Environment Ministry
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NordrheinWestfalen. (State Agency for Nature, Environment and Consumer Protection North Rhine Westphalia).
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control

LW_{TW} (BfR)	Trinkwasser-Leitwert des BfR, lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstkonzentration eines PSM-Wirkstoffes im Trinkwasser, abgeleitet aus einem ADI.
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
MCI	Molecular Connectivity Index
MW_{TW} (UBA)	Trinkwasser-Maßnahmewert des UBA, trinkwasserhygienisch vorübergehend duldbare Höchstkonzentration eines PSM-Wirkstoffes/„relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte“
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PSM	Pflanzenschutzmittel (plant protection agents)
QS	Quality Standard
$QS_{biota,\ hh\ food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	Quality Standard for biota (prey) to protect predators against secondary poisoning
$QS_{freshwater,\ eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment,\ freshwater}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment,\ fw,\ EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment,\ saltwater}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment,\ sw\ EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{saltwater,\ eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (saltwater)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
sw	saltwater
TDI	Tolerable Daily Intake
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHAM	Windermere Humic Aqueous Model

WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

Einleitung und Zielsetzung

Die Oberflächengewässerverordnung (OGewV) dient der Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) und assoziierter Regelwerke. Die europäische Richtlinie 2006/11/EG betrifft die Regelung der Gewässerverschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft.

Zu den Umweltzielen der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) gehören das Erreichen eines guten chemischen und ökologischen Zustands von Oberflächengewässern und Grundwasserkörpern sowie die Vermeidung einer weiteren Verschlechterung (2000/60/EG und 2008/105/EG). Die WRRL enthält in Anhang X eine Liste prioritärer Stoffe, die ein erhebliches Risiko für die aquatische Umwelt auf EU Ebene darstellen. Nach Artikel 16 Absatz 4 der WRRL muss die Kommission die Liste prioritärer Stoffe mindestens alle vier Jahre überprüfen und gegebenenfalls auch Vorschläge für neue prioritäre Stoffe zur Festlegung von Umweltqualitätsnormen in Oberflächenwasser, Sedimenten oder Biota unterbreiten. Nach Artikel 4 der WRRL sind die Mitgliedstaaten verpflichtet Qualitätsnormen für flussgebietsspezifische Schadstoffe festzulegen, die der Überprüfung des angestrebten guten Zustands der Oberflächengewässer dienen. Das „Nichterschöpfende Verzeichnis der wichtigsten Schadstoffe“ im Anhang VIII der WRRL, erfordert eine regelmäßige Überprüfung und Fortschreibung inklusive der Festlegung von Qualitätsnormen.

In Januar 2012 veröffentlichte die Europäische Kommission einen „Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und der Rates zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik“, die im aktualisierten Anhang I die Schadstoffe aus Anhang X der WRRL sowie die bis dahin neu vorgeschlagenen prioritären Stoffe enthält.

Vor diesem Hintergrund initiierte das Umweltbundesamt ein Projekt, um für ausgewählte Schadstoffe Umweltqualitätsnormen aktualisieren bzw. neue Umweltqualitätsnorm Vorschläge erarbeiten zu lassen. Bei der ersteren Stoffgruppe handelt es sich um flussgebietsspezifische Schadstoffe, die für Deutschland in der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) aufgeführt werden.

Vom Auftraggeber wurden 30 Stoffe ausgewählt, für die die Erarbeitung von UQN-Vorschlägen erforderlich war. Dabei handelt es sich um 10 Stoffe mit vorhandener UQN (OGewV) und 20 Stoffe, für die keine UQN für die Wasserphase in der OGewV vorliegen.

Datenrecherche

Folgende Stoffe wurden vom Auftraggeber ausgewählt:

Tabelle 1: Übersicht über die ausgewählten Stoffe

Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Substanzklasse	UQN (OGewV) vorhanden
1	2,4-D	94-75-7	Pflanzenschutzmittel	ja
2	Arsen	7440-38-2	Halbmetal	ja
3	Bezafibrat	41859-67-0	Arzneimittel	nein
4	Carbamazepin	298-46-4	Arzneimittel	nein
5	Carbendazim	10605-21-7	Pflanzenschutzmittel	nein
6	Chloressigsäure	79-11-8	Chemikalie	ja
7	Chrom	7440-47-3	Metall	ja (Schwebstoff/Sediment
8	Dibutylzinn-Kation	14488-53-0	Chemikalie	ja
9	Dimethoat	60-51-5	Pflanzenschutzmittel	ja
10	Dimoxystrobin	149961-52-4	Pflanzenschutzmittel	nein
11	Epichlorhydrin	106-89-8	Chemikalie	ja
12	Erythromycin	114-07-8	Arzneimittel	nein
13	Flufenacet	142459-58-3	Pflanzenschutzmittel	nein
14	Flurtamon	96525-23-4	Pflanzenschutzmittel	nein
15	Imidacloprid	138261-41-3	Pflanzenschutzmittel	nein
16	Kupfer	7440-50-8	Metall	ja (Schwebstoff/Sediment
17	Metoprolol	37350-58-6	Arzneimittel	nein
18	Monobutylzinnkation	78763-54-9	Chemikalie	nein
19	Monolinuron	1746-81-2	Pflanzenschutzmittel	ja
20	Nicosulfuron	111991-09-4	Pflanzenschutzmittel	nein
21	Omethoat	1113-02-6	Pflanzenschutzmittel	ja
22	Phosphorsäuretriphenylester	115-86-6	Chemikalie	nein
23	Phoxim	14816-18-3	Pflanzenschutzmittel	ja
24	Roxythromycin	80214-83-1	Arzneimittel	nein
25	Sulcotrion	99105-77-8	Pflanzenschutzmittel	nein
26	Sulfamethoxazol	723-46-6	Arzneimittel	nein
27	Tetrabutylzinn	1461-25-2	Chemikalie	ja
28	Triclosan	3380-34-5	Biozid	nein
29	Uran	7440-61-1	Metall	nein
30	Zink	7440-66-6	Metall	ja (Schwebstoff/Sediment

Für die ausgewählten 30 Schadstoffe wurden Recherchen nach Daten und Informationen durchgeführt, die für die Entwicklung von UQN nach dem “Guidance Document No. 27” (EC, 2011) erforderlich sind.

Abfragen der aquatischen Wirkungsdaten und erforderlichen physikalisch-chemischen Daten erfolgte für alle Kandidaten in:

- ECOTOX database from the US EPA (http://www.epa.gov/ecotox)
- Literaturdatenbanken wie TOXLINE, Pubmed-Datenbank, Scopus, Scirus, Springerlink, Science direct

- HSDB® Datenbank, Hazardous Substances Data Bank. Toxicology Data Network (TOXNET®) (http://toxnet.nlm.nih.gov).
- GSBL Gemeinsamer Stoffdatenpool Bund/Länder (http://www.gsbl.de/)
- ETOX Datenbank des Umweltbundesamt. Diese Datenbank enthält auch Qualitätsnormen anderer Staaten (http://webetox.uba.de/webETOX/index.do)
- ECHA für registrierte Substanzen, eingereichte Stoffdossiers (http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances)
- Joint Research Centre JRC Publications Repository (Online Service für Publikationen des European Commission's Joint Research Centre, enthält z.B. die EU risk assessment reports; http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/)
- ESIS European chemical Substances Information System (http://esis.jrc.ec.europa.eu/)
- OECD SIDS Dokumente: UNEP: Screening Information Database for High Volume Chemicals (http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSIDS/sidspub.html)
- RTECS®: Registry of Toxic Effects of Chemical Substances database über (http://www.croner.co.uk/croner/jsp/CronerHome.do?cache=false&channelId=-238414)
- Wirkdaten aus der UBA-internen Datenbank ICS wurden dem Auftragnehmer zur Projekt-arbeit zur Verfügung gestellt, wenn diese nicht frei über Internet/Datenbankrecherche zugänglich waren.
- Die Daten-/Literaturrecherche wird ergänzt durch Internetrecherchen unter Verwendung des chemischen Namens und der CAS Nummer.

Daneben wurden für Pflanzenschutzmittel zusätzlich spezielle Datenbanken durchsucht und auf verfügbare Bewertungsberichte zurückgegriffen:

- Öffentlich verfügbaren “Assessment reports” durchgesehen, u.a. erhältlich über EFSA (European Food Safety Authority: http://dar.efsa.europa.eu/dar-web/provision), oder über die EC: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=activesubstance.selection or http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/new_subs_rep_en.htm)
- UK Pesticides Safety Directorate (PSD): (http://www.pesticides.gov.uk/psd_evaluation_all.asp)
- PPDB Pesticide Properties Database (http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm)
- OPP Pesticide Ecotoxicity Database. U.S. Environmental Protection Agency and Office of Pesticide Programs (http://www.ipmcenters.org/Ecotox/)
- US EPA (http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/)
- Health Canada (http://www.pmra-arla.gc.ca/english/pubs/reeval-e.html)
- EU Pesticides Database (http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm)

Bewertungsberichte anderer Institute, Organisation bzw. Nationen, in erster Linie:

- Niederlande: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM): Environmental Risk Limits (http://www.rivm.nl/en/Search/Library)
- Schweizerische Zentrum für angewandte Ökotoxikologie (Oekotoxzentrum) / EAWAG (http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege)

- Großbritannien: Wfd Water Framework Directive UK TAG (Technical Advisory Group) (http://www.wfduk.org/resources%20/proposed-eqs-water-framework-directive-annex-viii-substances)
- Großbritannien, Environmental Agency (www.environment-agency.gov.uk)
- US EPA, US Umweltschutzbehörde (http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/index.cfm)

Datenbewertung

Die recherchierten Veröffentlichungen und Daten wurden auf ihre Validität und Plausibilität nach den Kriterien von Klimisch et al. (1997) geprüft und klassifiziert. Diese Einteilung, bei der Registrierung von Chemikalien unter REACH fester Bestandteil des Dossiers, klassifiziert die Studien in 4 Kategorien:

1 = „reliable without restrictions“

Studien nach internationalen Richtlinien, bevorzugt unter GLP, mit gut dokumentierten Testdaten und keinen/unwesentlichen Abweichungen von der Richtline.

2 = „reliable with restrictions“

Studien nach internationalen Richtlinien, meist nicht unter GLP, mit gut dokumentierten/ nachvollziehbaren Testparametern. Die Studien stimmen nicht vollständig mit den Testrichtlinien überein, aber die Testdurchführung und das Ergebnis sind wissenschaftlich akzeptabel und plausibel.

3 = “not reliable“

Studien oder Daten, die nach einer nicht akzeptierten Methode durchgeführt wurden, mit Problemen bei der Testdurchführung. Studien/Publikationen mit unzureichender Datendokumentation, die eine Expertenbeurteilung nicht ermöglicht.

4 = “not assignable”

Studien oder Daten, für die keine ausreichenden experimentellen Daten vorgelegt werden und/oder die nur in kurzen Zusammenfassungen oder Sekundärliteratur zitiert werden.

Ableitung von Umweltqualitätsnormen

Die Ableitung der UQN für die zu betrachtenden Matrices (Süßwasser, Salzwasser, Sediment, Biota bzgl. Sekundärvergiftung in der Nahrungskette, Biota bzgl. fischkonsumierender Menschen) erfolgte nach den in dem “Guidance Document No. 27” beschriebenen Regeln.

Je nach Umfang der recherchierten Daten erfolgte die Ableitung der Umweltqualitätsnormen mittels deterministischer Methoden (Sicherheitsfaktoren) oder probabilistischer Methoden (Artempfindlichkeitsverteilung, Species Sensitivity Distribution (SSD)). Studien mit der Klimisch-Klassifikation 1 oder 2 wurden für die UQN Ableitung mittels Bewertungsfaktor verwendet. Unter Einbeziehung von Testergebnissen aus Veröffentlichungen, die mangels Verfügbarkeit der Testrohdaten (typisch bei Veröffentlichungen) nicht als „valide“ im Sinne der Klimisch Codierungen 1 und 2 eingestuft werden konnten, die aber „zusätzliche/unterstützende Informationen“ (Klimisch 4) lieferten, standen teilweise relativ große Datenmengen für UQN Ableitungen mittels SSD zur Verfügung.

Die Ableitung der Umweltqualitätsnormen wurde in Datenblättern gemäß dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) dokumentiert.

Folgende Umweltqualitätsnormen[1] ($\mu g.L^{-1}$) wurden für die ausgewählten Stoffe vorgeschlagen. Zusätzlich sind die Qualitätsnormen für Sediment ($\mu g.kg^{-1}$ dw) und Biota ($\mu g.kg^{-1}$ ww) aus den Datenblättern mit aufgelistet.

Tabelle 2: Vorschläge für UQN für die ausgewählten Stoffe[2]

Nr.	Stoffname	MAC-QS_{fw} [$\mu g.L^{-1}$]	MAC-QS_{sw} [$\mu g.L^{-1}$]	AA-QS_{fw} [$\mu g.L^{-1}$]	AA-QS_{sw} [$\mu g.L^{-1}$]	$QS_{sediment, fw}$ [$\mu g.kg^{-1}$ dw]	$QS_{sediment, sw}$ [$\mu g.kg^{-1}$ dw]	$QS_{biota, sec\ pois}$ [$\mu g.kg^{-1}$ biota ww]	$QS_{biota, hh\ food}$ [$\mu g.kg^{-1}$ biota ww]
1	2,4-D	**1,1**	**0,22**	**0,22**	**0,022**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
2	Arsen	**6,6**	**6,6**	**1,3**	**1,3**	8590 (EqP)	3304 (EqP)	Nicht erforderlich	Kanzerogen*
3	Bezafibrat	**762**	**76**	**2,3**	**0,23**	51290 (EqP)	5129 (EqP)	83333 (106 $\mu g.L^{-1}$)	Nicht erforderlich
4	Carbama-zepin	**1990**	**199**	**0,5**	**0,05**	19,4	3,9	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
5	Carbendazim	**0,7**	**0,14**	**0,15**	**0,015**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	1217 (45 $\mu g.L^{-1}$)
6	Chloressig-säure	**8,1**	**1,62**	**0,58**	**0,058**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
7	Chrom	**3,4**	-	**3,4**	**0,6**	80000	-	Nicht erforderlich	Kanzerogen*
8	Dibutylzinn-Kation	**3,0**	**0,6**	**0,2**	**0,2**	1175 (EqP)	1175 (EqP)	333 (DBTC) (1,9 $\mu g.L^{-1}$)	1522 (11 $\mu g.L^{-1}$)
9	Dimethoat	**0,98**	**0,098**	**0,07**	**0,007**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
10	Dimoxy-strobin	**2,0**	**0,2**	**0,03**	**0,003**	0,49 (EqP)	0,049 (EqP)	Nicht erforderlich	244 (5,1 $\mu g.L^{-1}$)
11	Epichlor-hydrin	**1060**	**106**	**11**	**1,1**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	8,5 (8,5 $\mu g.L^{-1}$)
12	Erythromycin	**2,0**	**0,2**	**0,2**	**0,02**	19,1 (EqP)	1,91 (EqP)	1,5 (0,3 $\mu g.L^{-1}$)	Nicht erforderlich
13	Flufenacet	**0,2**	**0,02**	**0,04**	**0,004**	0,5 (EqP)	0,05 (EqP)	Nicht erforderlich	304 (1,84 $\mu g.L^{-1}$)
14	Flurtamon	**0,99**	**0,099**	**0,23**	**0,023**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
15	Imidacloprid	**0,1**	**0,01**	**0,0024**	**0,00024**	0,012	0,0012	Nicht erforderlich	3652 (1141 $\mu g.L^{-1}$)

[1] Die Umweltqualitätsnormen für die Wasserphase beziehen sich bei organischen Stoffen auf die Gesamtkonzentration und bei Metallverbindungen auf die „gelöste“ Konzentration sofern dies nicht anders angegeben ist.

[2] Die UQN-Vorschläge sind in der Tabelle jeweils fett markiert. Für Monobutylzinn und Roxithromycin werden keine UQN vorgeschlagen.

Nr.	Stoffname	MAC-QS_{fw} [µg.L^{-1}]	MAC-QS_{sw} [µg.L^{-1}]	AA-QS_{fw} [µg.L^{-1}]	AA-QS_{sw} [µg.L^{-1}]	$QS_{sediment, fw}$ [µg.kg^{-1} dw]	$QS_{sediment, sw}$ [µg.kg^{-1} dw]	$QS_{biota, sec pois}$ [µg.kg^{-1} biota ww]	$QS_{biota, hh food}$ [µg.kg^{-1} biota ww]
16	Kupfer	**2,4**	**2,4**	**1,1**	**0,7**	87000	144000 (EqP)	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
17	Metoprolol	**180**	**18**	**43**	**4,3**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
18	Monobutylzinn-Kation [3]	0,0056 /19,3	0,0056 /1,93	0,0006 /0,75	0,00006 /0,075	3,6 (EqP) / 4500 (EqP)	0,36 (EqP) / 450 (EqP)	6622 (52.6 µg.L^{-1})	Nicht erforderlich
19	Monolinuron	**20**	**2**	**0,15**	**0,015**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	182,6 (12,3 µg.L^{-1})
20	Nicosulfuron	**0,085**	**0,0085**	**0,0087**	**0,00087**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
21	Omethoat	**2,1**	**0,21**	**0,0042**	**0,00042**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	18,3 (6,1 µg.L^{-1})
22	Phosphor-säuretri-phenylester	**24**	**2,4**	3,7 **(1,5)**	0,37	1856 (EqP)	186 (EqP)	783 µg.kg^{-1} biota ww **1,5 µg.L^{-1}**	Nicht erforderlich
23	Phoxim	**0,074**	**0,0074**	**0,00074**	**0,000074**	0,017 (EqP)	0,0017 (EqP)	500 (0,31 µg.L^{-1})	228 (0,14 µg.L^{-1})
24	Roxithro-mycin [3]	-	-	0,047	0,0047	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
25	Sulcotrion	**5,1**	**1,0**	**0,1**	**0,01**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	24,3 10,5 µg.L^{-1})
26	Sulfa-methoxazol	**2,7**	**0,27**	**0,6**	**0,06**	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich
27	Tetrabutyl-zinn	**0,34**	**0,17**	0,14 **(0,014)**	**0,014**	710	71	16.7 **(0,014 µg.L)**	Nicht erforderlich
28	Triclosan	**0,16**	**0,016**	**0,02**	**0,002**	2000	100	4167 (0,48 µg.L^{-1})	18300 (2,1 µg.L^{-1})
29	Uran**	**3,4**	**0,34**	**0,44 (0,02)**	**0,042 0,02**	1937 (EqP)	-	7,4 **(0,02 µg.$^{-1}$)**	36.5 (0,07 µg.L^{-1})
30	Zink[4]	**33**	**9,0**	**10,9**	**3,0**	49000	-	Nicht erforderlich	Nicht erforderlich

*Die CMR Eigenschaften sind für die Bewertung der Ökotoxizität nicht relevant und im Rahmen dieser Arbeit nur zum Teil berücksichtigt. Es sei darauf hingewiesen, dass CMR Stoffe eine große Besorgnis hinsichtlich der menschlichen Gesundheit darstellen.

** Laut Leitfaden Nr. 27 (EC, 2011) wurde der Gesamt AA-QS für Süßwasser von 0,02 µg.L-1 mit dem 90. Perzentil- (2,43 µg.L-1) und dem Median Hintergrundwert (0,33 µg.L-1) für Oberflächengewässer der FOREGS Datenbank (2005) verglichen. Da die Hintergrundwerte höher sind als die Gesamt AA-QS, sollte bevorzugt der „Added Risk Approach (ARA)" verwendet werden. Die Extrapolation der Gewässerkonzentration aus der Biotakonzentration ist aufgrund der variablen BCF Werte von Uran mit Unsicherheit behaftet.

[3] **Basierend auf der vorhandenen, unsicheren Datenlage erscheint die Ableitung einer endgültigen verlässlichen Umweltqualitätsnorm zurzeit nicht sinnvoll.**

[4] **QS für Süß-wasser bezieht sich auf bioverfügbares Zn. QS für Salzwasser bezieht sich auf gelöstes Zn.**

Nachfolgend sind die Zusammenfassungen der UQN-Ableitungen der 30 bearbeiteten Substanzen aufgeführt. Der vollständige Abschlussbericht mit den Datenblättern in englischer Sprache mit deutscher Zusammenfassung ist über die Seite
http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24195
der ETOX Datenbank erhältlich. Für die in den nachfolgenden Zusammenfassungen aufgeführten Referenzen wird auf die vollständigen Datenblätter verwiesen. Über die Verknüpfungen in der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Datenblätter auch einzeln verfügbar.

Tabelle 3: Zusammenstellung der Verknüpfungen zu den vollständigen Datenblättern der ausgewählten Stoffe

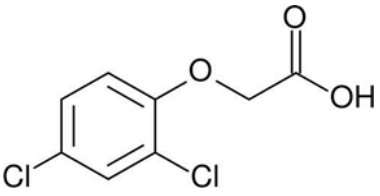
Stoffname	CAS-Nr.	Titel mit Link zur Quelle und Download
2,4-D	94-75-7	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD 2,4 D ACID http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24235
Arsen	7440-38-2	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD ARSEN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24345
Bezafibrat	41859-67-0	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD BEZAFIBRATE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24265
Carbamazepin	298-46-4	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD CARBAMAZEPINE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24221
Carbendazim	10605-21-7	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD CARBENDAZIM http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24234
Chloressigsäure	79-11-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD CHLOROACETIC ACID http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24233
Chrom	7440-47-3	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD CHROMIUM http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24347
Dibutylzinn-Kation	14488-53-0	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD DIBUTYLTIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24260
Dimethoat	60-51-5	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD DIMETHODATE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24232
Dimoxystrobin	149961-52-4	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD DIMOXYSROBIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24231
Epichlorhydrin	106-89-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD EPICHLORHYDRIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24239
Erythromycin	114-07-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD ERYTHROMYCIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24269
Flufenacet	142459-58-3	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD FLUFENACET http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24355
Flurtamone	96525-23-4	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD FLURTAMONE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24238
Imidacloprid	138261-41-3	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD IMIDACLOPRID http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24228
Kupfer	7440-50-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD COPPER http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24356
Metoprolol	37350-58-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD METOPROLOL http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24268
Monobutylzinnkation	78763-54-9	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD MONOBUTYLTIN CATION http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24357
Monolinuron	1746-81-2	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD MONOLINURON http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24230
Nicosulfuron	111991-09-4	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD NICOSULFURON http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24229

Stoffname	CAS-Nr.	Titel mit Link zur Quelle und Download
Omethoat	1113-02-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD OMETHOATE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24227
Phosphorsäuretriphenyl-ester	115-86-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD TRIPHENYLPHOSPHATE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24358
Phoxim	14816-18-3	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD PHOXIM http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24359
Roxythromycin	80214-83-1	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD ROXITHROMYCIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24360
Sulcotrion	99105-77-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD SULCOTRIONE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24222
Sulfamethoxazol	723-46-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD SULFAMETHOXAZOLE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24270
Tetrabutylzinn	1461-25-2	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD TETRABUTYLTIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24362
Triclosan	3380-34-5	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD TRICLOSAN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24267
Uran	7440-61-1	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD URANIUM http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24363
Zink	7440-66-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD ZINC http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24266

Zusammenfassungen der UQN Ableitungen

1 2,4-D Zusammenfassung

1.1 Chemische Identität

Name	**2,4-D**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
IUPAC Name	2,4-D; (2,4-Dichlorphenoxy)essigsäure
Chemikalienklasse	Herbizid aus der Gruppe der synthetischen Auxine
CAS Nummer	94-75-7
EU Nummer	202-361-1
Summenformel	$C_8H_6Cl_2O_3$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	221,0

1.2 Verhalten in der Umwelt

2,4-D wird als Herbizid zur selektiven Bekämpfung von breitblättrigen Unkräutern eingesetzt. 2,4-D-Säure wird für Winter-und Sommergetreide, Gründüngungspflanzen, Grassamen, Brachland und an der Grenze zu Ackerland und Weiden (EC, 2001) verwendet. Die Hauptfreisetzung von 2,4-D als Herbizid ist in Böden zu erwarten. Ein Eintrag in Oberflächengewässer erfolgt durch das Aufbringen auf landwirtschaftliche Flächen oder im Run-off von diesen Flächen. Nach 100 Tagen waren 36 % des 2,4-D mineralisiert. In aeroben Böden zeigte sich eine Halbwertszeit (DT_{50}) zwischen 2 und 59 d bei 20°C unter Laborbedingungen. In Feldstudien lag der DT_{50}-Werte zwischen 4,6 und 17,2 d (EC, 2001).

Aufgrund seines geringen Adsorptionspotentials (K_{oc} 5 - 212 L.kg^{-1}) kann es zu einer Auswaschung aus den Böden kommen, wenn die Substanz in Gebieten mit empfindlichen Böden und/oder Klimabedingungen angewendet wird (EC, 2001). Hierbei hat sich gezeigt, dass die Adsorption von 2,4-D in sauren Böden größer ist als in Böden mit neutralen oder alkalischen pH-Werten. Das geringe Adsorptionspotential deutet letztlich daraufhin, dass 2,4-D möglicherweise Oberflächengewässer und Grundwasser erreicht. Löst sich 2,4-D in Wasser, so adsorbiert es aufgrund seiner niedrigen K_{oc} wahrscheinlich nicht an Schwebstoffen und Sedimenten. Die DT_{50} für wässrige Photolyse unter Laborbedingungen bei 25 °C liegt bei 13 d. In einem Wasser/Sediment-System wird 2,4-D in Wasser oder Sediment mit einer DT_{50} von 29 d abgebaut. Es ist somit keine Persistenz von 2,4-D in der Umwelt zu erwarten. Eine bedeutende Bioakkumulation von 2,4-D im Nahrungsnetz ist ebenso nicht zu erwarten, auch wenn der einzig vorhandene BCF-Wert nicht unter Standardbedingungen erstellt wurde. Dennoch deuten der niedrige K_{ow} im Bereich zwischen 0,18 und -1,01 bei pH-Werten zwischen 5 und 9 auf ein geringes Bioakkumulationspotential.

1.3 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen in Binnenoberflächengewässern wurde nach der Wasserrahmenrichtlinie, Anhang 5 (WFD 2000/60/EC) die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,2 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Myriophyllum spicatum* / 14 d, sedimentfrei EC_{50} : 11 µg.L^{-1}	10	1,1 µg.L^{-1}
MAC-$Q_{saltwater, eco}$		50	0,22 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Myriophyllum spicatum* / 14 d, sedimentfrei NOEC : 2 µg.L^{-1}	10	0,2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,02 µg.L^{-1}
$QS_{sediment}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

1.4 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

1.4.1 Binnen-/Oberflächengewässer

Daten zu der akuten Wirkung von 2,4-D zeigen, dass die niedrigste EC_{50} von 11 µg.L^{-1} in einem Versuch mit der Wasserpflanze *Myriophyllum spicatum* in einem sedimentfreien, axenischen System gefunden wurde. Der sensitivste Endpunkt war hierbei das Wurzelwachstum. Die EC_{50} ist der geometrische Mittelwert aus sechs Werten verschiedener Studien im Rahmen eines Ring-Tests. Der Wert von 11 µg.L^{-1} wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ genutzt. Zur Ableitung wurde ein Bewertungsfaktor von 10 gewählt, da die spezifische Wirkweise der Substanz bekannt ist und ein repräsentativer Datensatz an Arten von drei verschiedenen taxonomischen Gruppen (Fische, Daphnien und Algen), die drei trophische Ebenen abdecken, zur Verfügung stand. Dies führt zu einer MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 1,1 µg.L^{-1}.

1.4.2 Meeresumwelt

Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ lagen mindestens ein L(E)C_{50} von drei trophischen Ebenen des Basisdatensatzes (Fisch, Invertebraten und Algen) und ein L(E)C_{50} für eine zusätzliche spezifische taxonomische Gruppe (Austern) vor. Darüber hinaus ist der spezifische Wirkmechanismus von 2,4-D bekannt und es ist ein Datensatz für die empfindlichste taxonomische Gruppe (*Myriophyllum spicatum*) vorhanden. Gemäß TGD für UQN (EC, 2011) kann ein Bewertungsfaktor von 50 auf den niedrigsten L(E)C_{50}-Wert zur Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewandt werden. Der L(E)C_{50} lag bei 0,22 µg.L^{-1}.

1.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

1.5.1 Binnen-/Oberflächengewässer

Makrophyten stellen die sensitivste taxonomische Gruppe in Bezug auf die chronische Exposition gegenüber 2,4-D dar. Die Wurzellänge war der empfindlichste Endpunkt. Die niedrigsten NOEC von 2 µg.L^{-1} für die Wurzellänge von *Myriophyllum sibiricum* stammt aus einer chronischen Studie über 14 Tage. Dieser Wert wird durch die NOEC-Werte für die Wurzellänge von *M. spicatum* und *M. aquaticum*, die bei jeweils 4,7 µg.L^{-1} (Ratte und Ratte, 2011) und 7 µg.L^{-1} (Ebke et al., 2013) lagen, belegt.

Die 14 d NOEC von 2 µg.L^{-1} für die Wurzellänge von *Myriophyllum sibiricum* wurde für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ eingesetzt. Ein Bewertungsfaktor von 10 wurde gewählt, da langfristige Ergebnisse (NOEC) für Organismen von drei taxonomischen Gruppen (Fisch, Daphnien und Algen), die drei trophische Ebenen darstellen, zur Verfügung standen. Dies führt zu einer AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,2 µg.L^{-1}.

1.5.2 Meeresumwelt

Langzeitstudien mit Salzwasserorganismen stand für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ nicht zur Verfügung. Es wurde daher für die Ableitung der Datensatz der Akutstudien genutzt. Die niedrigste L(E)C_{50} lag bei 0,22 µg.L^{-1}. Ein Bewertungsfaktor von 100 wurde für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet. Es ergibt sich hieraus eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,02 µg.L^{-1}.

1.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

2,4-D hat nur ein geringes Potential an Schwebstoffe und/oder Sediment zu adsorbieren und hat nur ein geringes Akkumulationspotential. Aufgrund seiner geringen Persistenz und des geringen Bioakkumulationspotentials ergibt sich ein nur geringes Risiko für benthische Organismen. Es wurde keine Bewertung für Sedimentorganismen durchgeführt und somit kein QSSediment abgeleitet.

1.7 Ableitung der Biota Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

In Anbetracht des niedrigen Bioakkumulationspotentials und der geringen Toxizität auf Säugetiere und Vögel wurde keine Bewertung für Biota durchgeführt. Es wurde keine $QS_{biota, secpois}$ abgeleitet.

1.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Für 2,4-D wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist.

1.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) EC Richtlinie 1107/2009	Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 2 – 59 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser/Sediment System) = 29 d <u>Bioakkumulation</u> BCF = 10 (Schwellenwert > 2000) Basierend auf dem log P_{ow} Wert (log P_{ow} of 0,18, -0,83, -1,01 jeweils bei pH 5, 7, 9) besitzt 2,4-D kein Akkumulationspotential (EC, 2001) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifischen Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 $\mu g.L^{-1}$
Stoffe mit besonderer Besorgnis (SVHC) (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	O
Endokrine Wirkung	Potential für endokrine Aktivität in Fisch bei hohen Konzentrationen (nicht umweltrelevant). Derzeit ist nicht klar, ob 2,4-D eine endokrine Wirkung darstellt.

1.10 Exisitierende Qualitätsstandards für 2,4-D

Trinkwasser-Standards für 2,4-D gibt es von der Bundesanstalt für Risikobewertung (BfR, 2013) und der Europäischen Union (EU-Richtlinie 98/83/EG; EU, 1998). Nach Angaben der BfR (2013) liegt der Trinkwasser Leitwert bei 175 $\mu g.L^{-1}$ für 2,4-D, wobei der Trinkwasser Maßnahme Wert bei 10 $\mu g.L^{-1}$ liegt.
Nach der EU-Richtlinie 98/83/EG ergibt sich ein Trinkwassergrenzwert von 0,1 $\mu g.L^{-1}$.

AA-EQS$_{freshwater, eco}$	0,2 µg.L^{-1}	Oekotoxzentrum, 2011
MAC-EQS$_{freshwater, eco}$	1,3 µg.L^{-1}	Oekotoxzentrum, 2011
AA-EQS$_{freshwater, eco}$	0,3 µg.L^{-1}	Crane et al., 2007
MAC-EQS$_{freshwater, eco}$	1,3 µg.L^{-1}	Crane et al., 2007
Trinkwassergrenzwert	0,1 µg.L^{-1} (bevorzugter regulativer Standard)	Drinking water Directive 98/83/EC EU, 1998
LW$_{TW}$ Trinkwasser Leitwert (guide value for drinking water)	175 µg.L^{-1}	BfR, 2013
MW$_{TW}$ (UBA) Trinkwasser Maßnahmewert (action threshold for drinking water)	10,0 µg.L^{-1}	
ADI	50 µg.kg^{-1} bw/day	BfR, 2013
AOEL	150 µg.kg^{-1} bw/d, AOEL systemisch	EC, 2001

2 Arsen Zusammenfassung

2.1 Chemische Identität

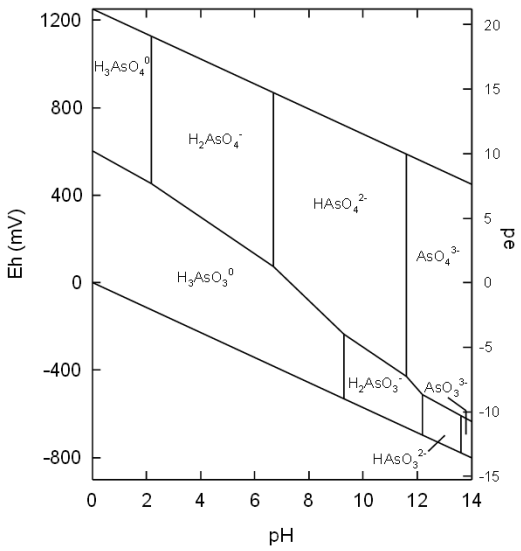
Name	**Arsen**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Arsen
CAS Name	Arsen
Chemikalienklasse	Halbmetall
CAS Nummer	7440-38-2
EC Nummer	-
Summenformel	As
Molare Masse ($g.mol^{-1}$)	74,91

Das Halbmetall Arsen ist ein natürlich vorkommendes Element und kommt in geringen Konzentrationen in praktisch allen Böden vor. Arsenverbindungen sind in verschiedenen Konzentrationen somit in allen Umweltmedien vorhanden. Anorganische Arsenverbindungen wie Arsentrioxid - As(III) und Arsenpentoxid – As(V) stammen sowohl aus geogenen Quellen als auch aus industriellen Emissionen und sind im Hinblick auf ihre chronische Toxizität und kanzerogene Wirkung relevant.

2.2 Verhalten in der Umwelt

Die häufigsten natürlich vorkommenden As-Spezies in Gewässern sind Arsenit (As(III)) und Arsenat (As(V)). Die Mobilität dieser Spezies wird durch den pH-Wert, die Redoxspannung, die Gegenwart von Fe(III)-, Al(III)-, Mn(III/IV)-Oxiden und -Hydroxiden sowie Huminstoffen und Tonmineralien stark beeinflusst (Bissen und Frimmel, 2003). In aeroben Gewässern liegt Arsen in der Oxidationsstufe 5 vor (As(V)). Unter stark sauren Bedingungen (pH < 2) kommt As als H_3AsO_4 vor, im pH-Wert Bereich zwischen 2 und 11 dissoziiert die Arsensäure zu $H_2AsO_4^-$ and $HAsO_4^{2-}$. Niedriges Redoxpotential führt zur Oxidationsstufe 3 (As(III)), wobei wiederum je nach pH die undissoziierte Säure oder die Hydrogenarsenite vorliegen (Bissen and Frimmel, 2003). Die Zusammenhänge sind in Abbildung 1 veranschaulicht.

Abbildung 1: Arsen Speziation (Arsenit und Arsenat) in Abhängigkeit des pH Wertes (Smedley and Kinniburgh (WHO, 2001))



2.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Daten zur Ableitung der Umweltqualitätsnormen wurden dem Bericht von Lepper et al. (2007) entnommen und durch Literaturrecherchen in öffentlich zugänglichen Datenbanken ergänzt.

Die Bewertung baut auch auf Informationen zu Arsen auf, die durch die internationale Kommission zum Schutz des Rheins veröffentlicht wurden (IKSR, Bericht 164).

Weiterhin lagen Berichte über die Gefährdung durch Arsen vom U.S. Fish and Wildlife Service (Eisler, 1988) und der U.S. Environmental Protection Agency von 1984 (USEPA, 1984) vor.

Da Arsen je nach Umweltbedingungen in verschiedenen Oxidationsstufen und Formen vorliegen kann, wurden Daten zu untenstehenden Verbindungen recherchiert (CAS Nummer Eingabe bei ECOTOX Datenbank). Die Ableitung der UQN erfolgte auf der vereinten Datenbasis von As(III) und As(V).

CAS Number	Formel	Chemischer Name
1303-28-2	As_2O_5	Arsenpentoxid
1327-53-3	As_2O_3	Arsentrioxid
7440-38-2	As	Arsen
7631-89-2	AsH_2NaO_4	Natriumdihydrogenarsenat
7778-39-4	AsH_3O_4	Arsensäure
7778-43-0	$AsHNa_2O_4$	Dinatriumhydrogenarsenat
7784-46-5	$AsNaO_2$	Natriumarsenit
13464-38-5	$AsNa_3O_4$	Trinatriumarsenat
15502-74-6	$AsO_3^{(3-)}$	Arsenit
7784-34-1	$AsCl_3$	Arsentrichlorid

CAS Number	Formel	Chemischer Name
7778-44-1	$Ca_3As_2O_4$	Calciumarsenat
10048-95-0	$AsHNa_2O_4 \times 7\ H_2O$	Dinatriumhydrogenarsenatheptahydrat
10103-60-3	AsH_2NaO4	Natriumdihydrogenarsenat
15120-17-9	Na_3AsO_4	Natriumarsenat

Zum Schutz aquatischer Organismen in Binnenoberflächengewässern wurde nach der Wasserrahmenrichtlinie, Anhang 5 (WFD 2000/60/EC) die niedrigste der Qualitätsnormen ($AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ 1,3 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung		Bewertungs-faktor	Vorläufige QN*
$MAC_{freshwater,\ eco}$	SSD $HC_{5\ fw\ and\ sw\ data}$	66,6 µg.L-1	10	6,6 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater,\ eco}$			10	6,6 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$	SSD $HC_{5\ fw\ and\ sw\ data}$	6,6 µg.L^{-1}	5	1,3 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater,\ eco}$			5	1,3 µg.L^{-1}
$QS_{sediment,\ freshwater,\ EqP}$	$AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$	1,3 µg.L^{-1}	EqP[1]	8590 - 263000 µg.kg$^{-1}_{dw}$ 3304 - 101150µg.kg$^{-1}_{dw}$
$QS_{sediment,\ saltwater,\ EqP}$				
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	---		---	Nicht erforderlich
$QS_{biota,\ hh\ food}$	Da karzinogener Stoff, keine UQN Ableitung		---	---

[1] es wurden berechnete $Kp_{sediment\text{-}water}$ (6607 L.kg^{-1}) und $Kp_{Schwebstoffe\text{-}Wasser}$ (10000 L.kg^{-1}) Werte (Lepper et al., 2007) und ein gemessener $Kd_{natural\ sediment\text{-}water}$ (450 L.kg^{-1}) (Mamindy-Pajany et al. 2013) verwendet.

2.4 $AA\text{-}QS_{water}$ Umweltqualitätsnormen

2.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Bewertung der Langzeiteffekte in Süß- und Salzwasser liegen neben dem Grunddatensatz auch Ergebnisse für zusätzliche spezifische taxonomische Gruppen vor (Bakterien, Makrophyten, Mollusken und Amphibien). Das niedrigste Langzeittestergebnis ist die LOEC von 5 µg.L^{-1}, die mit As(V) und der Goldalge *Stichogloea doederleinii* erhoben wurde. Das Testergebnis wurde einem

Übersichtsartikel über die Anwendbarkeit der verschiedenen internationalen Algen-Testrichtlinien entnommen, verfasst von Hörnström (1990), einem Mitarbeiter des National Environmental Protection Board, Schweden. Wenn auch die Validität des Ergebnisses nicht überprüft werden kann, so wird davon ausgegangen, dass der Test nach den entsprechenden Richtlinien durchgeführt wurde und deren Validitätskriterien erfüllt wurden. Die LOEC wird im Rahmen der UQN Ableitung einer EC_{10} gleichgesetzt, vergleichbar mit NOEC/EC_{10} Werte der gleichen Größenordnung (< 10 µg.L^{-1}) und vergleichbar mit LOEC Werten von 10 und 13 µg.L^{-1}, die auch für marine Kieselalgen und Seeigelembryos gefunden wurden. Diese Daten bestätigen die hohe Toxizität von Arsen gegenüber einigen Spezies.

Nach dem Sicherheitsfaktoren-Konzept würde sich unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 auf die niedrigste NOEC nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,5 µg As.L^{-1} ergeben.

Da unter Einbeziehung von Testergebnissen aus Veröffentlichungen, die mangels Verfügbarkeit der Testrohdaten (typisch bei Veröffentlichungen) nicht als „valide“ im Sinne der Klimisch Codierungen 1 und 2 eingestuft wurden, aber als „zusätzliche/unterstützende Informationen“ (Klimisch 4) gewertet werden konnten, stand eine relativ große Datenbasis zur Verfügung. Die vereinte Datenbasis aus Süßwasser- und Salzwasser-Organismen (keine unterschiedliche Sensitivität nach EC, 2011) enthielt 43 NOEC/EC_{10} Werte aus acht taxonomischen Gruppen.

Mit diesen Daten wurde eine Artenempfindlichkeitsverteilung (SSD) zur Ableitung der Umweltqualitätsnorm durchgeführt. Der HC_5 Wert der vereinten Datenbasis aus Süßwasser- und Salzwasser-Organismen betrug 6,62 µg As.L^{-1}.

Unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 5 nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ergibt sich ein AA-QSfreshwater, eco von 1,3 µg As.L^{-1}, der als Qualitätsstandard vorgeschlagen wird.

Dieser Wert ist ungefähr 2-fach höher als der mediane Messwert in Oberflächengewässern nach FOREGS (2005).

2.4.2 Meeresumwelt

Zusätzlich zu den taxonomischen Gruppen des Süßwassers sind für drei weitere typisch marine Gruppen Kurzzeitergebnisse verfügbar (Stachelhäuter, Muschel, Makroalge). Nach dem Sicherheitsfaktoren Konzept würde sich unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 auf den niedrigsten NOEC (5 µg.L^{-1}) der vereinten Daten nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,5 µg As.L^{-1} ergeben.

Der bevorzugte SSD-Ansatz unter Verwendung des kombinierten Süß- und Salzwasser-Datensatzes resultiert unter Verwendung des Bewertungsfaktors 5 auf den HC_5 Wert von 6,62 µg As.L^{-1} in der gleichen Konzentration für den Qualitätsstandard wie für die Binnenoberflächengewässer: AA-QS_{marin} von 1,3 µg As.L^{-1} und wird als Qualitätsstandard vorgeschlagen.

Da Langzeitdaten für mindestens zwei typische marine taxonomische Gruppen vorliegen, ist ein erhöhter Bewertungsfaktor zur Berücksichtigung der Unsicherheit bei der Extrapolation auf das marine Ökosystem nicht erforderlich.

2.5 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

2.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für eine Bewertung der akuten Wirkung auf pelagische Organismen liegen für mindestens drei Trophieebenen Kurzzeit-Toxizitätsdaten vor (Basisdatensatz). Zusätzlich stehen Daten zu Bakterien, Protozoen, Makrophyten, Insekten und Amphibien zur Verfügung.

Der niedrigste akute Wert ist eine E_rC_{50} von 14,1 µg.L^{-1} für die Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii*, die mit As(V) in Phosphat-limitiertem Medium erhoben wurde (Wang et al., 2013).

Nach dem Sicherheitsfaktoren-Konzept würde sich unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein MAC-QS von 1,41 µg As.L^{-1} ergeben.

Unter Einbeziehung von Testergebnissen, die mangels Verfügbarkeit der Testrohdaten (typisch bei Veröffentlichungen) nicht als „valide“ im Sinne der Klimisch Codierungen 1 und 2 klassifiziert wurden, aber als „zusätzliche/unterstützende Informationen“ (Klimisch 4) gewertet wurden, ergab sich eine relativ große Datenbasis. Die vereinte Datenbasis aus Süßwasser- und Salzwasser-Organismen (keine unterschiedliche Sensitivität bei den empfindlichsten Organismengruppen Algen und Crustacea, nach EC, 2011) enthielt 69 NOEC/EC_{10} Werte aus elf taxonomischen Gruppen.

Mit diesen Daten wurde eine Artenempfindlichkeitsverteilung (SSD) zur Ableitung der Umweltqualitätsnorm durchgeführt. Der HC_5 Wert der vereinten Datenbasis aus Süßwasser- und Salzwasser-Organismen betrug 66,6 µg As.L^{-1}.

Unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ergibt sich ein MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 6,6 µg As.L^{-1}, der als Qualitätsstandard vorgeschlagen wird.

Dieser Wert ist 2,7-fach höher als der 90-perzentil Messwert in Oberflächengewässern nach FOREGS (2005).

2.5.2 Meeresumwelt

Zusätzlich zu den taxonomischen Gruppen des Süßwassers sind für zwei weitere typisch marine Gruppen Kurzzeitergebnisse verfügbar (Echinodermen, Polychaeten). Die niedrigste recherchierte EC_{50} von 3 µg.L^{-1} wird für die Nutzung im Sicherheitsfaktorenkonzept als nicht valide erachtet, da nur eine Kurzfassung verfügbar ist. Der Konzentrationsbereich des nächsthöheren verlässlichen LC_{50} Wertes von 11 µg.L^{-1} aus einem Test mit dem Copepoden *Strongylocentrotus purpuratus* liegt in Bereich der EC_{50} Werte von *Skeletonema costatum* (Geometrischer Mittelwert aus zwei Werten = 15 µg.L^{-1}) und von der Seegurke *Strongylocentrotus purpuratus* und wird für die Ableitung der UQN verwendet.

Nach dem Sicherheitsfaktoren-Konzept würde sich unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 auf die niedrigste valide E/LC_{50} von 11 µg As.L^{-1} nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein MAC-$QS_{\ saltwater,\ eco}$ von 1,1 µg As.L^{-1} ergeben.

Da Kurzzeitdaten für mindestens zwei typische marine taxonomische Gruppen vorliegen, ist ein erhöhter Bewertungsfaktor zur Berücksichtigung der Unsicherheit bei der Extrapolation auf das marine Ökosystem nicht erforderlich.

Der bevorzugte SSD-Ansatz unter Verwendung aller kombinierten Süß- und Salzwasser-Daten resultiert unter Verwendung des Bewertungsfaktors 10 auf den HC_5 Wert von 66,6 µg As.L^{-1}. in der gleichen Konzentration für den Qualitätsstandard wie für die Binnenoberflächengewässer: MAC-QS_{marin} von 6,6 µg As.L^{-1} und wird als Qualitätsstandard vorgeschlagen.

2.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien zur Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind nach Lepper et al. (2007) erfüllt (estimated log $K_{sediment-water}$ > 3). Es lagen nur wenige Sedimenttestergebnisse vor. Nur in einer Studie wurde die Wirkung von Arsen auf Sedimentorganismen untersucht (Liber et al., 2011). Hierbei ergaben sich LC50 Werte aus 10 Tage Tests mit 7 -14 d alten *Hyalella azteca* und 8 d alten *Chironomus dilutus*, die aufgestocktem Sediment ausgesetzt waren. Da die Testdurchführung nicht denen der allgemein anerkannten Richtlinien entsprach (Tiere bei Teststart zu alt, und die Testdauer von 10 d zu kurz für einen chronischen Test) können die Tests als ergänzende Informationen zur akuten Toxizität gewertet werden.

Für *H. azteca* betrug die LC_{50} 532 000 µg As(III).kg^{-1} Sediment TG und für *C. dilutus* 642 000 µg As(III).kg^{-1} Sediment TG. Bezogen auf die Porenwasserkonzentration waren die entsprechenden Werte 27750 und 45290 µg.L^{-1} Porenwasser.

Für *H. azteca* betrug die NOEC für Überleben und Wachstum 462 000 µg As(III).kg^{-1} Sediment TG Für *C. dilutus* betrugen die NOEC Werte für Überleben 39000 und für Wachstum < 39000 µg As(III).kg^{-1} Sediment TG. Bei diesen NOEC Konzentrationen lagen die gemessenen Arsenkonzentrationen im Porenwasser bei 16430 bzw. 420 µg.L^{-1}.

Die $QS_{sedimentEqP}$ wurde anhand der Gleichgewichtsverteilung nach dem Leitfaden (EC, 2011) aus der AA-QSfreshwater von 1,3 µg.L^{-1} und den Kp Werten für Sediment-Wasser (6607 L.kg^{-1}) und Schwebstoff-Wasser von 10000 L.kg^{-1} abgeschätzt. Die berechneten Sedimentkonzentrationen für die $QS_{sedimentEqP}$, dw lagen zwischen 8590 und 13000 µg As.kg^{-1} Sediment TG bzw. für die $QS_{sedimentEqP}$, ww zwischen 3304 und 5000 µg As.kg^{-1} Sediment FG.

Unter Verwendung des höchsten gemessenen Kd Wertes (450 L.kg^{-1}) von Mamindy-Pajany et al. (2013), der mit natürlichem Sediment bestimmt wurde, ergibt sich eine $QS_{sediment, EqP, dw}$ von 263000 µg As.kg^{-1} Sediment TG (101154 µg As.kg^{-1} Sediment FG).

2.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Nach Lepper et al. (2007) liegen keine Hinweise auf eine signifikante Biomagnifikation in der aquatischen Nahrungskette vor. Es wird kein signifikantes Risiko für Räuber, z.B. Säugetiere und Vögel, durch sekundäre Vergiftung erwartet.

2.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Nach EFSA (2014) lässt sich der Kenntnisstand wie folgt zusammenfassen:

Anorganische Arsenverbindungen sind giftiger als organische Arsenverbindungen. Obwohl beide Formen des anorganischen As potenziell schädlich für die menschliche Gesundheit sind, wirkt As(III) giftiger als As (V) (Hughes et al., 2011). Die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC) klassifizierte Arsen und anorganische As-Verbindungen als "krebserregend für den Menschen" (Gruppe 1) auf der Grundlage ausreichender Hinweise auf Kanzerogenität beim Menschen (IARC, 1973, 1980). Im Jahr 2010 zog der Gemeinsame FAO / WHO-Sachverständigenausschuss für Lebensmittelzusatzstoffe (JECFA) die vorläufige duldbare wöchentliche Aufnahme (PTWI) von 15 µg.kg^{-1} Körpergewicht für anorganisches Arsen zurück. Basierend auf epidemiologischen Studien identifizierte JECFA 3,0 µg.kg^{-1} Körpergewicht pro Tag als die untere Vertrauensgrenze der Benchmark-Dosis für eine 0,5 % erhöhte Inzidenz von Lungenkrebs ($BMDL_{0,5}$) (bzw. 2-7

µg.kg^{-1} Körpergewicht pro Tag basierend auf dem Bereich der geschätzten Gesamtnahrungs-Exposition) (WHO, 2011b).

Zuvor hatte die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) im Oktober 2009 eine Stellungnahme zu Arsen in Lebensmitteln veröffentlicht und darin den von dem JECFA-Gremium der WHO/FAO aufgestellten PTWI Wert (vorläufige duldbare wöchentliche Aufnahme) von 15 µg.kg^{-1} Körpergewicht für anorganisches Arsen als nicht mehr angemessen beurteilt. Das Gremium legte ein BMDL 0,1 zwischen 0,3 und 8 µg.kg^{-1} Körpergewicht pro Tag für ein erhöhtes Risiko für Krebserkrankungen der Lunge, der Haut und Blase, sowie Hautläsionen (EFSA CONTAM-Panel, 2009) fest. Derzeit gibt es keine Höchstgehalte (MLs) für Arsen in Lebensmitteln auf EU-Ebene. In einigen Mitgliedstaaten sind in der nationalen Gesetzgebung MLs festgelegt worden (EFSA; 2014) . In der Trinkwasserverordnung (Richtlinie 98/83/EG) ist ein parametrischer Wert von 10 µg.L^{-1} ohne Unterscheidung der Arsen-Formen festgelegt. Bei natürlichen Mineralwässern (Richtlinie 2003/40/EG der Kommission) beträgt der maximal zulässige Wert ebenfalls 10 µg.L^{-1}, bezogen auf Gesamtarsen (EFSA, 2014).

2.9 Existierende Qualitätsstandards für Arsen

In Deutschland dürfen nach der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung (Min/TafelWV, 2006) diese Wässer für Säuglingsernährung nur gewerbsmäßig in den Verkehr gebracht werden, wenn der Gesamtarsengehalt von 5 µg.L^{-1} nicht überschritten wird.

Weitere verfügbare Qualitätsanforderungen können u.a. im Informationssystem ETOX (http://webetox.uba.de/webETOX) recherchiert werden.

JD-UQN Binnengewässer[1]	Hintergrundwert + 0,5 µg.L^{-1}	IKSR, Bericht 164, 2009
JD-UQN Salzwasser[1]	Hintergrundwert + 0,6 µg.L^{-1}	IKSR, Bericht 164, 2009
ZHK-UQN Binnengewässer[2]	Hintergrundwert + 8 µg.L^{-1}	IKSR, Bericht 164, 2009
ZHK-UQN Salzwasser[2]	Hintergrundwert + 1,1 µg.L^{-1}	IKSR, Bericht 164, 2009
Qualitätsziel Süßwasserr	24 µg.L^{-1}	Österreich, IKSR, Bericht 164, 2009
Qualitätsziel Süßwasserr	32 µg.L^{-1}	Niederlande, IKSR, Bericht 164, 2009
AA-QS Süßwasserr	50 µg.L^{-1}	UK TAG Final, 2008
AA-QS Salzwasserr	25 µg.L^{-1}	UK TAG Final, 2008
Qualitätszielsediment	55 mg.L^{-1}	Niederlande, IKSR, Bericht 164, 2009
Zielvorgabesediment	40 mg.kg^{-1} Sediment	IKSR, Bericht 164, 2009
UQNSediment/Schwebstoff	40 µg.kg^{-1} Schwebstoff/Sediment	Deutschlang OGewV
Mineral- und Tafelwasser für Säuglingsernährung	5 µg.L^{-1}	Min/TafelWV, 2006

[1]JD = Jahresdurchschnitt – höchstzulässige Konzentration (gleichwertig dem AA-QS)
[2] ZHK = Maximale Konzentration Durchschnitt – höchstzulässige Konzentration (gleichwertig dem MAC-QS)

2.10 Umweltkonzentrationen

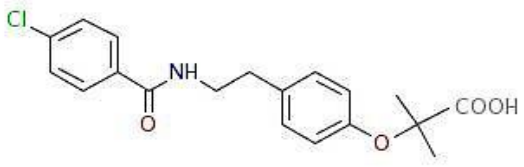
Statistische Daten für Arsen aus dem geochemischen Atlas für Europa (FOREGS, 2005).

Media	Para-meter	Einheit	An-zahl	Mini-mum	Median	Mittel-wert	Std. Abw.	90er Perzentil	Maxi-mum
Oberflächengewässer	As	µg/L	807	<0,01	**0,63**	1,24	2,25	**2,45**	27,3
Flusssediment	As	mg/kg	852	<1,0	6,00	10,1	15,6	22,0	241
Flusssediment	As (AR)	mg/kg	845	<5,0	6,00	9,50	14,8	19,0	231

AR=aqua regia digestion, Std. Abw. = Standard Abweichung

3 Bezafibrat Zusammenfassung

3.1 Chemische Identität

Name	**Bezafibrat**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2-(4-{2-[(4-chlorbenzoyl)amino]ethyl}phenoxy)-2-methyl-propionsäure
CAS Name	Bezafibrat
Stoffgruppe	Phenoxyacetat
CAS Nummer	41859-67-0
EC Nummer	255-567-9
Summenformel	$C_{19}H_{20}Cl_1N_1O_4$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	361,8

Bei dem Wirkstoff Bezafibrat handelt es sich um ein Clofibrat-Analogum, das als Lipidsenker bei Störungen des Fettstoffwechsels eingesetzt wird (Roche online Lexikon Medizin).

3.2 Verhalten in der Umwelt

Es waren keine Daten über den Verbleib der Substanz in der Umwelt verfügbar.

Bezafibrat ist mit 1,55 x 10^{-3} g.L^{-1} schwer wasserlöslich. Aufgrund des ermittelten K_{oc} von 205 wird keine Bindung an Sediment und Schwebpartikel erwartet. Bezafibrat ist nicht leicht bioabbaubar. Ein Abbau von 12 % in 28 Tagen wurde in der Bioabbaubarkeitsstudie „Manometric Respirometry Test" nach OECD No. 301 F festgestellt (Roche, 2004).

Aufgrund der berechneten K_{oc} Werte von 205 und 414 L.kg^{-1} wird Bezafibrat als mobil im Boden angesehen.

Eine Verflüchtigung von Bezafibrat ist wegen der niedrigen Henry's Law Konstante (3,8 x 10^{-11} Pa.m^3.mol^{-1}) nicht zu erwarten.

Der BCF von 783 und der log K_{ow} zwischen 3,97 und 4,25 lassen auf eine mögliche Anreicherung in der Narrungskette schließen.

3.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL (2000/60/EC), Anhang 5 (WFD, 2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 2,3 µg.L^{-1}) als „Gesamt UQN“ vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie zur QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Anabaena sp.* / 24 h EC_{50} : 7620 µg.L^{-1}	10	762 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwaterwater, eco}$		100	76 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d / Reproduktion NOEC : 23 µg.L^{-1}	10	2,3 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwaterwater, eco}$		100	0,23 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	QS_{fw} = 2.3 µg.L^{-1}	EqP	19727 µg.kg^{-1}_{ww} 51290 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	QS_{sw} = 0,23 µg.L^{-1}	EqP	1973 µg.kg^{-1}_{ww} 5129 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec pois}$	Affen / 12 Monates / oral NOAEL : ~ 125 mg.kg^{-1}.d^{-1}	30	106 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

3.4 MAC-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

3.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Kurzzeitergebnisse waren für verschiedene Arten der drei Trophiestufen (Fisch, wirbellose Tiere und Algen) verfügbar. Blaualgen reagierten am empfindlichsten in akuten Tests mit Bezafibrat. Das niedrigste Kurzzeitergebnis, die 24 h EC_{50} von 7620 µg.L^{-1} für *Anabaena* sp., wurde für die Ableitung der Qualitätsnorn $MAC_{freshwater, eco}$ verwendet. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde als angemessen angesehen, da der Datensatz für Kurzzeit-Toxizität vollständig, der empfindlichste Organismus darin enthalten und der spezifische Wirkmechanismus der Substanz bekannt war. Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 762 µg.L^{-1}.

3.4.2 Meeresumwelt

Für die Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen wurden die Kurzzeit-Testergebnisse der Studien mit Süßwasserorganismen herangezogen, da keine Daten für marine taxonomische Gruppen vorlagen. Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurde der Bewertungsfaktor 100 angewandt. Hieraus ergibt sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 76,2 µg.L^{-1}.

3.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

3.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Zu Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ lag ein vollständiger Grunddatensatz zur chronischen Wirkung von Bezafibrat vor. Langzeitergebnisse waren für Arten der drei Trophie Ebenen (Fisch, wirbellose Tiere und Algen) verfügbar. Zusätzlich, lagen die Daten für spezifische taxonomische Gruppen (Rotifera, Cnidaria) vor. Als empfindlichste Gruppe wurden Krebstiere (*Ceriodaphnia dubia*) identifiziert.

Die niedrgste NOEC stellt die 7 d NOEC von 23 $\mu g.L^{-1}$ für *Ceriodaphnia dubia* dar, die für den Endpunkt Reproduktion ermittelt wurde. Diese NOEC wurde für die AA-QS Ableitung herangezogen.

Da Langzeitergebnisse für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) vorlagen, wurde der Bewertungsfaktor 10 für die Ableitung der Qualitätsnorm angewandt. Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 2,3 $\mu g.L^{-1}$

3.5.2 Meeresumwelt

Es liegen Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen präsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 23 $\mu g.L^{-1}$ für *Ceriodaphnia dubia* angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,23 $\mu g.L^{-1}$.

3.6 Ableitung von QSsediment zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt. Die log K_{ow} Werte (3,97 – 4,25) liegen über dem Schwellenwert von log K_{ow} 3.

Für Sedimentorganismen lagen keine Testergebnisse aus akuten oder chronischen Studien vor. Zur Ermittlung der Sediment-Qualitätsnormen aus den Wasserkonzentrationen wurde der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning) gewählt. Gemäß dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) wurde auf Basis des AA-$QS_{fw, eco}$ von 2,3 $\mu g.L^{-1}$ und des K_{oc} Wertes von 414 $L.kg^{-1}$ (worst case) ein $QS_{sediment, EqP}$ von 19727 $\mu g.kg^{-1}$ (FG) (entsprechend 51290 $\mu g.kg^{-1}$ (TG)) für Sedimente der Binnen-/Oberflächengewässer- und der Meeresumwelt abgeleitet.

3.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Bei einem BCF von 783 kann eine Bioakkumulation von Bezafibrat in der Nahrungskette nicht ausgeschlossen werden. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung im Hinblick auf den Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette sind mit einem BCF von >100 erfüllt. Für die Ableitung der $QS_{biota, sec pois}$ wurde der NOAEL von 125000 $\mu g.kg^{-1}$ kg/Tag aus einer Studie an Affen über 12 Monate herangezogen. Die Ableitung der $QS_{biota\ secpois}$ wurde gemäß der Leitlinie „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, Guidance Document No. 27" (EC, 2011) durchgeführt. Dabei wurde für die Umrechnung von NOAEL (Dosis) aus dem Säugetierversuch in NOEC (Konzentration) der Umrechnungsfaktor 20 angewandt. Daraus ergab sich eine NOEC von 2500000 $\mu g.kg^{-1}$.

Die Qualitätsnorm für Biota wurde auf Basis des Standardansatzes nach dem Guidance Document No. 27" (EC, 2011) bestimmt. Aufgrund der Studiendauer der Studie mit Affen von 12 Monate

wurde ein Bewertungsfaktor von 30 für die Ableitung herangezogen. Es ergab sich ein $QS_{biota,\ sec\ pois,\ fw}$ von 83333 µg.kg^{-1} Körpergewicht.

Für die Ableitung der Qualitätsnorm für den marinen Bereich wurde ein Default-BMF von 1 gemäß der Leitlinie (EC, 2011) angewandt. Hieraus ergab sich ein $QS_{biota,\ sec\ pois,\ sw}$ von ebenfalls 83333 µg.kg^{-1} Körpergewicht und für die Wasserphase eine entsprechende Qualitätsnorm von 106 µg.L^{-1} für Süß- und Salzwasser Ökosysteme.

3.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Für Bezafibrat wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist.

3.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII, (EU, 2011)) Die Substanz ist nicht leicht biologisch abbaubar <u>Persistenz:</u> DT_{50} (Wasser) - keine Daten DT_{50} (Wasser/Sediment) - keine Daten DT_{50} (Boden) - keine Daten <u>Bioakkumulation:</u> BCF = 783,4 (P Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität:</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterien für „T Substanz“ sind nicht erfüllt

Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Keine Daten

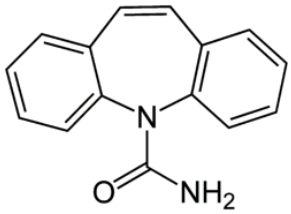
3.10 Existierende UQN-Vorschläge für Bezafibrat

PNEC[1]	0,46 µg.L^{-1}	IKSR, Internationale Kommission zum Schutz des Rheins.
PNEC[1]	6,0 µg.L^{-1}	LANUV NRW, 2007
AA-EQS	0,46 µg.L^{-1}	Oekotoxzentrum, Switzerland, 2010
MAC-EQS	76 µg.L^{-1}	

[1] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-QS$_{freshwater, eco}$)

4 Carbamazepin Zusammenfassung

4.1 Chemische Identität

Name	**Carbamazepin**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	5H-Dibenz[b,f] azepin-5-carboxamide
CAS Name	Carbamazepine
Chemische Klasse	Dibenzazepin, Harnstoff Derivat
CAS Nummer	298-46-4
EC Nummer	206-062-7
Summenformel	$C_{15}H_{12}N_2O$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	236,28

Carbamazepin ist ein weitverbreitetes Humanarzneimittel, das vor allem zur Behandlung von Epilepsien und bipolaren Störungen eingesetzt wird. Es gehört zu der chemischen Klasse der Dibenzazepine und ist der Wirkstoffklasse der Harnstoffderivate zuzuordnen.

4.2 Verhalten in der Umwelt

Den Haupteintragspfad für Carbamazepin in die Umwelt stellen die kommunalen Kläranlagen dar. Carbamazepin besitzt eine relativ geringe Wasserlöslichkeit von 0,12 g/L (25 °C). Die K_{oc} Werte für Sediment und Boden zwischen 83 und 2630 L/kg lassen auf ein mäßiges Potential zur Adsorption an Schwebstoffe und Sediment schließen. Carbamazepin ist beständig gegenüber Hydrolyse, wird aber durch Photolyse mit einer DT_{50} von 100 - 121 Stunden abgebaut.

Carbamazepin ist biologisch nicht leicht abbaubar und sehr beständig in der Umwelt, wie die hohen DT_{50} Werte zwischen 47 und 233 Tagen für den Abbau im Wasser zeigen. Der DT_{50} einer Wasser/Sediment Studie von 328 Tagen für das gesamte System und eine Abbaurate von 7 % für die Verweilzeit in Kläranlagen bestätigen die Beständigkeit von Carbamazepin in der aquatischen Umwelt. Die Substanz erfüllt die P und vP Kriterien für Wasser und Sediment nach ECHA (2008). Aufgrund dieser Eigenschaften besteht eine potentielle Gefährdung der aquatischen Organismen durch Exposition gegenüber Carbamazepin.

Carbamazepin besitzt eine geringe Lipophilie (log K_{ow} < 3) und ein geringes Bioakkumulations-potential mit gemessenen BCF-Werten von 1,9 für Fische und 90 für Muscheln. Ein BAF von 3,8,

gemessen unter Freilandbedingungen mit Fischen, bestätigt, dass keine Gefahr für eine Anreicherung im Nahrungsnetz besteht.

Im Stoffwechsel des Menschen wird aus Carbamazepin eine Vielzahl von Metaboliten gebildet, die in Kläranlagenausläufen und Oberflächengewässern in unterschiedlichen Konzentrationen nachweisbar sind. Carbamazepin wird zu dem pharmakologisch aktiven (*Gartiser* et al. 2009) 10,11-Epoxycarbamazepin oxidiert, das weiter zu 10,11-Dihydroxydiolcarbamazepine (10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepine) hydrolisiert und ausgeschieden wird.

Leclercq et al. (2009) bestimmten die Konzentrationen von sieben Metaboliten in Kläranlagenausläufen, die auch Metabolite von Oxacarbamazepin darstellen:

Carbamazepine-10,11-epoxide	[CAS 36507-30-9]
10-Hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine	[CAS 2933-92-8]
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine	[CAS 35079-97-1]
2-Hydroxycarbamazepine	[CAS 68011-67-6]
Iminostilbene	[CAS 256-96-2]
Acridine	[CAS 260-94-6]
Acridone	[CAS 578-95-0]

Mit Ausnahme von Iminostilben konnten alle Metabolite in den Abwässern der 3 untersuchten Kläranlagen nachgewiesen werden, wenn auch in unterschiedlichen Konzentrationen. Den Hauptanteil stellten 10-Hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin (1170, 1048 $ng.L^{-1}$, and < LOQ) und 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (311 – 1500 $ng.L^{-1}$). Die anderen Metabolite wurden im unteren $ng.L^{-1}$ Bereich nachgewiesen bis maximal 48 $ng.L^{-1}$. Der pharmakologisch nicht aktive Metabolit 10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin (Gartiser et al. 2009, Miao und Metcalfe, 2003) liegt in Kläranlagenausläufen generell in höheren Konzentrationen vor als die Muttersubstanz (Writer et al. 2013, Leclercq et al., 2009, Hummel et al. 2006; Miao et al. 2005; Miao und Metcalfe, 2003). Die beiden mengenmäßig relevanten Metaboliten wurden in die Datenrecherche eingebunden, um die ökotoxikologische Relevanz der Metaboliten zu bewerten.

4.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für das Ableiten der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,5 $\mu g.L^{-1}$) als ‘Gesamt’ UQN vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h LC_{50}: 19 900 µg.L^{-1}	10	1990 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	199 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d NOEC : 25 µg.L^{-1}	50	0,5 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		500	0,05 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	Chironomus riparius / 28 d NOEC : 194 µg.kg^{-1}	10	19,4 µg.kg^{-1} sediment dw
		EqP	0,42 µg.L^{-1} (Koc 885 L.kg^{-1})
$QS_{sediment, saltwater}$		50	3,9 µg.kg^{-1} sediment dw
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

4.4 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

4.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Ableitung der maximal akzeptablen Umweltkonzentration (MAC-QS) zum Schutz der pelagischen Organismen liegen von mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen Kurzzeit-Toxizitätsdaten vor. Das niedrigste akute Ergebnis ist die EC_{50} von 19900 µg.L^{-1} für Fische (*Oncorhynchus mykiss*), der mit einem Bewertungsfaktor von 10 für die MAC-QS Herleitung verwendet wurde. Dieser Bewertungsfaktor wurde gewählt, weil der Grunddatensatz vorliegt, es sich um einen Stoff mit bekanntem Wirkmechanismus (Wirkung über spannungsabhängige Natriumkanäle) handelt und weil darüber hinaus die Sensitivität der taxonomischen Gruppen vergleichbar ist (d.h. die Standard Abweichung der log transformierten niedrigsten $L(E)C_{50}$ liegt unter 0,5 (Mittelwert 1,65 ± 0,23, n=9)). Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-QS von 1990 µg.L^{-1}.

4.4.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse erhältlich, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung von $MAC\text{-}QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 199 µg.L^{-1}.

4.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

4.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus 3 Trophieebenen vor. Algen und aquatische Pflanzen erwiesen sich gegenüber Carbamazepin als unempfindlicher als Crustaceen und Fische.

Von den zuverlässigen NOEC Werten ist die NOEC des Reproduktionstests mit Ceriodaphnia dubia von 25 µg.L^{-1} der niedrigste Wert. Die vorliegenden Langzeitdaten mit Fischen wurden in Early-Life-Stage Tests erhoben und weisen eine geringere Empfindlichkeit auf als die Ergebnisse der Daphnien-Reproduktionstests. Eine aktuelle Veröffentlichung von Galus et al. (2013) liefert allerdings Hinweise, dass die Reproduktion von Fischen möglicherweise bei deutlich geringeren Konzentrationen (< 0,5 µg.L^{-1}) beeinträchtigt werden kann. Galus et al. (2013) beobachteten signifikante Effekte auf die Reproduktion in einem 42 d Test mit *Danio rerio* exponiert zu 0,5 und 6,4 µg.L^{-1} (mittlere gemessene Konzentration). Es traten Hemmungen von 35 % bei 0,5 µg.L^{-1}, 41 % bei 10 µg.L^{-1} (nominal) in Test 1 sowie von 27 % bei 10 µg.L^{-1} in Test 2 auf. Zusätzlich wurden histopathologische Schädigungen in den weiblichen Gonaden beobachtet. Die Autoren geben allerdings zu bedenken, dass die Effekte nicht konzentrationsabhängig waren und die Reproduktionshemmung bei 0,5 µg.L^{-1} in einem Test mit sub-optimaler Kontrollreproduktionsrate erfolgte. Als Schlussfolgerung können die Ergebnisse der Veröffentlichung aufgrund des Testdesigns und fehlender detaillierter Daten nicht für die Ableitung von verlässlichen AA-QS herangezogen werden. Die deutlichen Hinweise auf eine Beeinträchtigung der Reproduktion bei Fischen sollten aber in einem geeigneten Fisch-Langzeittest untersucht werden.

Durch das Fehlen von zuverlässigen Daten zu Langzeiteffekten auf Fische, wird der AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ basierend auf zwei trophischen Ebenen unter Verwendung des Sicherheitsfaktors 50 und des NOEC für *C. dubia* von 25 µg.L^{-1} abgeleitet.

Dieser Ansatz resultiert in einem AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,5 µg.L^{-1}.

4.5.2 Meeresumwelt

Langzeitdaten für Salzwasserorganismen sind für eine Algen- und eine Amphipodenart verfügbar. Da diese Spezies zu keiner zusätzlichen marinen taxonomische Gruppe gehören, wird der Bewertungsfaktor 500 auf den Süßwasser Wert (NOEC = 25 µg.L^{-1}) angewendet und eine AA-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,05 µg.L^{-1} abgeleitet.

4.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Langzeit-Toxizität von Carbamazepin auf Sedimentorganismen wurde anhand von Tests mit *Chironomus*, *Lumbriculus* und *Potamopyrgus* beurteilt, die unterschiedlichen Ernährungstypen angehören. Zur Ableitung des Qualitätsziels wurde die sensitivste NOEC des *Chironomus* Tests von 194 µg.kg^{-1} Sediment TM (normalisiert auf den C_{org}. Gehalt von 5 %) und der Faktor 10 verwendet. Daraus ergibt sich ein $QS_{sediment,\ fw}$ von 19,4 µg.kg^{-1} Sediment TM.

Für den marinen Bereich wurde nach dem Guidance Document Nr. 27 (EC, 2011) zur Ableitung des $QS_{sediment,\ freshwater}$ die niedrigste NOEC aus Süßwasser Sedimenttests mit einem Sicherheitsfaktor von 50 verrechnet. Dies ergibt einen $QS_{sediment,\ saltwater}$ von 3,9 µg.kg^{-1} Sediment TM.

Berechnet man nach dem Verteilungsgleichgewicht Modell (vgl. Guidance Document No. 27) aus der $QS_{sediment,\ freshwater}$ die entsprechende Wasserkonzentration, so ergeben sich je nach K_{oc} Wert verschiedene Konzentrationen (K_{OC} 2630 L.kg^{-1} = 0,146 µg.L^{-1} / K_{OC} 885 L.kg^{-1} = 0,423 µg.L^{-1} / K_{OC}

100 $L.kg^{-1}$ = 2,95 $\mu g.L^{-1}$). Die K_{oc} Werte liegen zwischen 83 und 2630 $L.kg^{-1}$, der größte Anteil aber deutlich unter 1000 L/kg. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,05 $\mu g.L^{-1}$ ebenfalls für den Sedimentbereich schützend ist.

4.7 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Carbamazepin weist ein vernachlässigbares Akkumulationspotential in der Nahrungskette auf.

Daher ist keine Biota Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere durch kontaminierte Beute erwartet wird. Es wurde kein $QS_{secpois}$ abgeleitet.

4.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Carbamazepin keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt wurden und mit keinen relevanten Anreicherungen in der Nahrungskette zu rechnen ist.

4.9 Metabolite

Mehrere Metabolite von Carbamazepin werden in Kläranlagenabwässern nachgewiesen und gelangen auf diesem Wege in die aquatische Umwelt. Durch Oxidation entsteht im menschlichen Stoffwechsel als Hauptmetabolit 10,11-Epoxycarbamazepin, das pharmakologisch aktiv ist. Durch Hydrolyse wird daraus das pharmakologisch inaktive 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin gebildet, das schnell ausgeschieden wird. Neben den oben erwähnten Metaboliten wird auch 10-Hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin in Kläranlagenabläufen nachgewiesen.

Daten einer Wasser-Sediment Studie mit 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (DT90 Wasser/Sediment System > 362 d) weisen den Metaboliten als sehr stabil in der Umwelt aus. Für die aquatische Ökotoxizität liegen Daten aus Kurzzeittests mit Algen, Daphnien und Fischembryonen und Langzeit NOEC Werte für Daphnien-Reproduktion und Algenwachstum vor. Die akute und chronische Toxizität des pharmakologisch nicht aktiven Metaboliten in diesen Testsystemen ist geringer als die des Carbamazepins. Über die Wikung auf die Fischreproduktion kann mangels Daten keine Aussage getroffen werden.

Für die beiden Metabolite 10,11-Epoxycarbamazepin und 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin liegen keine Ökotoxizitätsdaten vor, so dass deren Gefährdungspotential nicht abgeschätzt werden kann. In Anbetracht der möglichen Effekte auf die Fischreproduktion erscheinen Tests mit den Metaboliten, besonders dem pharmakologisch aktiven 10,11-Epoxycarbamazepin sinnvoll.

4.10 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC)	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I der Richtline 91/414/EEC
EC Richtlinie 1107/2009	Nicht aufgeführt

Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt vP und T Kriterien (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII) <u>Persistenz:</u> DT_{50} (Wasser) = 47 - 233 d (vP, Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 328 d (vP, Schwellenwert$_{Sediment}$ > 180 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1,9 – 4,6 (Fisch), 90 (Muschel) (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen

4.11 Existierende UQN Vorschläge

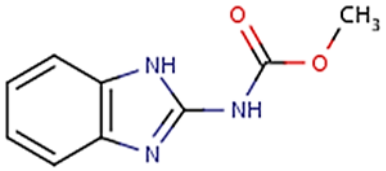
Es liegen keine abgeleiteten EU oder WHO Trinkwasser-Standards vor. Für Trinkwasser liegen in Deutschland ein Vorsorgewert, ein Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) und ein Prüf-/Maßnahmenwert für Gefahren von ≤ 0,1 µg.L^{-1}, 0,3 µg.L^{-1} und 3 µg.L^{-1} vor (GOW, 2014, Dieter, 2011). Der Trinkwasserleitwert der LfU Bayern (2013) liegt bei 1 µg.L^{-1}.

AA-QS	0,5 µg.L^{-1}	Kase, 2010 (Schweiz)
MAC-QS	2550 µg.L^{-1}	Kase, 2010 (Schweiz)

Vorschläge für Umweltqualitätsstandards anderer Länder liegen zurzeit nicht vor.

5 Carbendazim Zusammenfassung

5.1 Chemische Identität

Name	**Carbendazim**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Methyl benzimidazol-2-ylcarbamate
CAS Name	Methyl 1*H*-benzimidazol-2-ylcarbamate
Chemikalienklasse	Benzimidazole
CAS Nummer	10605-21-7
EC Nummer	234-232-0
Summenformel	$C_9H_9N_3O_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol-1)	191,21

Carbendazim ist sowohl ein Fungizid aus der Gruppe der Benzimidazole als auch der Hauptmetabolit anderer Fungizide, wie Benomyl und Thiophanat. Carbendazim wird gegen Pilzbefall in Getreide, bei Früchten, Obst und Gemüse eingesetzt. Der Pflanzenschutzmittel Wirkstoff Carbendazim ist in Deutschland zugelassen.

Eine Risikobewertung für Carbendazim wurde von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) unter der EU-Direktive 91/414/EEC durchgeführt und in DAR-Berichten veröffentlicht (EFSA, 2009a-e). Diese Berichte wurden auch für diese Bewertung herangezogen. Qualitätsstandards für Carbendazim wurden außerdem vom RIVM (Dang and Smit, 2008) und dem Ökotoxzentrum (Junghans et al., 2011) abgeleitet. Diese Bewertungen und die zugehörigen Daten wurden bereits einem gründlichen Gutachterverfahren unterzogen und werden als gültig betrachtet.

5.2 Verhalten in der Umwelt

Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Boden unter Freilandbedingungen zeigten Halbwertszeiten (DT_{50}) zwischen 9 und 50 Tagen (mit einem geometrischen Mittel von 17,2) und damit einen gemäßigten Abbau der Substanz im Boden. Der niedrige organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient K_{oc} (zwischen 200 und 246 $L.kg^{-1}$) deutet auf eine geringe Bindung an Bodenpartikel hin. Die Verflüchtigung von feuchten Oberflächen wird als unwesentlich erachtet.

Die Wasserlöslichkeit von Carbendazim beträgt zwischen 0,007 und 0,029 $g.L^{-1}$. Carbendazim ist schwer abbaubar. Innerhalb von 7 Tagen wurde kein photolytischer Abbau beobachtet.

Carbendazim ist bei pH 5 und pH 7 (bei 20 °C) hydrolytisch stabil, wird aber bei pH 9 und 20 - 22 °C mit einer DT_{50} von 54 - 124 Tagen und bei pH 6 mit einer DT_{50} von 32,5 Tagen zersetzt.

Die geringen K_{oc}-Werte deuten darauf hin, dass die Bindung der Substanz an Sediment unwahrscheinlich ist. Laut einer von Knoch (2001) durchgeführten Studie, wurde jedoch über einen längeren Zeitraum der größte Anteil von Carbendazim (10 % nach 3 Tagen und 59 % nach 120 Tagen) als nicht extrahierbare Fraktion im Sediment gefunden.

Da ein BCF von 23 - 27 in Fischen keine Hinweise auf eine Anreicherung in der Nahrungskette liefert, ist eine Bioakkumulation von Carbendazim in der Nahrungskette nicht zu erwarten.

Eine Verflüchtigung von Carbendazim ist wegen des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry's Law Konstante nicht zu erwarten.

5.3 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) $AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen ($AA\text{-}QS_{fw,\ eco}$ 0,15 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater,\ eco}$	*Ictalurus punctatus* / 96 h / static LC_{50} : 7 µg.L^{-1}	10	0,7 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater,\ eco}$		50	0,14 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 1,5 µg.L^{-1}	10	0,15 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater,\ eco}$		100	0,015 µg.L^{-1}
$QS_{sediment,\ freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment,\ saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota,\ hh\ food}$	20 µg.kg^{-1} bw/day (ADI)	-	1217 µg.kg^{-1} 45 µg.L^{-1}

5.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

5.4.1 Binnen-/Oberflächengewässer

5.4.1.1 - Bewertungsfaktor (AF)-Methode

Es wurde eine Bewertung zum Schutz der pelagischen Organismen durchgeführt.

Für drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Das niedrigste akute Ergebnis ist die LC_{50} von 7 µg.L^{-1} für Fisch im Dottersackstadium (*Ictalurus punctatus*) (Palawski and Knowles, 1986). Für die Herleitung des MAC-QS wurde dieser Wert mit einem Bewertungsfaktor von 10 eingesetzt. Da zur Kurzzeit-Toxizität Ergebnisse für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) und Ergebnisse für nicht-Standardorganismen sowie aus Tests mit dem empfindlichen Dottersackstadium von Fischen vorliegen, wurde dieser Bewertungsfaktor als angemessen angesehen.

Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-QS von 0,7 µg.L^{-1}.

5.4.1.2 Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode

Kurzzeit-Ergebnisse für Plathelminthes (Turbellaria: *Dugesia lugubris*), Annelida (Clitellata: Dero digitata, *Stylaria lacustris*), Mollusca (*Crassostrea virginica*), Arthropoda (*Gammarus pulex*, *Daphnia magna*, Macrobrachium ferreirai, *Americamysis bahia*), Ciliata (*Tetrahymena pyriformis*) (van Wijingaarden et al., 1998; Rico et al, 2011; Bates et al., 1998; Rankin et al., 1977) und Amphibie (*Rana hexadactyla*) (Khangarot et al., 1985) liegen vor. Allerdings wurde die Studie von van Wijingaarden et al. (1998) mit Carbendazim in einer Formulierung durchgeführt. Wir verglichen die Ergebnisse *für Daphnia magna* (<1,5 mm) 48-h EC_{50} =192 µg.L^{-1} und 25-d NOEC=25,8 µg.L^{-1} mit Ergebnissen anderer verfügbarer „peer-reviewed" Tests (z. B 48-h EC_{50} = 150 µg.L^{-1}(Fischer, 1988) und 21-d NOEC=0,0015 µg.L^{-1} (Kelly et al., 1997). Die von van Wijingaarden et al. (1998) ermittelte Empfindlichkeit von *Daphnia magna* entsprach weitgehend den Ergebnissen aus Standardtests. Daher wurden diese Daten in die Bewertung einbezogen.

Die Datensätze für die Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD) beruhen auf dreizehn Kurzzeit-LC_{50}/EC_{50}-Werten für verschiedene Arten, die sieben taxonomische Gruppen (Fisch, Krebstiere, Ciliata, Annelida, Algen, Plathelminthes und Amphibien) abdecken. Daten für höhere Pflanzen liegen nicht vor. Allerdings deuten die für Algen verfügbaren Daten darauf hin, dass die Primärproduzenten keine empfindliche Gruppe darstellen.

Der 96-h-EC_{50} Wert für Crassostrea virginica zeigt mit >1145 µg.L^{-1} eine geringe Empfindlichkeit der Mollusken, wurde aber wegen des „größer als" Wertes nicht in die Bewertung aufgenommen.

Die SSD-Methode für nur sieben taxonomische Gruppen ist mit Anwendung des Bewertungsfaktors 10 in diesem Fall annehmbar. Der Median HC_5 von 11,9 µg.L^{-1} wurde ermittelt. Die Prüfung nach dem Anderson-Liebling Test ($P \leq 0,1$) ergab eine normale Verteilung der Daten.

Der MAC-$QS_{fw, eco}$ von 1,19 µg.L^{-1} wurde nach der SSD Methode berechnet.

Als vorläufiger QS wurde der mit der AF-Methode abgeleite MAC-$QS_{fw, eco}$ von 0,7 µg.L^{-1}, vorgeschlagen, da die Datenlage den Anforderungen des Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an eine zuverlässige SSD nicht vollständig genügt.

5.4.2 Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen liegen Kurzzeit-Testergebnisse für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) präsentieren. Außerdem sind die Kurzzeit-Werte für Salzwasserorganismen aus zwei Trophiestufen (Fische, Invertebraten) und eine zusätzliche taxonomische Gruppe (Mollusken) verfügbar. Demzufolge wurde für die Ableitung von MAC-$QS_{sw, eco}$ der Bewertungsfaktor 50 auf niedrigsten LC_{50} von 7 $\mu g.L^{-1}$ für Fisch im Dottersackstadium (*Ictalurus punctatus*) aus Süßwasserstudien angewendet. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,14 $\mu g.L^{-1}$.

5.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

5.5.1 Binnen-/Oberflächengewässer

5.5.1.1 Bewertungsfaktor (AF)-Methode

Die niedrigsten Langzeit-Testergebnisse wurden für wirbellose Tiere (NOEC: 1,5 $\mu g.L^{-1}$ für *Daphnia magna*), Fisch (NOEC: 3,2 $\mu g.L^{-1}$ für *Oncorhynchus mykiss*) und Plathelminthes (NOEC: 3,4 $\mu g.L^{-1}$ für *Dugesia lugubris*) ermittelt. Für *Daphnia magna* liegen aus der Literatur Langzeit-Testergebnisse von 1,5 bis 13 $\mu g.L^{-1}$ vor. Jedoch stammen diese Daten aus Studien unterschiedlicher Qualität und weisen teilweise Defizite auf, so dass die Ableitung eines geometrischen Mittelwertes nicht gerechtfertigt ist. In Mikrokosmosstudien von van den Brink et al. (2000) und Cuppen et al. (2000) wurde ein 21-Tage EC_{10}-Wert von 25 (17 - 37) $\mu g.L^{-1}$ bestimmt (als Zusatzinformation verwendete Daten).

Die AA-QS-Ableitung basiert auf dem NOEC-Wert von 1,5 $\mu g.L^{-1}$ für *Daphnia magna*. Der Bewertungsfaktor 10 wurde angewandt, da Langzeitergebnisse (NOECs) für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) verfügbar sind. Das führt zu einem AA-$QS_{fw, eco}$ von 0,15 $\mu g.L^{-1}$.

5.5.1.2 Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode

Für die SSD Methode wurden Langzeitergebnisse von van Wijingaarden et al. (1998) für Plathelminthes (Turbellarie: *Dugesia lugubris)*, Annelida (Clitellata: *Dero digitata, Stylaria lacustris),* Mollusca (Gastropoda: *Bithynia tentaculata, Planorbis planorbis)*, Arthropoda (Crustacea: *Gammarus pulex, Daphnia magna, Simocephalus vetulus, Cyclops agilis, Asellus aquatcus)* und Insecta *(Chaoborus obscuripes)* berücksichtigt.

Die Daten aus der Mikrokosmenstudie von Cuppen et al. (2000) wurden für die SSD Methode verwendet. Es wurden jedoch nur auf sinkender Abundanz beruhende NOECs mit einer soliden Dosis-Wirkung-Beziehung berücksichtigt.

Waren mehrere Werte pro Art verfügbar, wurde für die SSD der niedrigste NOEC/EC_{10} verwendet.

Zusammenfassend enthält der Datensatz für die Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD) elf NOEC/EC_{10}-Werte verschiedener Arten, die sieben taxonomische Gruppen (Fisch, Crustacea, Insecta, Annelida, Mollusca, Algen, Plathelminthes) repräsentieren. Daten für höhere Pflanzen sind nicht verfügbar. Die für Algen vorliegenden Daten zeigen jedoch, dass Primärproduzenten keine empfindliche Gruppe darstellen. Die Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode ist in diesem Fall für die Daten aus sieben taxonomischen Gruppen annehmbar. Ein Median HC_5 von 0,64 $\mu g.L^{-1}$ wurde ermittelt. Die Daten sind nach dem Anderson-Liebling Test ($P \leq 0,5$) normal verteilt.

Da der Datensatz für die SSD-Methode auf nur sieben taxonomischen Gruppen beruhte, wurde für die QS-Ableitung der Bewertungsfaktor 7 angewandt. Der AA-$QS_{fw, eco}$ von 0,09 µg.L^{-1} wurde nach der SSD-Methode berechnet.

Als vorläufiger QS wurde der AA-$QS_{fw, eco}$ von 0,15 µg.L^{-1}, abgeleitet nach der AF Methode, vorgeschlagen.

5.5.2 Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen präsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert 1,5 µg.L^{-1} (*Daphnia magna*[1]), der in einer Studie mit Süßwasserorganismen erhoben wurde, angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{sw, eco}$ von 0,015 µg.L^{-1}.

5.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz der benthischen Organismen sind nicht erfüllt. Der Adsorptionskoeffizient (K_{oc}=200-246) ist niedriger als 500-1000 L.kg^{-1}, und der log K_{ow} ist mit 1,5 kleiner als der Trigger Wert von 3.

5.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

Der für Fisch abgeleitete BCF von 23 - 27 deutet auf ein sehr geringes Potenzial von Carbendazim zur Bioakkumulation in der Nahrungskette hin. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz der Organismen höheren Trophie Stufen sind nicht erfüllt. Der $QS_{biota, sec pois}$ wurde nicht abgeleitet.

5.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota-Standards zum Schutz der menschlichen Gesundheit wird allein durch die Substanzeigenschaften gesteuert. Carbendazim ist als „Muta. Cat. 1B (H340)“ und „Repr. Cat. 1B (H360FD)“ eingestuft. Es wurde eine Bewertung hinsichtlich des Schutzes der menschlichen Gesundheit durchgeführt und ein vorläufiger QN ($QS_{biota, hh food}$) unter Einbeziehung des vorhandenen ADI-Werts von 20 µg.kg^{-1} bw abgeleitet. Da weder ein BMF noch ein BAF vorliegen, wurde gemäß der Leitlinie ein Default-BMF von 1 angewandt. Mit Hilfe von Default-Angaben für Körpergewicht (70 kg) und den Verzehr von Fischprodukten (0,115 kg.d^{-1}) sowie BCF von 27, wurde ein $QS_{biota, hh food}$ von 1217,4 µg.kg^{-1} ermittelt. Der berechnete $QS_{biota, hh food}$ von 1,2174 µg.kg^{-1} entspricht dem Wert 45 µg.L^{-1} für Süß- und Salzgewässer.

5.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC	Anhang I

EC Richtlinie 1107/2009	
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt Anhang 1
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)): <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 5,8 -10,8 d (P Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 16,1 – 73,6 d (vP Schwellenwert > 180 d) DT_{50} (Boden) = 20 - 37 d (lab), geom. Mittelwert 30 d DT_{50} (Boden) = 9 - 50 d (Freiland), geom. Mittelwert 17,2 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 23 – 27 (Fisch), (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Substanz erfüllt die Kriterien für mutagen (Kategorie 1B), H340 und reproduktionstoxisch (Kategorie 1B), H360FD gemäß der CLP Verordnung (CLP, 2008). Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Appendix 4
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Keine Hinweise auf endokrine Wirkungen in Wasserorganismen.

5.10 Existierende Qualitätskriterien für Carbendazim

Es liegen keine abgeleiteten EU- oder WHO- Trinkwasserstandards vor. Es wurde der bevorzugte Regulierungsstandard von 0,1 µg.L^{-1} gemäß der europäischen Trinkwasserverordnung übernommen.

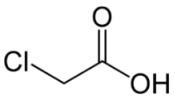
$PNEC_{freshwater\_lt}$ [1]	0,15 µg.L^{-1}	Johnson et al., 2009
$PNEC_{freshwater\_st}$	0,7 µg.L^{-1}	Johnson et al., 2009
AA-EQS	0,34 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
MAC-EQS	0,57 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
$MPC_{eco, water}$ [2]	0,6 µg.L^{-1}	Dang et al., 2008

[1] $PNEC_{freshwater\_lt}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$. $PNEC_{freshwater\_st}$ = equivalent to $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$

[2] $MPC_{eco, water}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$

6 Chloressigsäure Zusammenfassung

6.1 Chemische Identität

Name	**Chloressigsäure**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Monochloressigsäure
IUPAC Name	2-Chloro-ethanoic acid
Chemikalienklasse	organische Verbindung
CAS Nummer	79-11-8
EU Nummer	201-178-4
Summenformel	$C_2H_3ClO_2$
Strukturformel	
Molare Masse ($g.mol^{-1}$)	94,5

Eine ausführliche Substanz Evaluierung und Risikobewertung wurde unter der Regulierung (EEC) No 793/93 durchgeführt und im Risikobewertungsbericht (EU, 2005) veröffentlicht. Aus 1993 liegt ein Bewertungsbericht des Beratergremiums für umweltrelevante Altstoffe vor (BUA, 1993).

In der Europäischen Gemeinschaft wird Chloressigsäure hauptsächlich als ein Zwischenprodukt für die Synthese anderer Produkte wie Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylstärke, Pflanzenschutzmittel (z. B. 2,4-D oder MCPA), Kunststoffe, Thioglykolsäure, Natriumchloracetat und weiterer Produkte wie Ester und Amide verwendet. Das Salz der Chloressigsäure wird als aktiver Wirkstoff in Herbiziden verwendet. Zurzeit sind in der EU keine Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff zugelassen (EU, 2014). Bis Ende 2007 bestand noch in Großbritannien eine Genehmigung mit Berufung auf "wesentliche Verwendungszwecke" (ADAS, 2008).

6.2 Verhalten in der Umwelt

Chloressigsäure ist gut wasserlöslich (4210 $g.L^{-1}$ bei 20 °C). Im Wasser ist eine Bindung der Substanz an die Feststoffe unwahrscheinlich. Außerdem ist die Chloressigsäure leicht biologisch abbaubar und besitzt keine bioakkumulierenden Eigenschaften. Es wurde ein BCF von 3,16 berechnet.

Der K_{oc} Wert von 4 deutet auf eine hohe Mobilität der Chloressigsäure im Boden hin.

Der Dampfdruck von 8,7 Pa bei 25°C weist darauf hin, dass eine Verflüchtigung von Chloressigsäure von Oberflächen keinen bedeutenden Abbauweg darstellt.

6.3 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätskriterien (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,58 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h EC_{50} : 0,033 mg.L^{-1} EC_{50} : 0,23 mg.L^{-1} Geometrische Mittel 0,0871 mg.L^{-1}	10	8,1 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		50	1,62 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h NOEC : 0,0058 mg.L^{-1}	10	0,58 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,058 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

6.4 MAC-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

6.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Algen wurden als die sensibelste Organismengruppe identifiziert. Von den akuten Daten sind drei Kurzzeitergebnisse für die Alge *Desmodesmus subspicatus* verfügbar: 72-h E_rC_{50} = 33 µg.L^{-1}, 72-h E_rC_{50} = 230 µg.L^{-1} und 48-h E_rC_{50} = 70 µg.L^{-1}. Das geometrische Mittel von 81 µg.L^{-1} dieser Werte wurde für die MAC-QS Herleitung verwendet. Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-QS von 8,1 µg.L^{-1}. Der Bewertungsfaktor 10 wurde angewandt, da der Wirkmechanismus bekannt ist und repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe in dem Datensatz enthalten sind.

6.4.2 Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen liegen Kurzzeit-Testergebnisse für drei Süßwasser Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) und einer zusätzlichen taxonomischen Gruppe (Bakterien) vor.

Demzufolge wurde für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater, eco}$ der Bewertungsfaktor 50 angewendet. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 1,62 µg.L^{-1}.

6.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

6.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Es liegen Daten der Langzeitstudien für Algen, Crustacea und Fische vor. Den empfindlichsten belastbaren NOEC von 5,8 µg.L^{-1} weist die Grünalge *Desmodesmus subspicatus* auf. Dieser Wert wurde für die Ableitung von AA-QS verwendet. Daten aus anderen Studien mit *Desmodesmus subspicatus*, *Pseudokirchneriella subspicata* und *Scenedesmus quadricauda* zeigen vergleichbare Ergebnisse, und bestätigen somit, dass Algen die empfindlichste der geprüften taxonomischen Gruppen ist. Der Bewertungsfaktor 10 wurde angewandt, weil Langzeitergebnisse (NOECs, EC_{10}) von mindestens drei Arten (Fisch, Schalentiere und Algen) dreier verschiedener Trophie Ebenen verfügbar sind.

Nach der AF-Methode ergibt sich daraus ein Langzeit-Qualitätskriterium AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,58 µg.L^{-1}.

6.5.2 Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen repräsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 58 µg.L^{-1}, der in einer Studie mit Süßwasserorganismen erhoben wurde, angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,058 µg.L^{-1}.

6.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet, weil eine Exposition des Sediments zu vernachlässigen ist. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Chloressigsäure liegt weit unter dem Schwellenwert <500-1000 L.kg^{-1}, somit ist die Bindung der Substanz an Sediment unwahrscheinlich. Die log K_{oc} und log K_{ow} Werte sind kleiner als drei und unterschreiten die Triggerwerte für die Durchführung einer Sediment Bewertung nicht erreicht.

Außerdem gibt es keine Hinweise einer hohen Toxizität für im Sediment lebende Organismen.

6.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es ist keine Biota Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere beim Fressen kontaminierter Beute erwartet wird. Da keine gemessene BCF, BAF oder BMF vorliegen, wurde der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log K_{ow} = 0,34) stellvertretend für ein Bioakkumulationspotential verwendet. Der BCF von 3.162 wurde mittels des BCFWIN v2.17 Modells des EPI Suite v3.20 Programms berechnet und in der Datenbank der ECHA (2013) veröffentlicht. Es gibt keine Hinweise für eine Akkumulation der Substanz in der Nahrungskette, außerdem ist Chloressigsäure leicht biologisch abbaubar.

6.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Für Chloressigsäure wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist.

6.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII) <u>Persistenz</u> Die Substanz ist leicht biologisch abbaubar DT_{50} (Boden) = 66 h – 33 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser) < 10-14 d (P Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Sediment) – keine Daten <u>Bioakkumulation</u> BCF = 3,162 (P Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise auf chronische Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein

Endokrine Wirkung	Nein

6.10 Existierende Qualitätsstandards für Monochloressigsäure

Für Monochloressigsäure wird der generell für Pestizide geltende Trinkwasser-Standard der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft (EU, 1998) mit 0,1 µg.L^{-1} verwendet.

$MPC_{freshwater}$ [1]	0,58 µg.L^{-1}	Vos and Bodar, 2008
$MPC_{saltwater}$ [1]	0,058 µg.L^{-1}	Vos and Bodar, 2008
PNEC[2]	0,58 µg.L^{-1}	EU, 2005

[1] MPC_{water} – höchstzulässige Konzentration im Wasser (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)
[2] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)

7 Chrom Zusammenfassung

7.1 Chemische Identität

Name	**Chrom**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Chrom
CAS Name	Chrom
Chemische Klasse	Metall
CAS Nummer	7440-47-3
EC Nummer	231-175-5
Summenformel	Cr
Strukturformel	
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	51,996

Chrom ist ein relativ häufiges Element und kommt in einer durchschnittlichen Konzentration von 200 $mg.kg^{-1}$ in der Erdkruste vor (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009). In Böden findet man im Allgemeinen Gehalte von 10 bis 90 $mg.kg^{-1}$ (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009). In Oberflächengewässern sind die Gehalte meist zwischen 1 und 10 $\mu g.L^{-1}$, in skandinavischen Seen häufig niedriger (Maycock et al., 2007). Typische Konzentrationen in den Ozeanen liegen im Bereich 0,1–5 $\mu g.L^{-1}$ und zumeist <1 $\mu g.L^{-1}$ (Maycock et al., 2007).

Anthropogene Chromemissionen können in der Metallurgie, der metallverarbeitenden Industrie und bei der Verwendung als Zwischenprodukt der chemischen Industrie erfolgen.

Chrom kommt im Gewässer in drei- und sechswertiger Form vor. Unter aeroben Bedingungen ist Chrom(VI) stabil. Unter anaeroben Bedingungen wird es zu Chrom(III) reduziert. Unter oxidierenden Bedingungen ist auch eine Umwandlung von Chrom(III) zu Chrom(VI) möglich. Die Anteile von Chrom(III) und Chrom(VI) an der gesamten Chromkonzentration in Fließgewässern ist nicht konstant, Chrom(VI) hat einen Anteil von 30-70% (Slooff et al., 1990, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009).

Dreiwertiges Chrom ist ein essentielles Spurenelement für Mensch und Tier. Sechswertige Chromverbindungen verursachen allergische und asthmatische Reaktionen und gelten als krebserzeugend.

7.2 Verhalten in der Umwelt

Bedingt durch die Bildung schwerlöslicher Chrom(III)-Verbindungen und die Adsorption von Chrom an Schwebstoffen ist ein großer Teil des Chroms in Gewässern partikulär gebunden. Letztendlich findet eine Deposition im Sediment statt. Während die hohe Wasserlöslichkeit des

Cr(VI) das Ausmaß seiner Sorption limitiert, reduziert die geringe Wasserlöslichkeit des Cr(III) seine Bioverfügbarkeit (Maycock et al., 2007).

Chrom(VI) ist die thermodynamisch stabile Spezies unter stark oxidierenden Bedingungen, während Cr(III) unter reduzierenden Bedingungen vorherrscht. Die Adsorption von Cr(III) an Schwebstoffen und Sediment nimmt mit ansteigendem pH zu, im Gegensatz dazu nimmt die Adsorption von Cr(VI) mit abnehmendem pH zu (Maycock et al., 2007).

In den meisten Böden liegt Chrom als Cr(III), überwiegend in Form unlöslicher Karbonate und Oxide, die nicht mobil sind, vor. Das Verhalten von Chrom im Boden hängt von seiner Speziation ab, die durch das Redoxpotential und den pH des Boden bestimmt wird (Maycock et al., 2007).

Bioabbau ist für Metalle nicht relevant. Die mikrobielle Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) hängt ab von der Menge an Biomasse, Cr(VI) Konzentration, Temperatur, pH, Kohlenstoffquelle, Redoxpotential, sowie der Anwesenheit von Oxyanionen und Metallkationen. Allerdings ist Cr(VI) für die meisten Mikroben toxisch, doch einige resistente Bakterienarten wurden identifiziert (Maycock et al., 2007).

7.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 3,4 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Die zur Ableitung der Umweltqualitätsnormen herangezogenen Daten sind überwiegend dem UK EQS Dossier (Maycock et al., 2007) entnommen, das die Daten des EU RAR (European Commission, 2005) enthält. Das IKSR Dossier verwendet dieselbe Datenbasis (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009). Damit stehen viele Daten zu akuten und längerfristigen ökotoxikologischen Effekten von Cr(III) und Cr(VI) in verschiedenen limnischen und marinen Organismen (Fische, Invertebraten, Algen, Pflanzen und Amphibien) zur Verfügung. Die Prüfung der Datenqualität wurde aus dem EU RAR (European Commission, 2005) und dem UK EQS Dossier (Maycock et al., 2007) übernommen. Aktuelle Daten zur aquatischen Toxizität von Chrom (Borgmann et al., 2005; van Kolck et al., 2008; Vignati et al., 2010; Ouyang et al., 2012; Norwood et al., 2013; Dutton and Fisher, 2014) liegen in der gleichen Größenordnung wie die qualitätsgeprüften Daten aus dem EU RAR (European Commission, 2005) und dem UK EQS Dossier (Maycock et al., 2007). Daher wird empfohlen die bereits validierten Daten zu verwenden und die etablierten Ableitungen zu übernehmen (European Commission, 2005; Maycock et al., 2007).

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	HC5 von 10,3 µg Cr(VI).L^{-1} (European Commission, 2005; Maycock et al., 2007)	3	3,4 µg Cr.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	---	---	Keine Angabe
AA-$QS_{freshwater, eco}$	HC5 von 10,3 µg Cr(VI).L^{-1} (European Commission, 2005; Maycock et al., 2007)	3	3,4 µg Cr.L^{-1}

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$	*Nereis arenaceodentata* 2 w Mortalität NOEC = 6 µg Cr(VI).L^{-1}	10	0,6 µg Cr.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	*Daphnia magna* NOEC = 47 µg Cr(III).L^{-1}	10, EP (European Commission, 2005)	80000 µg Cr.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	---	---	Keine Daten
$QS_{biota, sec pois}$	---	---	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	Da karzinogener Stoff, keine UQN abgeleitet	---	---

1.2 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

1.2.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Die Datenlage zur akuten Toxizität erfordert die QN Ableitung mittels eines Bewertungsfaktors, während zur längerfristigen Toxizität die Anwendung des statistischen Verfahrens (Species Sensitivity Distribution Model (SSD)) möglich ist. Daraus resultiert eine niedrigere PNEC bei kurzfristigen Expositionen als bei chronischer Exposition. Aufgrund der CMR Eigenschaften von Cr(VI) ist dennoch ein $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ von 2,0 µg Cr(VI).L^{-1} abgeleitet worden, dieser Wert ist aber nicht konsistent mit dem $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ von 3,4 µg Cr(VI).L^{-1}. Das TGD sieht für Fälle dieser Art in Kapitel 3.2.1. vor, dass die kurzfristige UQN mit der Jahresdurchschnitts-UQN gleichgesetzt wird (European Communities, 2011). Daher wird ein MAC-UQN Wert von 3,4 µg.L^{-1} für Cr vorgeschlagen.

1.2.2 Meeresumwelt

Aufgrund von Unsicherheiten bei der Ableitung der PNECfür Cr(VI) und einer nicht ausreichenden Datenlage für Chrom (III) wird keine $MAC\text{-}QS_{saltwater, eco}$ vorgeschlagen (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009).

1.3 $AA\text{-}QS_{water}$ Umweltqualitätsnorm

1.3.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für Cr(III) für repräsentative Arten aus mindestens 3 trophischen Ebenen vor. Das niedrigste chronische Ergebnis ist eine NOEC von 47 µg Cr.L^{-1} für *Daphnia magna* (Chapman and et al., 1985), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 ein $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ von 4,7 µg.L^{-1} ergibt (Maycock et al., 2007).

26 Langzeitergebnisse für Cr(VI), NOECs oder geometrische Mittelwerte multipler NOECs, erlauben die Ableitung mittels SSD. Mit ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004) wurde ein HC_5 von 10,3 µg Cr(VI).L^{-1} berechnet (Maycock et al., 2007). Mit einem Bewertungsfaktor von 3 (European Communities, 2011) ergibt sich ein $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ von 3,4 µg Cr(VI).L^{-1} (Maycock et al., 2007).

Die fast gleichen Werte für Cr(III) und Cr(VI) legen nahe die Chromspezies hinsichtlich ihrer Wirkungen auf aquatische Biota nicht zu differenzieren und eine gemeinsame QN für gesamt-Chrom vorzuschlagen.

1.3.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind für Cr(III) keine Langzeit-Testergebnisse verfügbar, die akuten Daten weisen aber auf eine ähnliche Empfindlichkeit wie Süßwasserspezies hin. Für Cr(VI) ist die niedrigste valide NOEC von 6 µg Cr(VI).L^{-1} für *Nereis arenaceodentata* angegeben (Mearns et al., 1976), die mit einem Bewertungsfaktor von 10 einen AA-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,6 µg Cr(VI).L^{-1} ergibt (Maycock et al., 2007).

1.4 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Gemäß UK EQS dossier (Maycock et al., 2007) ist die Datenlage unzureichend um eine QN für Sedimentorganismen abzuleiten. Die IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2009) empfiehlt die $PNEC_{sediment}$ aus dem EU RAR (European Commission, 2005) von 31000 µg $Cr.kg^{-1}_{ww}$ (~80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$) zu übernehmen, ggf. mit Berücksichtigung von Hintergrundkonzentrationen. Unter der Annahme eines Verteilungskoeffizienten von

75000 $L.kg^{-1}$, entspricht die Konzentration an Schwebstoffen von 80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$ einer gelösten Konzentration von ~1 µg Cr.L^{-1} (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009).

Weil Chrom an Schwebstoffen und Sedimenten akkumulieren kann, empfiehlt IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2009) die Einhaltung des vorgeschlagenen $QS_{sediment}$ zu überwachen und zu prüfen ob die QS für die Wasserphase ausreichen, um die Chromgehalte in Schwebstoffen und Sedimenten unterhalb von 80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$ zu halten.

1.5 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Bioakkumulation und Anreicherung entlang von Nahrungsketten ist für die Wirkungen von Chrom nicht relevant (European Commission, 2005; Maycock et al., 2007; IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009). Ein $QS_{secpois}$ wurde nicht abgeleitet.

7.4 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die CMR Eigenschaften einiger Chromate, die auch auf der SVHC Kandidatenliste geführt werden, sind für die Bewertung der Ökotoxizität von Chrom nicht relevant. Sie stellen aber eine große Besorgnis hinsichtlich der menschlichen Gesundheit dar. Eine angemessene Berücksichtigung war im Rahmen dieses Vorhabens nicht möglich, da UQN für flussgebietsspezifische Stoffe nur auf den Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft abzielen, so dass keine QS_{hh} Ableitung erfolgte.

7.5 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)

Nicht aufgeführt

Altstoffverordnung (793/93/EC)

Anhang 1 listet einige Chromverbindungen

Name	Formel	EU	CAS
Dichromtrioxid	Cr_2O_3	215-160-9	1308-38-9
Chromtrioxid	CrO_3	215-607-8	1333-82-0
Dichromtris(sulfat)	$Cr_2(SO_4)_3$	233-253-2	10101-53-8
Chromdioxid	CrO_2	234-630-4	12018-01-8
Dichromeisentetraoxid	Cr_2FeO_4	235-105-2	12068-77-8
Chromhydroxidsulfat	$CrHO_5S$	235-595-8	12336-95-7
Fritte, chem.		266-047-6	65997-18-4

Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) EC Richtlinie 1107/2009

Nicht aufgeführt

Biozide (98/8/EC)

Anhang 1 listet einige Chromverbindungen

Name	EU	CAS
Chromtrioxid	215-607-8	1333-82-0
Kaliumdichromat	231-906-6	7778-50-9
Natriumdichromat	234-190-3	10588-01-9
Mischung von Chromtrioxid (EINECS 215-607-8; 34.2%), Diarsenpentoxid (EINECS 215-116-9; 24.1%), Kupfer(II)oxid (EINECS 215-269-1; 13.7%), Wasser (EINECS 231-791-2; 28%)	Mischung	

PBT Substanzen

Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (European Union 2011)

Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)

Die SVHC Kandidatenliste enthält einige Chromverbindungen

Name	CAS	EU	Begründung
Dichromtris (chromat)	24613-89-6	246-356-2	Karzinogen (Art. 57a)
Chromtrioxid	1333-82-0	215-607-8	Karzinogen und mutagen (Art. 57a und 57b)
Kaliumdichromat	7778-50-9	231-906-6	Karzinogen, mutagen und reprotoxisch (Art. 57a, 57b und 57c)
Ammonium-dichromat	7789-09-5	232-143-1	Karzinogen, mutagen und reprotoxisch (Art. 57a, 57b und 57c)
Natriumchromat	7775-11-3	231-889-5	Karzinogen, mutagen und reprotoxisch (Art. 57a, 57b und 57c)
Kaliumchromat	7789-00-6	232-140-5	Karzinogen und mutagen (Art. 57a und 57b)
Blei sulfo-chromat gelb (C.I. Pigment Yellow 34)	1344-37-2	232-693-2	Karzinogen und reprotoxisch (Art. 57a und 57c)
Blei chromate molybdat sulfat	12656-85-8	235-759- 9	Karzinogen und reprotoxisch (Art. 57a und

	rot (C.I. Pigment Red 104)			57c)
	Bleichromat	7758-97-6	231-846-0	Karzinogen und repro-toxisch (Art. 57a und 57c)
	Natrium-dichromat	7789-12-0 1058801-9	234-190-3	Karzinogen, mutagen und reprotoxisch (Art. 57a, 57b und 57c)
	Strontium-chromat	7789-06-2	232-142-6	Karzinogen (Art. 57a)
POPs (Stockholm Konvention)	Nein			
Endokrine Wirkung	Nicht belegt, basierend auf den verfügbaren Informationen			

7.6 Existierende UQN Vorschläge für Chrom

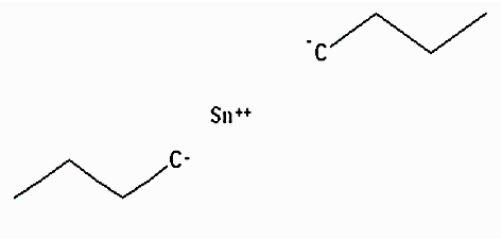
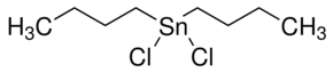
	Cr(III)	Cr(VI)	
EQS Süß- und Küstengewässer, Klasse 1	---	0,2 µg.L^{-1}	Norwegen, Klima- og forurensningsdirektoratet, 2012
QC AQL Süßwasser	8,9 µg.L^{-1}	1 µg.L^{-1}	Canada, CCME-Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999
QC AQL PNEC	4,7 µg.L^{-1}	3,4 µg.L^{-1}	EU, European Commission, 2005
PNEC Süßwasser langfristig	4,7 µg.L^{-1}	3,4 µg.L^{-1}	UK, Maycock et al., 2007
EQS Süß- und Küstengewässer, Klasse 2 (PNEC)	4,7 µg.L^{-1}	3,4 µg.L^{-1}	Norwegen, Klima- og forurensningsdirektoratet, 2012
JD-UQN Binnenoberflächen-gewässer (Flüsse und Seen)	Cr (III + VI): HK* + 3,4 µg.L^{-1}		IKSR, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009
PNEC Süßwasser kurzfristig	32 µg.L^{-1}	---	UK, Maycock et al., 2007
QS AQL	50 µg.L^{-1}	10 µg.L^{-1}	Schweiz, Behra et al., 1994
QC AQL Süßwasser CCC	74 µg.L^{-1}	11 µg.L^{-1}	USA, US EPA, 2009
QC AQL Süßwasser CMC	570 µg.L^{-1}	16 µg.L^{-1}	USA, US EPA, 2009
EQS Süß- und Küstengewässer, Klasse 3 (kurzzeitig)	36 µg.L^{-1}		Norwegen, Klima- og forurensningsdirektoratet, 2012
EQS Süß- und Küstengewässer, Klasse 4 (akut)	360 µg.L^{-1}		Norwegen, Klima- og forurensningsdirektoratet, 2012
JD-UQN Küsten- und Übergangsgewässer	Cr (III + VI): HK* + 0,6 µg.L^{-1}		IKSR, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009
PNEC Meerwasser langfristig	---	0,6 µg.L^{-1}	UK, Maycock et al., 2007

QC AQL Meerwasser	56 µg.L^{-1}	1,5 µg.L^{-1}	Canada, CCME-Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999
PNEC Meerwasser kurzfristig	---	32 µg.L^{-1}	UK, Maycock et al., 2007
QC AQL Meerwasser CCC	---	50 µg.L^{-1}	USA, US EPA, 2009
QC AQL Meerwasser CMC	---	1100 µg.L^{-1}	USA, US EPA, 2009
EQS Sediment, Klasse 1	60000 µg.kg$^{-1}_{dw}$		Norwegen, Klima- og forurensningsdirektoratet, 2012
QC AQL Sediment	80000 µg.kg$^{-1}_{dw}$	---	EU, European Commission, 2005
AA AQL Sediment	80000 µg.kg$^{-1}_{dw}$ (+ HK)		IKSR, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009
EQS Sediment, Klasse 2 (PNEC)	620000 µg.kg^{-1}		Norwegen, Klima- og forurensningsdirektoratet, 2012
EQS Sediment, Klasse 3 (short-term)	6000000 µg.kg^{-1}		Norwegen, Klima- og forurensningsdirektoratet, 2012
EQS Sediment, Klasse 4 (acute)	60000000 µg.kg^{-1}		Norwegen, Klima- og forurensningsdirektoratet, 2012
Zielwert, Schwebstoffe	100000 µg.kg$^{-1}_{dw}$		IKSR, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009

HK = Hintergrundkonzentration (Oberflächengewässer) = ca. 0,02 – 0,5, Rhein = 0,38 (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, 2009)

8 Dibutylzinn-Kation Zusammenfassung

8.1 Chemische Identität

Name	**Dibutylzinn**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	-
CAS Name	Tin($^{2+}$),dibutyl-, ion
Chemikalienklasse	Zinnorganische Verbindungen
CAS Nummer	14488-53-0
EC Nummer	-
Summenformel	$C_8H_{18}Sn$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	232,9
Name	Dibutylzinndichlorid
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	-
CAS Name	Dibutyl(dichloro)stannane
Chemikalienklasse	Zinnorganische Verbindungen
CAS Nummer	683-18-1
EC Nummer	211-670-0
Summenformel	$C_8H_{18}Cl_2Sn$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	303,8445

Zinnorganische Verbindungen werden als PVC-Stabilisatoren, Katalysatoren für Polymere und Beschichtungen für Glas verwendet. Außerdem werden sie als Ladungskontrollmittel für die Aufladung von Tonern oder als Stabilisator von Druckertinte eingesetzt (van Herwijnen, 2012).

Für Dibutylzinn-Kationen (DBT) sind nur wenige Daten zur Ökotoxizität veröffentlicht. Die meisten Toxizitätsstudien mit DBT wurden mit Säugetieren durchgeführt, mit aquatischen Organismen gibt es nur wenige Studien. Die jüngste Umweltrisikobewertung für Dibutylzinn wurde durch das Niederländische Institut für öffentliche Gesundheit und Umwelt (RIVM) (van Herwijnen, 2012) durchgeführt. Die Bewertung baut auf Daten zu Dibutylzinndichlorid (DBTC) auf, die durch die internationale Kommission zum Schutz des Rheins bewertet und im Bericht „Afleiding Kombi milieukwaliteitsnormen voor Rijnrelevante stoffen“ veröffentlicht wurden (ICBR, 2009).

Da Dibutylzinndichlorid unter Umweltbedingungen rasch zum Dibutylzinn-Kation dissoziiert, das zu Dibutylzinn-Oxid, -Hydroxid, sowie -Karbonat umgewandelt wird, wurde es als zulässig erachtet, die vorliegende Bewertung auf Basis der Daten zu Dibutylzinndichlorid vorzunehmen.

8.2 Verhalten in der Umwelt

Dibutylzinndichlorid ist gut wasserlöslich (33 $g.L^{-1}$ bei 20 °C). In Wasser dissoziiert Dibutylzinn-dichlorid zum Dibutylzinn-Kation. Kationen adsorbieren stärker an Sediment und Schwebstoffe, als ihre neutralen Partner (ToxNet). Dibutylzinn-Kationen verhalten sich bei einer Reaktion mit Wasser wie eine einfache protische Säure (Maguire, 1985). In Salzwasser kann das Chloridion mit Hydroxydionen effektiv konkurrieren, wobei in Anwesenheit von Dibutylzinndichlorid eine Mischung der Dibutylzinnverbindungen entsteht (Donard, 1985).

Dibutylzinndichlorid ist mit einem Abbau von ca. 6 % in 28 Tagen im modifizierten Sturm-Test biologisch nicht leicht abbaubar (ECHA, 2013). Der biologische Abbau (DT_{50}) von Dibutylzinn beträgt 150 Tage in Wasser (Karlsson, Jahr unbekannt) und 120 - 150 Tage in Sediment (EC, 2006). Eine Verflüchtigung von Dibutylzinn aus der Wasserphase stellt keinen bedeutenden Abbauweg dar (ToxNet).

Im Boden dissoziiert Dibutylzinndichlorid zu Dibutylzinn-Kation, das als solches verbleibt oder rasch zu Dibutylzinnoxid, -Hydroxid, -Karbonat bzw. -Hydrat umgewandelt wird (Blunden und Chapman, 1986). Die Halbwertszeit (DT_{50}) von Dibutylzinn im Boden beträgt 122 Tage (Terytze et al, 2000). Die log K_{oc}-Werte von Dibutylzinn zwischen 3,21 und 5,78 (van Herwijnen, 2012) deuten auf eine mäßige Mobilität des Dibutylzinn im Boden hin.

8.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen wurde nach der Wasserrahmenrichtlinie, Anhang 5 (WFD 2000/60/EC) die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,2 $\mu g.L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN*
$MAC_{freshwater, eco}$	Scenedesmus obliquus / 96 h / DBTC EC_{50} (growth rate): 40 µg DBTC.L^{-1} EC_{50} (growth rate): 30 µg DBT.L^{-1}	10	3,0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		50	0,60 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	Mytilis edulis / 33 d / DBT NOEC : 2 LOEC : 20	10	0,20 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		10	0,20 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, sed}$	0,2 µg.L^{-1}	EqP	452 µg.kg^{-1}_{ww} 1175 µg.kg^{-1}_{dw}
$AA\text{-}QS_{saltwater, sed}$	0,2 µg.L^{-1}	EqP	452 µg.kg^{-1}_{ww} 1175 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec pois}$	Rat / 90 days / oral / Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test (DBTC) NOEC: 30000 µg.kg^{-1}	90	1,9 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh food}$	TDI: 0,25 µg.kg^{-1} bw/day	-	1522 µg.kg^{-1} 11 µg.L^{-1}

* Konzentrationen angegeben als DBT Kation

8.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

8.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Es wurde eine Bewertung für den Schutz pelagischer Organismen durchgeführt.

Für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Zusätzlich wurden in der Literatur Daten zu Bakterien und Mollusken gefunden. Das niedrigste akute Ergebnis ist eine EC_{50} von 40 µg.L^{-1} für Algen (*Scenedesmus obliquus* und *Skeletonema costatum*). Die Studie wurde mit Dibutylzinndichlorid durchgeführt. Dies ergibt, bezogen auf Dibutylzinn, eine EC_{50} von 30 µg.L^{-1}. Die für Dibutylzinn berechnete EC_{50} wurde zur Herleitung des MAC-QS verwendet. Aufgrund dessen, dass der Grunddatensatz vorliegt und es sich um einen Stoff mit bekanntem Wirkmechanismus handelt, wurde ein Bewertungsfaktor von 10 gewählt.

Mit diesem Bewertungsfaktor ergibt sich für Dibutylzinn ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 3,0 µg DBT.L^{-1}.

8.4.2 Meeresumwelt

Für den Bereich der marinen Organismen lagen Kurzzeitergebnisse für Salzwasserbakterien und Mollusken für die Bewertung vor. Diese Organismen repräsentieren zusätzliche spezifische taxonomische Gruppen. Auf Grundlage der zusätzlichen taxonomischen Gruppen und auf Basis des Datensatzes für Süßwasserorganismen ergibt sich für die MAC-$QS_{saltwater, eco}$-Ableitung ein Bewertungsfaktor von 50.

Es ergibt sich für Dibutylzinn ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,60 µg DBT.L^{-1}.

8.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

8.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt

Für die Bewertung der Langzeiteffekte in Süß- und Salzwasser liegen neben dem Grunddatensatz auch Ergebnisse für zusätzliche spezifische taxonomische Gruppen vor (Mollusken und Echinodermen). Das niedrigste belastbare Langzeittestergebnis ist die NOEC von 2,0 $\mu g.L^{-1}$ (umgerechnet auf Dibutylzinn) und basiert auf der Überlebensrate von Muscheln (*Mytilus edulis*). Dieser Wert wurde für die AA-QS-Ableitung für Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt verwendet. Bei Verwendung eines Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,20 µg $DBT.L^{-1}$ und ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,20 µg $DBT.L^{-1}$.

8.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien zur Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt. Der Wert des log K_{oc} liegt zwischen 3.21 und 5.78 und überschreitet somit den Schwellenwert von 3.

Aufgrund dessen, dass für Sedimentlebewesen keine Testergebnisse vorliegen, wurde zur Ermittlung der Qualitätsnormen der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning) gewählt. Diesem Ansatz lag die AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,2 $\mu g.L^{-1}$ zugrunde. Gemäß dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) wurde ein $QS_{sediment, fw EqP}$ und ein $QS_{sediment, sw EqP}$ von jeweils 1175 $\mu g.kg^{-1}$ (TG) abgeleitet.

8.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Die Kriterien, die eine Bewertung zum Schutz vor Sekundärvergiftungen in der Nahrungskette verlangen, sind erfüllt. Der BCF liegt bei 135 und überschreitet somit den Schwellenwert von 100. Die Qualitätsnorm für Biota wurde gemäß dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) und auf Grundlage einer NOEC von 30000 $\mu g.kg^{-1}$ aus einem 90 Tage Screening-Test mit Ratte (Reproduktions-/Entwicklungstoxizität) abgeleitet. Es wurde ein Bewertungsfaktor von 90 angewandt, woraus sich ein $QS_{biota, sec pois,}$ von 1,9 $\mu g.L^{-1}$ für Süß- und Salzwasserorganismen ergibt.

8.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten wurde aufgrund einer möglichen Bioakkumulation von DBT im Nahrungsnetz und aufgrund der Klassifizierung von DBTC als fortpflanzungsgefährdend (Kategorie 1B) gemäß CLP (2008) durchgeführt. Auch die Kriterien für die spezifische Zielorgan -Toxizität nach wiederholter Exposition (STOT RE Kategorie 1) werden von DBTC erfüllt.

Eine vorläufige $QS_{biota, hh food}$ wurde auf der Grundlage des verfügbaren, von der EFSA (2004) abgeschätzten, TDI-Wertes (0,25 $\mu g.kg^{-1}$ Körpergewicht) abgeleitet. Aus chronischen Fütterungsstudien liegt ein NOAEL im Bezug auf die Immuntoxizität von DBT 25 $\mu g.kg^{-1}$ Körpergewicht pro Tag vor.

Der Bewertung liegen keine BMF oder BAF Werte zugrunde. Ein Standard-BMF von 1 wurde gemäß des Guidance-Dokument Nr. 27 (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota, hh food}$ liegt unter Berücksichtigung des menschlichen Körpergewichtes (70 kg), des Verbrauchs von Fischereierzeugnissen

(0,115 $kg.d^{-1}$) bei 1522 $\mu g.kg^{-1}$ und entspricht einer Konzentration von 11 $\mu g.L^{-1}$ in der Wasserphase für Süß-und Meerwasser.

8.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I der Richtlinie 91/414/EEC Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt die vP and T Kriterien (Regulation (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 122 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser) = 150 d (vP Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Sediment) = 120-150 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 135 (Leber) BCF = 60 (Niere) BCF = 46 (Wirbelknochen) BCF = 12 (Muskel) (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Für DBT sind keine Daten bezüglich der Klassifikation vorhanden. Allerdings erfüllt DBTC die Kriterien für die Klassifikation als reproduktionstoxisch (Kategorie 1B) gemäß CLP (2008) und ist eingestuft als STOT RE (Kategorie 1) für Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition. Aquatische NOEC Werte sind < 10 $\mu g.L^{-1}$
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Dibutylzinn ist nicht aufgeführt. Dibutylzinndichlorid (DBTC) ist gelistet.
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Ja

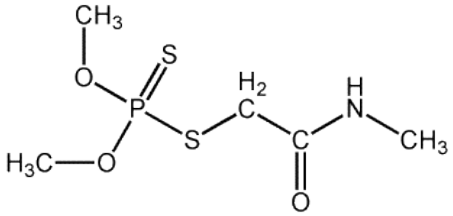
8.10 Existierende Qualitätsstandards für Dibutylzinn

$MAC_{freshwater}$ [1]	0,30 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MAC_{saltwater}$ [1]	0,15 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MPC_{freshwater}$ 1	0,15 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MPC_{saltwater}$ [1]	0,15 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MPC_{sediment, eco}$ [1]	370 µg.kg dw^{-1}	van Herwijnen, 2012
PNEC[2]	0,4 µg.L^{-1}	Floyd und George, 2005
UQN[3]	0,0077 µg.L^{-1}	Karlsson, Jahr unbekannt

[1] MPC – höchstzulässige Konzentration (gleichwertig dem AA-QS)
[2] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)
[3] UQN oberirdische Gewässer einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer nach § 7 Absatz 5 Satz 2 des Wasserhaushaltsgesetzes

9 Dimethoat Zusammenfassung

9.1 Chemische Identität

Name	**Dimethoat**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	O,O-Dimethyl-S-(2-oxo-3-azabutyl)dithiophosphat; O,O-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoyl)methyldithiophosphat; Dithiophosphorsäure-O,O-dimethyl-S-(2-(methylamino)-2-oxoethyl)ester
IUPAC Name	Phosphorodithioic acid, O,O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] ester
Chemikalienklasse	Thiophosphorsäureester
CAS Nummer	60-51-5
EU Nummer	200-480-3
Summenformel	$C_5H_{12}NO_4PS_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol-1)	229,3

Dimethoate ist ein Insektizid, Akarizid und Nematozid aus der Gruppe der Thiophosphorsäure-ester (EFSA, 2005).

9.2 Verhalten in der Umwelt

Es wird erwartet, dass Dimethoat primär in Böden und Oberflächengewässer freigesetzt wird.

In Oberflächenwasser gelangt es über den Ablauf von oder durch Aufsprühen auf behandelte landwirtschaftliche Flächen. Die Halbwertszeit (DT_{50}) in Böden liegt zwischen 2,0 bis 4,1 Tage (Laboruntersuchungen) und 4,6 bis 9,8 Tage unter Feldbedingungen. Dies deutet auf einen schnellen Abbau der Substanz im Boden hin. Zusammen mit einem K_{oc} zwischen 16,25 und 51,88 $L.kg^{-1}$ ergibt sich eine zu erwartende hohe Mobilität von Dimethoat in Boden. Zusätzlich kann es zu einer schnellen Adsorption an Schwebstoffe und Sedimente kommen. Dimethoat ist in Wasser sehr gut löslich (Wasserlöslichkeit: 39,8 $g.L^{-1}$) und hat eine Halbwertszeit von 68 Tagen in Wasser bei pH 7 bzw. 4,4 Tagen bei pH 9. Bei einem log K_{ow} von 0,704 ist eine Bioakkumulation von Dimethoat im Nahrungsnetz nicht zu erwarten.

9.3 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,07 $\mu g.L^{-1}$) als Gesamt UQN vorgeschlagen. Es ist zu

prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QNwater	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungsfaktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	SSD HC_5 mit Crustacean und Insekten HC_5 : 9,8 µg.L^{-1}	10	0,98 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,098 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Baetis rhodani* / 96 h / Durchfluss LC_{50} : 7,0 µg.L^{-1}	100	0,07 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		1000	0,007 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	---	---	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$	---	---	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	---	---	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	---	---	Nicht erforderlich

9.4 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

9.4.1 Binnen-/Oberflächengewässer

Ergebnisse von Kurzzeit-Toxizitätsstudien mit den empfindlichsten taxonomischen Gruppen waren verfügbar (Algen, wirbellose Tiere, Insekten, Fische). Die niedrigste LC_{50} lag bei 7,0 µg.L^{-1} und stammt aus einem Versuch mit der Eintagsfliege *Baetis rhodani*. Dieser Wert wurde für die MAC-$QS_{freshwater, eco}$ Ableitung verwendet. Ein Bewertungsfaktor von 10 kann aufgrund der spezifischen Wirkweise von Dimethoat und des repräsentativen Datensatzes an Kurzzeit-Toxizitätsstudien für die Ableitung genutzt werden. Die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ auf Basis eines Bewertungsfaktors von 10 ergibt eine MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,70 µg.L^{-1}.

Die große Anzahl der Testergebnisse (44 Daten aus 7 taxonomischen Gruppen) lässt die Ableitung eines HC_5 Wertes mittels SSD mit ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004) als sinnvoll erscheinen. Das Schweizer Oekotoxzentrum (2013) führte eine SSD mit den Daten von Arten der taxonomischen Gruppen durch, die am empfindlichsten auf den Acetylcholinesterase-Hemmer reagierten (Crustacea und Insecta, n=15). Es wurde ein HC_5 von 9,77 µg.L^{-1} berechnet. Aufgrund der Vielzahl an Kurzzeit-Toxizitätsstudien (n=15) waren die Anforderungen des TGD zur Ableitung einer UQN (EC, 2011) erfüllt. Die MAC-$QS_{freshwater, eco}$, die sich aus der SSD mit den empfindlichsten Arten ergab, wurde daher als relevante MAC-$QS_{freshwater, eco}$ eingestuft. Das Oekozentrum (2013) verwendete einen Faktor von 10 zur Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$, da die 15 Spezies die erforderliche Mindestzahl darstellten und die Insekten scheinbar eine höhere Sensitivität aufwiesen als die Krustentiere. MAC-$QS_{freshwater, eco}$ liegt somit bei 0,98 µg.L^{-1}.

9.4.2 Meeresumwelt

Auch für die Meeresumwelt lagen Ergebnisse aus Kurzzeit-Toxizitätsstudien mit Krebstieren, Insekten und verschiedene Fischarten aus der Literatur vor. Die Insekten stellten den empfindlichsten Organismus dar. Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurden die Effektkonzentrationen mit denen, die mit Süßwasserorganismen erstellt wurden, gepoolt. Es lagen keine zusätzlichen taxonomischen Gruppen für den Bereich der Meeresumwelt vor. Es wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ ein zusätzlicher Bewertungsfaktor von 10 verwendet, was zu einem Bewertungsfaktor von 100 führt, der auf die HC_5 der SSD für Süßwasserorganismen angewandt wurde.

Hieraus ergibt sich ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,098 $\mu g.L^{-1}$.

9.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

9.5.1 Binnen-/Oberflächengewässer

Die niedrigste NOEC aus einer chronischen Studie ergab sich in einem Reproduktionstest mit *Daphnia magna* und lag bei 24 $\mu g.L^{-1}$. Auf Grundlage des vorliegenden Datensets sind Invertebraten die empfindlichste Art. Der NOEC-Wert aus der chronischen Studie mit *Daphnia magna* wurde für die AA-QS Ableitung genutzt. Ein Bewertungsfaktor von 10 wurde angewandt. Es ergab sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 2,4 $\mu g.L^{-1}$.

Dieser NOEC Wert von 24 $\mu g.L^{-1}$ ist jedoch höher als der niedrigste LC_{50}-Wert aus einer Akutstudie (LC_{50} von 7 $\mu g.L^{-1}$ für *Baetis rhodani)*. In diesem Fall wird im TGD für UQN (EC, 2011) vorgeschlagen, zur AA-$QS_{freshwater, eco}$ Ableitung einen Bewertungsfaktor von 100 auf den niedrigsten E/LC_{50} Wert des Kurzzeittest anzuwenden, wenn für diese Gruppe/Familie kein chronischer Wert vorhanden ist.

Daraus resultiert ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,07 $\mu g.L^{-1}$.

9.5.2 Meeresumwelt

Für marine Organismen lagen keine Ergebnisse aus chronischen Studien vor. Gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) ist somit ein Bewertungsfaktor zu wählen, der 10-mal höher ist als der Faktor für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$. Die AA-$QS_{freshwater, eco}$ wurde mit einem Bewertungsfaktor von 1000 abgeleitet.

Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,007 $\mu g.L^{-1}$.

9.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die log K_{ow} von Dimethoat liegt unter dem Schwellenwert von 3, die mittlere K_{oc} liegt bei 30,1 $L.kg^{-1}$. Unter diesen Voraussetzungen ist die Ableitung der $QS_{sediment}$ zum Schutz benthischer Organismen gemäß TGD für UQN (EC, 2011) nicht erforderlich.

9.7 Ableitung der Biota Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Dimethoat hat aufgrund des niedrigen K_{ow} von 0,704, die unterhalb des Schwellenwertes von 3 liegt, kein Potential in der Nahrungskette zu akkumulieren. Aufgrund des niedrigen Bioakkumulationspotentials im Nahrungsnetz wurde keine Ableitung einer $QS_{biota\ sec.pois}$ durchgeführt.

9.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Für Dimethoat wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist.

9.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht anwendbar
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) EC Richtlinie 1107/2009	Aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 2,0 – 4,1 d (Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser) = 12,5 – 14,8 d (Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Wasser/Sediment = 13,2 – 17,2 d (Schwellenwert Sediment > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1,1 - 6 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2). Es gibt keine Hinweise auf chronische Toxizität oder Spezifischen Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2) gemäß CLP (2008). Aquatische NOEC Werte sind > 10 µg.L^{-1}
Stoffe mit besonderer Besorgnis (SVHC) (1907/2006/EC)	Nein

POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Daten aus Versuchen mit Schnecken deuten daraufhin, dass es eine endokrine Wirkung auf die Eiproduktion und –entwicklung geben kann. Diese Hypothese muss noch bestätigt werden (UK, 2007).

9.10 Existierende Qualitätsstandards für Dimethoat

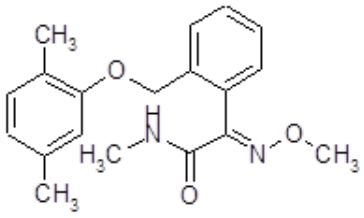
Trinkwasser-Standards für Dimethoat gibt es von der Bundesanstalt für Risikobewertung (BfR, 2013), der Europäischen Union (EU-Richtlinie 98/83/EG) und der EFSA (2005). Nach Angaben der BfR (2013) liegt der Trinkwasser Leitwert bei 4,0 µg.L^{-1} für Dimethoat. Nach der EU-Richtlinie 98/83/EG ergibt sich ein Trinkwassergrenzwert von 0,10 µg.L^{-1}, während der Trinkwasser-Grenzwert nach der EFSA (2005) bei 6,0 µg.L^{-1} liegt.

$PNEC_{freshwater, long-term}$ $PNEC_{saltwater, long-term}$	0,48 µg.L^{-1}	UK, 2007
$PNEC_{freshwater, short-term}$ $PNEC_{saltwater, long-term}$	4,0 µg.L^{-1}	UK, 2007
$AA\text{-}EQS_{freshwater}$ $MAC\text{-}EQS_{freshwater}$	0,07 µg.L^{-1} 0,7 µg.L^{-1}	Oekozentrum, 2013
$MPC_{eco, water}$ $MPC_{dw\ water}$ $MPC_{eco, saltwater}$ $MAC_{eco, water}$	0,07 µg.L^{-1} 0,10 µg.L^{-1} 0,07 µg.L^{-1} 0,70 µg.L^{-1}	RIVM, 2008
Trinkwassergrenzwert	0,10 µg.L^{-1}	Directive 98/83/EC
Trinkwasser Leitwert	4,0 µg.L^{-1}	BfR, 2013
Trinkwasser-Maßnahmewerte (MW TW des UBA)	10 µg.L^{-1}	BfR, 2013
Trinkwassergrenzwert	6,0 µg.L^{-1}	EFSA, 2005

[1] MPC_{water} – höchstzulässige Konzentration im Wasser (gleichwertig dem $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$)
[2] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$)

10 Dimoxystrobin Zusammenfassung

10.1 Chemische Identität

Name	**Dimoxystrobin**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	(E)-2-(Methoxyimino)-N-methyl-2-[α-(2,5-xylyloxy)-o-tolyl]acetamid
Synonyme	-
Chemikalienklasse	Strobilurine
CAS Nummer	149961-52-4
EU Nummer	-
Summenformel	C_{19} H_{22} N_2 O_3
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol-1)	326,4

Eine ausführlich Evaluierung von Dimoxystrobin wurde unter der EU-Richtlinie 91/414/EWG durchgeführt und der Evaluierungsbericht von der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA, 2005a-f) veröffentlicht.

Dimoxystrobin wird primär als Pflanzenschutzmittel und zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt. Es findet seine Anwendung auch im Innenbereich von Gebäuden. Laut der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit wird Dimoxystrobin bei Winterweizen zwischen den BBCH-Wachstumsstadien 49 und 69 gegen bestimmter Pilzerreger, z.B. *Septoria tritici, Fusarium spp, Drechslera tritici repentes, Puccinia recondita, Cladosporium spp.* und *Leptosphaeria nodorum,* verwendet (EFSA, 2005a).

10.2 Verhalten in der Umwelt

Der Haupteintragspfad von Dimoxystrobin in die Umwelt erfolgt aufgrund der Nutzung als Pflanzenschutzmittel über den Boden. Je nach Bodenart liegt die Abbaurate in Böden zwischen 88 und 401 Tagen, woraus sich auf eine lange Verweilzeit der Substanz in Böden schließen lässt. Anhand der K_{oc} Werte von Dimoxystrobin zwischen 195,8 und 935,3 $L.kg^{-1}$ (Mittelwert 486 $L.kg^{-1}$, DAR, EFSA, 2005a) wird die Mobilität als gering bis mäßig eingestuft.

Dimoxystrobin ist schwach wasserlöslich mit einer Löslichkeit zwischen 4,3 $mg.L^{-1}$ (pH 5,7) und 3,5 $mg.L^{-1}$ (pH 8). Eine Adsorption von Dimoxystrobin an Sediment oder Schwebstoffe kann bei einer Freisetzung in Oberflächengewässer nicht ausgeschlossen werden. Hydrolyseprozesse

werden in diesem Fall nicht erwartet, da Dimoxystrobin bei pH-Werten von 4, 7 und 9 stabil ist. Die Halbwertszeit bei einer Photolyse in wässriger Umgebung liegt bei > 30 Tagen. Dimoxystrobin ist nicht leicht biologisch abbaubar. Die Halbwertszeit in Wasser liegt zwischen 60 und 69 Tagen und überschreitet somit den Schwellenwert von 60 Tagen für sehr persistente Chemikalien. Auch eine Verflüchtigung von Dimoxystrobin ist aufgrund eines geringen Dampfdrucks und einer geringen Henry Konstante unwahrscheinlich.

Eine Bioakkumulation im Nahrungsnetz ist für Dimoxystrobin nicht zu erwarten. Der gemessene Bioakkumulationsfaktor liegt bei 48. Zusätzlich hat sich gezeigt, dass sich schnell Metabolite bilden, die, basierend auf Studien zur Biokinetik bei Säugetieren, wieder ausgeschieden werden.

In Böden bildet Dimoxystrobin verschiedene Metabolite. Die Metabolite 505M01, 505M08 und 505M09 sind dabei weniger persistent als die Muttersubstanz, wurden aber im Sickerwasser von Böden nachgewiesen.

In einer Wasser-Sediment-Studie wurden nur geringe Konzentrationen dieser Metabolite in der Wasser oder Sedimentphase gefunden (EFSA 2005a).

10.3 Ableitung der Qualitätsnorm für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL (2000/60/EC) Anhang 5 (WFD, 2000), wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,03 µg.L^{-1}) als “Gesamt” UQN vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QNwater	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Acipenser ruthenus L.* / 48 h (Dottersack Stadium) LC_{50} : 20 µg.L^{-1}	10	2,0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 97 d / ELS NOEC : 0,3 µg.L^{-1}	10	0,03 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,003 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	$QS_{freshwater}$: 0,03 µg.L^{-1}	EqP	0,19 µg.kg^{-1}_{ww} 0,49 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	$QS_{saltwater}$: 0,003 µg.L^{-1}	EqP	0,019 µg.kg^{-1}_{ww} 0,049 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	ADI : 4 µg/kg bw/day	-	244 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 5,1 µg.L^{-1}

10.4 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

10.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Fische und Krustentiere zeigen ähnliche Empfindlichkeiten gegenüber Dimoxytrobin. Der niedrigste LC_{50} Wert von 20 µg.L^{-1} stammt aus einem Test über 48 Stunden mit *Acipenser ruthenus* L im Dottersackstadium, der für die MAC-QS Herleitung verwendet wurde. Mit einem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-QS von 2,0 µg.L^{-1}. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde angewandt, da repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe in dem Datensatz enthalten sind und es sich um eine Substanz mit bekanntem, spezifischem Wirkmechanismus handelt. Zusätzlich liegen auch Daten für Sedimentorganismen und eine weitere taxonomische Gruppe (Mollusken) für Dimoxystrobin vor.

10.4.2 Meeresumwelt

Es sind keine Studien mit Salzwasserorganismen der verschiedenen taxonomischen Gruppen verfügbar. Demzufolge wurde die MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ auf Grundlage des Datensatzes für Süßwasserorganismen abgeleitet. Mit einem Bewertungsfaktor von 100 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,2 µg.L^{-1}.

10.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

10.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Aus Langzeitstudien liegen Daten für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen vor. Die empfindlichste NOEC von 0,1 µg.L^{-1} wurde in einem 7 Tage Test mit *Acipenser ruthens* L erhoben. Der hierbei betrachtete Endpunkt „Gewicht“ hat allerdings auch wegen der kurzen Testdauer nur geringe ökologische Signifikanz. Für die Ableitung der AA-QS wurde daher die NOEC von 0,3 µg.L^{-1} aus einem 97 Tage Fisch Early Life Stage Test verwendet. Gemäß der Leitlinie zur UQN-Ableitung (EC, 2011) wird ein Bewertungsfaktor von 10 angewandt, da in dem Datensatz bestehend aus drei taxonomischen Gruppen repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe enthalten sind.

Mit einem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Langzeit-Qualitätskriterium AA-QS von 0,03 µg.L^{-1}.

Daten der EFSA aus einer Mesokosmenstudie wurden ebenfalls zur Bewertung herangezogen. Hierbei konnten keine direkten toxischen Effekte auf Phytoplankton oder auf den Schlupf von Insekten bei Konzentrationen von 1,7 / 5,0 / 15 und 45 µg a.s.L^{-1} festgestellt werden. Eine „ökologisch akzeptable Konzentration (NOEAC)“ von 15 µg.L^{-1} wurde anhand der Mesokosmenstudie festgelegt. Fische, die die sensitivsten Organismen bei den Langzeittests darstellten, waren in dieser Studie nicht enthalten. Die Resultate der Mesokosmenstudie wurden daher in die Bewertung mit aufgenommen, aber für die Erstellung der Qualitätskriterien nicht weiter berücksichtigt.

10.5.2 Meeresumwelt

Daten zu Langzeitstudien mit marinen Organismen sind nicht verfügbar. Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor. Hierbei umfasst der Datensatz drei Trophiestufen. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 0,3 µg.L^{-1}, der in der Studie mit

Süßwasserorganismen erhoben wurde, angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,003 µg.L^{-1}.

10.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für eine Beurteilung der Auswirkungen auf Sedimentorganismen sind erfüllt, da der log K_{oc}-Wert von Dimoxystrobin 3,59 beträgt und somit den Schwellenwerte von ≥ 3 zur Sedimentbewertung überschreitet.

Bei der vorliegenden Studie zur Wirkung von Dimoxystrobin auf Sedimentlebewesen erfolgte die Applikation der Substanz über die Wasserphase. Für die Ableitung der $QS_{sediment}$ wurde die Gleichgewichtsverteilungsmethode (EqP) verwendet. Die Ableitung der $QS_{sediment}$ erfolgte auf Grundlage der AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,03 µg.L^{-1}, eines Kd-Wertes von 8,18 L.kg^{-1} und eines K_{oc} Wertes von 486 L.kg^{-1}. Hieraus ergibt sich ein $QS_{sedimentfreshwater, Eqp}$ von 0,19 µg.kg^{-1} (FG) und 0,49 µg.kg^{-1} (TG). Die Ableitung erfolgte nach der Leitlinie zur UQN Ableitung (EC, 2011). Für die Meeresumwelt wurde ein $QS_{sediment\ saltwater}$ von 0,019 µg.kg^{-1} (FG) und 0,049 µg.kg^{-1} (TG) anhand der $QS_{saltwater, eco}$ von 0,003 µg.L^{-1} abgeleitet.

10.7 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es ist keine Biota Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere durch kontaminierte Beute erwartet wird. Ein niedriges Bioakkumulationspotential, basierend auf einem berechneten BCF von 48, zusammen mit der Tatsache, dass der Stoff über keine hohe intrinsische Toxizität für Säugetiere und Vögel verfügt, belegen diese Einschätzung.

10.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Dimoxystrobin erfüllt die Kriterien für die Einstufung als krebserzeugend (Kategorie 2) und reproduktionstoxisch (Kategorie 2) nach CLP (2008) und erfüllt damit die Anforderungen zur Ableitung eines Biota Standards für den Menschen, die sich ausschließlich durch die potentiell gefährlichen Eigenschafen der Chemikalie begründen.

Somit wurde eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt und eine vorläufige $QS_{biota, hh\ food}$ auf Grundlage des verfügbaren ADI-Wertes von 4 µg.kg^{-1} bw.d^{-1}, abgeschätzt von der EFSA (2012), abgeleitet.
Da kein BMF oder BAF zur Verfügung stand, wurde ein BMF von 1 gemäß der Leitlinie zur UQN Ableitung (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota, hh\ food}$ von 243,5 µg.kg^{-1} wurde auf Basis folgender Annahmen abgeleitet: 70 kg Körpergewicht, 0,115 kg.d^{-1} Verzehr von Fischerei Erzeugnissen und einem gemessenen BCF von 48.

Die $QS_{biota, hh\ food}$ von 243,5 µg.kg^{-1} entspricht einer Wasserkonzentration von 5,07 µg.L^{-1} (Süß-und Meerwasser).

10.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nein
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nein
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nein
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt vP und T Kriterien (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 88 – 401 d (vP Schwellenwert > 180 d) 57,6 – 131,6 d (Freiland) DT_{50} (Wasser) = 60 – 69 d (vP Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Wsser/Sediment) = 26,9 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 48 (P Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 2) und reproduktionstoxisch (Kategorie 2) gemäß CLP (2008). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Rreproduktionstoxisch (Kategorie 2), Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Keine Daten

10.10 Existierende Qualitätsstandards für Dimoxystrobin

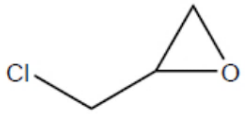
Da weder Trinkwasser Standardwerte von der EU noch der WHO verfügbar waren, wurde der generell für Pestizide geltende Trinkwasser-Standard der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft (EG Richtlinie 98/83/EG (EU, 1998) mit 0,1 µg.L^{-1} verwendet.

$PEC_{surface\ water}$*	1,85 µg.L^{-1}	EFSA, 2005d

* Berechnete Umweltkonzentration in Oberflächengewässer nach bestimmungsgemäßer Pflanzenschutzmittelanwendung

11 Epichlorhydrin Zusammenfassung

11.1 Chemische Identität

Name	**Epichlorhydrin**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Chloromethyloxiran
CAS Name	1-Chlor-2,3-epoxypropan
Chemikalienklasse	Chlororganische Verbindung und Epoxide
CAS Nummer	106-89-8
EC Nummer	203-439-8
Summenformel	C_3H_5ClO
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	92,53

Epichlorhydrin kommt in der Umwelt nicht als natürlicher Stoff vor. Es wird kommerziell aus Chlor und Propylen hergestellt oder aus Salzsäure und natürlichem Glycerin erzeugt (Solvay, 2007a). Epichlorhydrin wird als Bestandteil von Epoxidharzen und Glycerin verwendet, aber auch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Glycerin- und Glycidol-Derivaten, die als Weichmacher, Stabilisatoren, Lösungsmittel, Farbstoff-Zwischenprodukte, oberflächenaktive Mittel und Arzneimitteln verwendet werden. Darüber hinaus wird Epichlorhydrin in Farben, Lacken und Schellack genutzt. Direkt wird es auch als Stabilisator in chlorhaltigen Materialien wie synthetischem Gummi und auch in Insektiziden verwendet (US EPA, 1983). Epoxidharze werden in Schutzbeschichtungen wie Lebensmittelverpackungen und Getränkedosen eingesetzt. Epichlorhydrin ist als Lebensmittelzusatz unter der kanadischen „Food and Drug Verordnung“ aufgeführt (Health Canada, 2005). Nach Pham und Marks (2004) werden Epoxidharze in strukturellen Anwendungen wie Leiterplattenlaminaten, Halbleiter- und Strukturverbundstoffen verwendet. Weiterhin wird Epichlorhydrin in synthetisches Glycerin umgewandelt. Es ist ein vielseitiger Ausgangsstoff bei der Synthese vieler organischer Verbindungen.

Es wurden bereits detaillierte Bewertungen von Epichlorhydrin im Rahmen der Verordnung über chemische Altstoffe(EC, 1993) durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Risikobewertung angefertigt, die als Bericht (EC, 2000) veröffentlicht wurde. Eine Bewertung der Umweltaspekte der Substanz Epichlorhydrin wurde von Environment & Health Canada (2008) durchgeführt. Ebenso stand für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen ein ECHA Datensatz für registrierte Stoffe (ECHA, 2014) mit Epichlorhydrin zur Verfügung. Trinkwasser-Standards im Rahmen der WHO-Richtlinien für Trinkwasserqualität (WHO, 2004), der Deutschen Trinkwasserrichtlinie (TrinkwV, 2001) und der britischen Trinkwasserrichtlinie (EU, 1998) lagen ebenfalls zugrunde.

11.2 Verhalten in der Umwelt

Epichlorhydrin ist relativ flüchtig und verdampft leicht aus Böden und anderen festen Oberflächen. Auf Grundlage der abgeschätzten K_{oc} Werte von 0,625 bis 40 (Deneer et al., 1988) ist bei einem Eintrag in Wasser nicht damit zu rechnen, dass Epichlorhydrin an Schwebstoffen und Sedimenten adsorbiert. Stattdessen ist, basierend auf der Henry Konstante, eine Verflüchtigung von der Wasseroberfläche zu erwarten. Die daraus berechneten Halbwertszeiten (Lyman et al., 1990) für Verflüchtigung liegen bei 19 Stunden für einen Modellfluss und bei 12 Tagen für einen modellierten See.

Die Hydrolyse stellt einen entscheidenden Faktor für das Umweltverhalten von Epichlorhydrin dar. Bezogen auf die Hydrolyse ergaben sich Halbwertszeiten von 8,2 Tagen in destilliertem Wasser und 5,3 Tagen in Meerwasser (Santodonato et al., 1980). Ein BCF von 1 - 15 deutet darauf hin, dass das Potenzial für eine Bioakkumulation in Wasserorganismen sehr gering ist (Arnot & Gobas, 2003; BCFWIN, 2000; OASIS Forecast, 2005). Biologischer Abbau und chemische Reaktionen mit Ionen und reaktiven Spezies können die Degradation in Böden und Wasser zusätzlich beschleunigen. Daten aus Feldstudien fehlen zu diesem Sachverhalt allerdings. In der Atmosphäre wird Epichlorhydrin durch Reaktion mit photochemisch erzeugten Hydroxylradikalen abgebaut.

11.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für das Ableiten der Süßwasser-Umweltqualitätsnormen bestimmt. Obwohl der abgeleitete vorläufige $QS_{biota, hh\ food}$ auf einen niedrigeren Wert hinauslief, wurde der AA-$QS_{freshwater, eco}$ als „Gesamt UQN“ vorgeschlagen, da die menschliche Gesundheit nicht im Fokus dieser Bewertung steht und die Ableitung des Qualitätsstandard für die menschliche Gesundheit ausführlichere Diskussionen erfordert, besonders hinsichtlich der vermutlichen karzinogenen Eigenschaften der Substanz.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 11 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QSwater	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Pimephales promelas* / 96 h LC_{50} : 10600 µg.L^{-1}	10	1060 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	106 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$		1000	11 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		10000	1,1 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec\ pois}$	-	-	Nicht erforderlich

$QS_{biota, human}$	0,14 µg.kg bw^{-1} (TDI) (vermutlich karzinogener Stoff)	-	8,52 µg.kg^{-1} * 8,52 µg.L^{-1} *

* Diskussionsbedarf hinsichtlich der vermutlich karzinogenen Eigenschaften der Substanz

11.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

11.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ wurde anhand der vorhandenen Toxizitätsdaten akuter, aquatischer Studien durchgeführt. Die Ableitung erfolgte auf Grundlage von Daten zur akuten Toxizität von Epichlorhydrin auf Fische, Invertebraten, Algen und Amphibien. Die niedrigste LC_{50} aus Fischstudien lag bei 10600 µg.L^{-1} aus einer Studie mit der amerikanischen Elritze (*Pimephales promelas*). Der Einfluss von Epichlorhydrin auf das Algenwachstum der Grünalge *Pseudokirchnerella subcapitata* wurde ebenfalls betrachtet. Hierbei lag der für die Ableitung relevante E_rC_{50} bei 15000 µg.L^{-1}. Im Bereich der Invertebraten (wirbellose Tiere) wurde ein EC_{50} von 24000 µg.L^{-1} in einem Versuch mit *Daphnia magna* ermittelt.

Anhand der Effektkonzentrationen zeigt sich, dass Fische, hier *Pimephales promelas*, am sensitivsten auf Epichlorhydrin reagieren. Die MAC-$QS_{freshwater, eco}$ wurde somit auf Basis dieses Wertes abgeleitet. Die LC_{50} in diesem Test lag bei 10600 µg.L^{-1}. Der Bewertungsfaktor zur Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ wurde mit 10 festgelegt. Zur Anwendung eines Bewertungsfaktors von 10 ist zum einen ein kompletter Datensatz zur Wirkung der Substanz auf drei verschiedene trophische Ebenen notwendig und zum anderen muss der Wirkmechanismus der Substanz bekannt sein. Ein spezifischer Wirkmechanismus ist auf Basis der vorhandenen Daten aus der Literatur und der vorhandenen Wirkkonzentrationen allerdings nicht erkennbar. Gemäß dem Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) wurden die Werte der verschiedenen Tests zur akuten Toxizität, sowohl aus dem Bereich des Süßwassers als auch des Salzwassers gesammelt, logarithmisch transformiert und die Standardabweichung wurde bestimmt. Die Standardabweichung der log-transformierten L(E)C_{50}-Werte lag dabei unterhalb von 0,5. Auf Basis des Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) ist somit die Verwendung eines Bewertungsfaktors von 10 erlaubt. Dies führte zu einer MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 1060 µg.L^{-1}.

11.4.2 Meeresumwelt

Für die Ableitung der MAC-$QS_{marin\ water, eco}$ lagen lediglich Daten aus Akutstudien einer trophischen Ebene (Fische) vor. *Cyprinodon variegatus* war der Organismus der in Studien mit Salzwasserorganismen am empfindlichsten auf Epichlorhydrin reagierte. Es ergab sich ein LC_{50} von 11800 µg.L^{-1}. Aufgrund der geringen Anzahl an Akutstudien mit Salzwasserorganismen wurde die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ auf Basis des kombinierten Datensatzes aus Akutstudien von Süß- und Salzwasserorganismen durchgeführt, der schon für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet wurde.

Der niedrigste LC_{50} von 10600 µg.L^{-1} stammt aus der Studie mit *Pimephales promelas*. Nach dem TGD für EQS (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 100 für die Ableitung verwendet.

Die Standardabweichung der log-transformierten L(E)C_{50}-Werte lag dabei unterhalb von 0,5 und erlaubt somit nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) die Verwendung eines Bewertungsfaktors von 10. Hieraus ergibt sich ein MAC-$QS_{marin\ water, eco}$ von 106 µg.L^{-1}.

11.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

11.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ waren Daten zur Wirkung von Epichlorhydrin in Langzeitstudien für Algen und Protozoen verfügbar. Die Alge (*Pseudokirchneriella subcapitata*) stellte hierbei die empfindlichste Organismengruppe dar. Es ergab sich eine NOEC von 1700 µg.L^{-1}. Für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ wurde ein Bewertungsfaktor von 1000 verwendet. Gemäß des Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) kann ein Bewertungsfaktor von 100 auf nur ein vorhandenes Ergebnis einer Langzeitstudie für Daphnie und Fisch angewendet werden, wenn dieses Resultat für die trophische Ebene erzeugt wurde, die den niedrigsten L(E)C_{50} in den Kurzzeitstudien ergab. In diesem Fall ist die Alge (*Pseudokirchneriella subcapitata*) der empfindlichste Organismus in Langzeitstudien, während in den Akutstudien Fische am sensitivsten reagierten. Ein Bewertungsfaktor von 100 kann somit nicht angewendet werden. In diesem Fall ist der Schutz von Organismen, die empfindlicher reagieren, nicht gewährleistet.

Die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ erfolgt auf Basis der Ergebnisse der Akutstudien mit Epichlorhydrin. Gemäß des Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) wird in diesem Fall ein Bewertungsfaktor von 1000 angewendet. Die niedrigste LC_{50} einer Akutstudie mit *Pimephales promelas* lag bei 10600 µg.L^{-1}. Dies führt zu einer AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 11 µg.L^{-1}. Die abgeleitete AA-$QS_{freshwater, eco}$ liegt in einem vergleichbaren Bereich mit den bereits bestehenden AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 10 µg.L^{-1} (OGewV, 2011).

11.5.2 Meeresumwelt

Für die Ableitung eines AA-$QS_{marin\ water, eco}$ lagen keine Daten aus chronischen Studien vor. Es wurde daher auch hier der kombinierte Datensatz aus Akutstudien mit Süß- und Salzwasserorganismen für die Ableitung genutzt. Ein Bewertungsfaktor von 10000 wurde in Übereinstimmung mit dem Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) gewählt. Der niedrigste vorhandene LC_{50} aus den vorhandenen Studien war der mit *Pimephales promelas* ermittelte LC_{50} von 10600 µg.L^{-1}. Es ergibt sich hieraus ein AA – $QS_{marin\ water, eco}$ von 1,1 µg.L^{-1} für Epichlorhydrin.

11.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet, weil eine Exposition des Sediments zu vernachlässigen ist. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Epichlorhydrin (0,65 - 40 L.kg^{-1}) liegt weit unter dem Schwellenwert von 500 – 1000 L.kg^{-1}. Eine Bindung der Substanz an Sediment ist somit unwahrscheinlich. Die log K_{oc} und log K_{ow} Werte sind ebenfalls deutlich kleiner als der Triggerwert von drei für die Durchführung einer Sedimentbewertung.

11.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es ist keine Biota-Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere beim Fressen kontaminierter Beute erwartet wird. Der BCF von 1 - 15 liegt unterhalb des Schwellenwertes (BCF ≤ 100). Zusätzlich gibt es keine Hinweise für eine Akkumulation der Substanz in der Nahrungskette.

11.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota-Standards zum Schutz der menschlichen Gesundheit wird allein durch die toxikologischen Substanzeigenschaften gesteuert. Epichlorhydrin ist als mögliches Karzinogen mit Kategorie 1B eingestuft (H350) und erfüllt somit die Anforderungen für eine Bewertung gesundheitsschädlicher Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten.

Es wurde ein vorläufiger Biota-Standard zum Schutz der menschlichen Gesundheit $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 8.5 µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$ und 8.5 µg.L^{-1} abgeleitet, der noch hinsichtlich der vermutlich karzinogenen Eigenschaften der Substanz ausführlicherer Diskussionen bedarf. Die Gewässerkonzentration liegt im Bereich des für den AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ ableiteten Wertes.

11.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 3,9 – 8,2 d (Schwellenwert > 40 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1 - 15 (Schwellenwert > 2000) Log K_{ow} = 0,3 - 0,45 (Schwellenwert > 4.5) <u>Toxizität</u> Die Substanz erscheint in Teil 3 von Anhang VI der Richtlinie (EC) No 1272/2008 und ist als karzinogen Kategorie 1B (Tabelle 3.1) klassifiziert. Substanz erfüllt die Kriterien für die Klassifikation als CMR: karzinogen (Kategorie 1A oder 1B) CLP (2008). Gefahrenhinweise: H301 Giftig beim Verschlucken H311 Giftig beim Hautkontakt H331 Giftig beim Einatmen H314 Verusacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen H350 Kann Krebs erzeugen

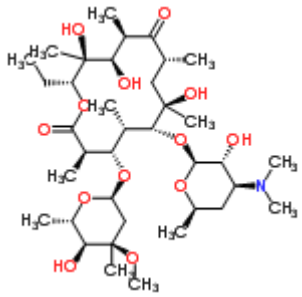
	Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Karzinogenität Kategorie 1B Aquatische NOEC Werte (chronische Studien) <10 µg.L^{-1} für Süßwasserorganismen.
Stoffe mit besonderer Besorgnis (SVHC) (1907/2006/EC)	Ja
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht hinreichend untersucht.

11.10 Existierende UQN Vorschläge für Epichlorhydrin

AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	10 µg.L^{-1}	OGewV, 2011
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	10 µg.L^{-1}	Bro-Rasmussen, 1994
Trinkwassernorm	0,4 µg.L^{-1}	WHO, 2004
Trinkwassernorm	0,1 µg.L^{-1}	TrinkwV, 2001
Trinkwassernorm	0,1 µg.L^{-1}	EU, 1998

12 Erythromycin Zusammenfassung

12.1 Chemische Identität

Name	**Erythromycin**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	(3R,4S,5S,6R,7R,9R,11R,12R,13S,14R)-6-{[(2S,3R,4S,6R)-4-(Dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyltetrahydro-2H-pyran-2-yl]oxy}-14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-{[(2R,4R,5S,6S)-5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyltetrahydro-2H-pyran-2-yl]oxy}-3,5,7,9,11,13-hexamethyloxacyclotetradecan-2,10-dion
CAS Name	Erythromycin
Chemische Klasse	Makrolidantibiotikum
CAS Nummer	114-07-8
EC Nummer	204-040-1
Summenformel	$C_{37}H_{67}N_1O_{13}$
SMILES	CC[C@@H]1[C@@]([C@@H]([C@H](C(=O)[C@@H](C[C@@]([C@@H]([C@H]([C@@H]([C@H](C(=O)O1)C)O[C@H]2C[C@@]([C@H]([C@@H](O2)C)O)(C)OC)C)O[C@H]3[C@@H]([C@H](C[C@H](O3)C)N(C)C)O)(C)O)C)O)(C)O
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol-1)	733,93

Erythromycin ist ein Human- und Veterinärarzneistoff aus der Gruppe der Makrolid-Antibiotika und wird zur oralen Therapie von Infektionskrankheiten des Hals-, Nasen- und Ohrbereichs, der tiefen Atemwege (Bronchitis, Lungenentzündung), der Augen (Bindehautentzündung), bei Wundrose (Erysipel), Diphtherie, schweren Formen der Akne vulgaris und bestimmten Formen der Harnröhrenentzündung verwendet.

Die jährliche Produktionsmenge in der EU war 2003 113,6 Tonnen (Kümmerer, 2003). In Deutschland wurden 2005 19,1 Tonnen Erythromycin verabreicht, von denen 15,5 Tonnen unverändert und 3,6 Tonnen in metabolisierter Form (Dehydrato-Erythromycin) ausgeschieden werden (Kümmerer et al., 2009). 2012 wurden in Deutschland noch 7,8 Tonnen Erythromycin verkauft (Ebert and Hein, 2013). In Oberflächengewässern wurden von der LAWA Konzentrationen von

<0,005 µg.L^{-1} bis 0,24 µg.L^{-1} mit einem maximalen Mittelwert von 0,213 µg.L^{-1} zwischen 2009 und 2011 mitgeteilt (Ebert and Hein, 2013).

12.2 Verhalten in der Umwelt

Kommunale Kläranlagen stellen den Haupteintragspfad für Erythromycin in die Umwelt dar. Erythromycin ist wenig wasserlöslich (0,5 – 1,4 mg.L^{-1}) und wird wenig an Sediment und Klärschlamm adsorbiert (K_{oc} = 25 – 620 L.kg^{-1}). K_{oc}-Werte für Erythromycin für Schwebstoffe liegen nicht vor. Der Erythromycinabbau in Wasser ist gering. Der Eliminationsgrad von Erythromycin in Kläranlagen ist 10 – 50 % nach konventioneller Behandlung und >90 % nach Ozonierung (LANUV NRW, 2007). Erythromycin scheint weder in erheblichem Umfang an Klärschlamm zu binden noch biologisch abgebaut zu werden, da Kläranlagen Ein- und Ausläufe praktisch identische Konzentrationen aufweisen (Sundstøl Eriksen et al., 2009).

Im Boden ist für Erythromycin eine mittlere Mobilität zu erwarten (K_{oc} = 49 – 570 L.kg^{-1}). Experimentelle Informationen zur Abbaubarkeit von Erythromycin in Boden liegen kaum vor, allerdings weisen Schätzwerte auf eine geringe Bioabbaubarkeit hin und damit auf mögliche Persistenz (Ortiz de Garcia et al., 2013).

Weil Erythromycin nicht flüchtig ist, ist ein möglicher atmosphärischer Abbau (US EPA, 2012a).

Erythromycin weist ein deutliches Bioakkumulationspotential auf (log K_{ow} = 3,06), das durch Freilandmessungen bestätigt wird (BAF für Fisch = 4492 L.kg^{-1} (Gao et al., 2012)). Die wesentlich geringeren berechneten Werte könnten fehlerhaft sein, weil die komplexe chemische Struktur von Erythromycin nicht von den Modellen abgedeckt wird.

1.6 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,2 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QNwater	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	Alge *Pseudokirchneriella subcapitata* Wachstum 72 h EC_{50} : 20 µg.L^{-1}	10	2,0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Cyanobakterien Synechococcus leopoldensis* Wachstm 144 h NOEC : 2,0 µg.L^{-1}	10	0,2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,02 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	$QS_{freshwater}$: 0,2 µg.L^{-1}	EqP	7,34 µg.kg$^{-1}_{ww}$ 19,1 µg.kg$^{-1}_{dw}$
$QS_{sediment, saltwater}$	$QS_{saltwater}$: 0,02 µg.L^{-1}	EqP	0,734 µg.kg$^{-1}_{ww}$ 1,91 µg.kg$^{-1}_{dw}$
$QS_{biota, sec pois}$	$PNEC_{oral}$ [mg.kg^{-1} $_{food}$] : 1.5	30	0,3 µg.L^{-1}

Vorläufige QNwater	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$QS_{biota,\ hh\ food}$	-	-	Nicht erforderlich

Die zur Ableitung der Umweltqualitätsnormen herangezogenen Daten werden als valide angesehen. Diese Daten sind in Quellen mit Gutachterverfahren publiziert und im Rahmen einer Studie zur Ausarbeitung von Vorschlägen für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen (Oekotoxzentrum 2013) als Klimisch 2 (valide mit (geringen) Einschränkungen (Klimisch et al., 1997)) beurteilt. Auch ist davon auszugehen dass signifikante Abweichungen zwischen nominalen und gemessenen Toxizitätswerten für das schlecht abbaubare Erythromycin unwahrscheinlich sind. Toxizitätswerte oberhalb von 500 $\mu g.L^{-1}$ (US EPA, 2012a) könnten im Konflikt mit der tatsächlichen Wasserlöslichkeit des Erythromycins stehen und sind daher nur mit Vorsicht zu verwenden.

1.7 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

1.7.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur akuten Toxizität liegen für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor. Die empfindlichsten Arten sind Algen und Cyanobakterien. Kleinkrebse und Fische sind weniger empfindlich. Das niedrigste akute Ergebnis ist die EC50 von 20 $\mu g.L^{-1}$ für Algen (*Pseudokirchneriella subcapitata* (Isidori et al., 2005)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 2,0 $\mu g.L^{-1}$ ergibt. Der Bewertungsfaktor von 10 kann gemäß Guidance Document No. 27 (European Communities, 2011) angewendet werden bei Stoffen mit spezifischem Wirkmechanismus (hier Erythromycin als Inhibitor der Proteinsynthese durch Bindung an 50S Ribosomen in gram-positiven Bakterien, die es in eukaryoten Lebewesen nicht gibt) wenn empfindliche Spezies (hier Algen und Cyanobakterien) im Datensatz repräsentiert sind).

1.7.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,2 $\mu g.L^{-1}$.

1.8 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

1.8.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus 3 trophischen Ebenen vor. Algen und aquatische Pflanzen erwiesen sich gegenüber Erythromycin als empfindlicher im Vergleich zu Kleinkrebsen und Fischen.

Das niedrigste chronische Ergebnis ist die NOEC von 2,0 $\mu g.L^{-1}$ für Blaualgen (*Synechococcus leopoldensis* (Ando et al., 2007)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,2 $\mu g.L^{-1}$ ergibt.

12.2.1 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Langzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,02 µg.L^{-1}.

12.3 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt. Die K_{oc}-Werte streuen (570 – 1900) mit einem Mittelwert >1000 L.kg^{-1}. Auch ist der log K_{ow}-Wert >3. Weil keine Untersuchungen mit Sedimentorganismen vorliegen, wurde die Gleichgewichtsverteilung (Equilibrium Partitioning (EqP)) genutzt. Ausgehend von QS_{fw} = 0,2 µg.L^{-1} und K_{oc} = 1877 L.kg^{-1} wurden $QS_{sediment, fw EqP}$ von 19,1 µg.kg^{-1} (TG) und $QS_{sediment, sw EqP}$ von 1,91 µg.kg^{-1} (TG) gemäß Guidance Document No. 27 (European Communities 2011) berechnet.

12.4 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Erythromycin weist ein erhebliches Akkumulationspotential in der Nahrungskette auf (BAF = 4500, log K_{ow} > 3). Eine $PNEC_{oral}$ von 1,5 mg.kg^{-1} wurde abgeleitet (Munoz et al., 2010) und ergibt eine QS_{biota} von 0,3 µg.L^{-1} auf der Basis des höchsten BAF von 4500 (Gao et al., 2012).

12.5 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Erythromycin keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt wurden. Die Substanz erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit.

12.6 Metabolite

Dehydrato-Erythromycin ist der Hauptmetabolit des Erythromycins in der aquatischen Umwelt; weil aber auch Erythromycin verfahrensbedingt als Dehydrato-Erythromycin detektiert wird, können die Ausgangssubstanz (Erythromycin) und ihr Metabolit (Dehydrato-Erythromycin) üblicherweise nicht unterschieden werden (BLAC, 2003; Göbel et al., 2004; Jessick, 2010).

12.7 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht anwendbar
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) EC Richtlinie 1107/2009	Nicht aufgeführt in Anhang I Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I

PBT Substanzen	Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (European Union 2011)) <u>Persistenz</u> Geeignete experimentelle Werte liegen nicht vor, Abschätzungen weisen auf geringe Bioabbaubarkeit (Ortiz de Garcia et al., 2013). (Schwellenwert >120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 4492 (Fisch (Gao et al. 2012)), BCF = 40 (Muschel (Klosterhaus et al. 2013)) (Schwellenwert >2000) <u>Toxizität</u> (nach Verordnung (EC) No 1272/2008 Anhang VI): aquatische NOEC Werte <10 µg.L^{-1}: z.B. Cyanobacterien *Synechococcus leopoldensis* Wachstum 144 h NOEC = 2,0 µg.L^{-1} (Ando et al., 2007). Die Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifizierung als Karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), Mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder Reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (European Commission, 2008).
Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen
Wassergefährdungsklasse (WGK)	1

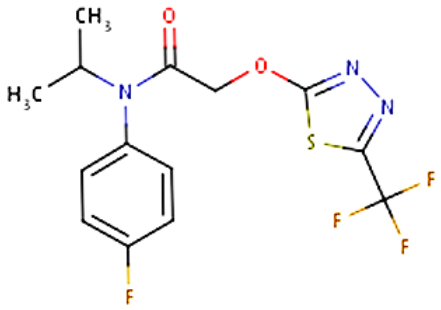
12.8 Existierende UQN Vorschläge für Erythromycin

AAC-QS	0,04 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag, Oekotoxzentrum, 2013
MAC-QS	2,3 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag , Oekotoxzentrum, 2013
AQL QN-V	0,02 µg.L^{-1}	Deutschland, Vorschlag, Jahnel and et al., 2006

UQN Vorschläge anderer Länder liegen zurzeit nicht vor.

13 Flufenacet Zusammenfassung

13.1 Chemische Identität

Name	**Flufenacet**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	4'-fluoro-N-isopropyl-2-[5-(trifluoromethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yloxy]acetanilide
CAS Name	*N*-(4-Fluorphenyl)-*N*-isopropyl-2-(5-trifluormethyl-[1,3,4]thiadiazol-2-yloxy)acetamid
Stoffgruppe	Oxyacetamid
CAS Nummer	142459-58-3
EC Nummer	-
Summenformel	$C_{14}H_{13}F_4N_3O_2S$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	363,33

Flufenacet ist ein weitverbreitetes Herbizid, das als Wirkstoff in mehreren Pflanzenschutzmitteln genutzt wird. „Flufenacet wirkt auf das meristematische Pflanzengewebe. Die Zellteilung, Zellwandbildung und Zellstreckung werden gehemmt, was im meristematischen Gewebe der Wurzeln und Sprosse anhand von Wachstumshemmungen festzustellen ist. Die Wirkungsweise von Flufenacet beruht auf der Störung der Bildung sehr langer Fettsäuren (VLCFAE = very-long-chain fatty acid elongase) (HRAC-Gruppe: K3).“ (BVL, 2011)

13.2 Verhalten in der Umwelt

Den Haupteintragspfad für Flufenacet in die Umwelt stellt die Nutzung als Pflanzenschutzmittel dar. Flufenacet besitzt eine relativ geringe Wasserlöslichkeit von 0,056 g.L^{-1} (bei pH 7). Der K_{oc} von 202 (Mittelwert) lässt auf ein mäßiges Potential zur Adsorption an Schwebstoffe und Sediment schließen. Flufenacet ist beständig gegenüber Hydrolyse und wird im Wasser durch Photolyse mit einer DT_{50} > 30 Tage langsam abgebaut.

Die Halbwertszeit (DT_{50}) für den biologischen Abbau von Flufenacet im Wasser liegt bei 8 bis 62 Tagen, im Sediment beträgt sie zwischen 19 und 85 Tagen. Die Substanz erfüllt die P-Kriterien

für Wasser nach ECHA (2008). Aufgrund dieser Eigenschaften besteht eine potentielle Gefährdung der aquatischen Organismen durch Exposition gegenüber Flufenacet.

Abhängig vom Bodentyp ist mit einer hohen bis mäßigen Mobilität von Flufenacet zu rechnen. Der biologische Abbau betrug in Feldversuchen zwischen 10 und 76 Tagen.

„Eine Akkumulation im Boden ist nicht zu erwarten“ (BVL, 2009a).

Mit einem BCF von 89 (geometrischer Mittelwert) besitzt Flufenacet ein geringes Bioakkumulationspotential. Dies lässt auf keine Gefahr der Anreicherung im Nahrungsnetz schließen.

13.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Die Qualitätsnorm bzw. der Qualitätsstandard (QS) für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz von aquatischen Biota wird gemäß der WRRL (Wasserrahmenrichtlinie) Anhang 5 (WFD, 2000/60/EC) die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ 0,04 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz von Rohwasser das zur Trinkwassergewinnung genutzt wird, ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater,\ eco}$	*Pseudokirchneriella subcapitata* E_rC_{50}: 1,6 µg.L^{-1}	10	0,2 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater,\ eco}$		100	0,02 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater,\ eco}$	*Lemna gibba* / 14 d / Frondzahl NOEC: 0,44 µg.L^{-1}	10	0,04 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater,\ eco}$		100	0,004 µg.L^{-1}
$QS_{sediment,\ freshwater}$	AA-$QS_{fw,\ eco}$ 0,044 µg.L^{-1}	EqP	0,2 µg.kg^{-1}_{ww} 0,5 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment,\ saltwater}$	AA-$QS_{sw,\ eco}$ 0,0044 µg.L^{-1}	EqP	0,02 µg.kg^{-1}_{ww} 0,05 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota,\ hh\ food}$	ADI: 5 µg.kg^{-1} bw^{-1}	-	304 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 1.84 µg.L^{-1}

13.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

13.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Ableitung der maximal zulässigen Umweltkonzentration (MAC-QS) zum Schutz der pelagischen Organismen liegen Kurzzeit-Toxizitätsdaten von mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor. Das niedrigste akute Ergebnis ist die E_rC_{50} von 1,59 µg.L^{-1} (gerundet auf 1,6 µg.L^{-1} für Algen (*Pseudokirchneriella subcapitata*), die für die MAC-QS-Herleitung mit einem Bewertungs-

faktor von 10 verwendet wurde. Dieser Bewertungsfaktor wurde gewählt, weil der Grunddatensatz vorliegt und es sich um einen Stoff mit bekanntem Wirkmechanismus handelt. Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-QS von 0,2 µg.L^{-1}.

13.4.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse für zusätzliche taxonomische Gruppen verfügbar, so dass für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater, eco}$ der Bewertungsfaktor 100 angewendet wurde. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,02 µg.L^{-1}.

13.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

13.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus drei trophischen Ebenen vor. Wie bei einem Herbizid zu erwarten, erwiesen sich Algen und Makrophyten gegenüber Flufenacet als empfindlichste taxonomische Gruppen.

Von den zuverlässigen NOEC-Werten ist die NOEC von 0,44 µg.L^{-1} aus einem 14 Tage-Test mit *Lemna gibba* der niedrigste Wert. In einer Mikrokosmenstudie wurde für *Lemna gibba* ein nominaler NOEC von 12 µg.L^{-1} (bezogen auf die aktive Substanz) ermittelt (Foekema and Jak, 1999**)**. Auf Grund der Abnahme der Expositionskonzentrations (DT_{50} 18,8 Tage) und der Variabilität zwischen den Replikaten, sollten die Ergebnisse der Studie nicht als Ausgangspunkt für die Ableitung einer UQN verwendet werden.

Für die AA-$QS_{freshwater, eco}$ wurde der Bewertungsfaktor 10 auf die NOEC aus dem *Lemna* Test angewendet. Der Faktor 10 ist gerechtfertigt, weil der Grunddatensatz vorlag und die empfindlichste taxonomische Gruppe in dem Datensatz enthalten war. Dieser Ansatz resultiert in einem vorläufigen AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,04 µg.L^{-1}.

13.5.2 Meeresumwelt

Bei der Ableitung der Qualitätsnorm für Salzwasserorganismen wurde der Bewertungsfaktor 100 angewandt, da Ergebnisse für Repräsentanten der drei Trophieebenen vorliegen, aber keine Daten zusätzlicher taxonomischer Gruppen verfügbar waren.
Daraus ergibt sich eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,004 µg.L^{-1}.

13.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien zur Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind basierend auf dem log K_{ow} von 3,2 erfüllt. Die K_{oc} Werte liegen mit 100 - 200 L.kg^{-1} unterhalb des Triggerwertes von log K_{oc} 3. Nach dem Vorsorgeprinzip wurde dennoch ein Sediment Qualitätsziel abgeleitet.

Da für Sedimentlebewesen keine Testergebnisse vorlagen, wurde zur Ermittlung der Qualitätsnormen der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning) gewählt. Gemäß dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) wurde ein $QS_{sediment, fw EqP}$ von 0,52 µg.kg^{-1} (TG) und ein $QS_{sediment, sw EqP}$ von 0,052 µg.kg^{-1} (TG) abgeleitet.

13.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

Flufenacet weist ein vernachlässigbares Akkumulationspotential in der Nahrungskette auf, basierend auf dem BCF von 71.4 (EC, 2003) oder mittleren BCF von 89. Eine Biota-Bewertung ist deshalb nicht erforderlich (EC, 2011), da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere durch kontaminierte Beute zu erwarten ist. Es wurde kein $QS_{biota,\ sec\ pois}$ abgeleitet.

13.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Eine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit wurde durchgeführt, da Flufenacet die toxikologischen Kriterien für „Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 2)“ erfüllt und damit die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit. Die berechnete $QS_{biota,\ hh\ food}$ liegt bei 304 µg·kg^{-1} oder bezogen auf die Gewässerkonzentration (max. BCF 165) bei 1,84 µg·L^{-1}.

13.9 Metabolite

Flufenacet wird unter Laborbedingungen im Boden mit DT_{50}-Werten von 21 bis 64 Tagen abgebaut; dabei entstehen drei Metaboliten. „Der Sulfonsäuremetabolit (M2) tritt mit Werten >0,1 µg.L^{-1} in Simulation und Lysimetern im Sickerwasser auf. Er ist jedoch weder ökotoxikologisch noch toxikologisch relevant“ (BVL, 2011).

13.10 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT oder vPvB Substanz, Kriterien vP und T sind erfüllt (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 8.1 – 61.7 d (vP Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 19 - 85 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Boden, Freiland) = 13 - 76 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 165 (Fisch) (B Schwellenwert < 2000)

	Toxizität Folgende Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: - Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition (STOT RE Kategorie 2) (CLP, 2008). - Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1} Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008).
Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nein

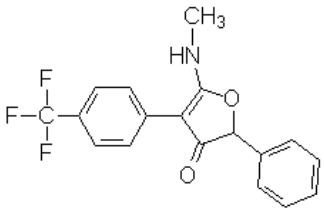
13.11 Existierende UQN-Vorschläge für Flufenacet

JG-MKN[1]	0,137 µg.L^{-1}	Niederlande, RIVM, 2013
MAC-MKN[2]	0,61 µg.L^{-1}	Niederlande, RIVM, 2013
SEDIMENT ad hoc MTR[3]	0,32 µg.kg^{-1} dw	Niederlande, RIVM, 2013
GRONDWATER ad hoc MTR[4]	0,01 µg.L^{-1}	Niederlande, RIVM, 2014
Vorläufiger JD-UQN (Süßwasser)	0,04 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
Vorläufiger ZHK-UQN (Süßwasser)	0,2 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
Vorläufiger JD-UQN (Küsten-, Übergangs- und Hoheitsgewässer)	0,004 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
Vorläufiger ZHK-UQN (Küsten-, Übergangs- und Hoheitsgewässer)	0,02 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
UQNbiota.Human	300 µg.kg^{-1}	Nendza, 2010

[1] JG-MKN - equivalent to AA-QS$_{freshwater, eco}$
[2] MAC-MKN - equivalent to MAC$_{freshwater, eco}$
[3] MTR - Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau, (MTR = MTT + Cb: MTT: Maximaal Toelaatbare Toevoeging (als gevolg van antropogene emissies), Cb: achtergrondconcentratie)
[4] MTR - Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau Grundwasser

14 Flurtamon Zusammenfassung

14.1 Chemische Identität

Name	**Flurtamon**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	(RS)-5-Methylamino-2-phenyl-4-(α,α,α-trifluor-m-tolyl)furan-3(2H)-on
IUPAC Name	5-[methylamino]-2-phenyl-4-[3-(trifluormethyl)phenyl]furan-3-on
Chemikalienklasse	Furanon (Herbizid)
CAS Nummer	96525-23-4
EU Nummer	-
Summenformel	$C_{18}H_{14}F_3NO_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	330,3

Flurtamon ist ein Herbizid aus der Gruppe Furanone. Es wird zur Kontrolle von breitblättrigen Unkräutern und einigen Ungräsern in Winterweizen, Wintergerste, Winterroggen und Triticale (EC, 2003)

14.2 Verhalten in der Umwelt

Flurtamon hat eine geringe Wasserlöslichkeit (0,011 g.L^{-1} bei 20°C) und ist hydrolytisch stabil. In einem Wasser-Sediment-System wurde eine Halbwertszeit (DT_{50}) von 22 - 24 Tagen für die Wasserphase und 50 - >100 Tage für das gesamte System bestimmt. Flurtamon hat unter Lichteinwirkung eine Halbwertszeit (DT_{50}) von 13 bis 17 Stunden. Die log K_{ow}-Werte liegen zwischen 2,8 und 3,2 und deuten auf ein Bioakkumulationspotential hin. BCF-Werte, die in Fischstudien bestimmt wurden, lagen jedoch unterhalb von 100. Eine signifikante Bioakkumulation von Flurtamon im Nahrungsnetz ist demnach nicht zu erwarten.

Der log K_{ow} von 3,2 deutet ebenso auf ein Adsorptionspotential von Flurtamon an Sedimente oder Böden an. Gemessene K_{oc}-Werte liegen im Bereich zwischen 88 und 543 L.kg^{-1}, wodurch auf ein geringes bis mäßiges Adsorptionspotential zu schließen ist.

Für den Bereich Boden gibt es Hinweise, dass Flurtamon das Potential besitzt, aufgrund der K_{oc} in das Grundwasser ausgespült zu werden. Derzeit gibt es jedoch keine Studien und Modellierungen, die diese Annahmen unterstützen (PSD, 2000). Stattdessen zeigt eine Lysimeter-Studie, dass Flurtamon nicht in das Grundwasser gelangt. Bei einer Konzentration von 325 g.ha^{-1} waren nur <0,01 µg.L^{-1} im Grundwasser zu detektieren.

14.3 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,23 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QNwater	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 14 d E_BC_{50}: 9,9 µg.L^{-1}	10	1,0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,10 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 14 d NOEC: 2,3 µg.L^{-1}	10	0,23 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,023 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

14.4 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

14.4.1 Binnen-/Oberflächengewässer

Von Flurtamon lagen Kurzzeit-Toxizitätsstudien für mindestens drei Arten (Algen, Makrophyten, Invertebraten, Fische) aus drei trophischen Ebenen vor. Auf Wasserpflanzen war die Wirkung von Flurtamon am stärksten. Die EC_{50} aus einer Studie mit der schwimmenden Makrophyte *Lemna gibba* lag bei 9,9 µg.L^{-1}. Diese Effektkonzentration wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet.

Gemäß der TGD für UQN (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 10 gewählt, da die spezifische Wirkweise des Herbizids Flurtamon bekannt ist und da repräsentative Arten für die empfindlichste taxonomische Gruppe im Datensatz enthalten sind.
Die MAC-$QS_{freshwater, eco}$ liegt bei 0,99 µg.L^{-1}, gerundet 1,0 µg.L^{-1}.

14.4.2 Meeresumwelt

Der Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ lagen keine Kurzzeit-Töxizitätsstudien zur akuten Wirkung von Flurtamon auf Meeresorganismns vor. Gemäß der TGD für UQN (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 100 gewählt. Der Bewertungsfaktor von 100 wurde auf die niedrigste Effektkon-

zentration (EC_{50}: 9,9 µg.L^{-1}) aus der Studie mit *Lemna gibba* angewendet. Hieraus ergibt sich eine MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,099 µg.L^{-1}, gerundet 0,10 µg.L^{-1}.

14.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

14.5.1 Binnen-/Oberflächengewässer

Daten aus Langzeit-Toxizitätsstudien mit Flurtamon sind für Algen, Invertebraten und verschiedene Fischarten verfügbar. Die Kieselalge *Navicula pellicolosa* (NOE_rC: 2,5 µg.L^{-1}) und die Wasserpflanze *Lemna gibba* (NOE_rC: 2,3 µg.L^{-1}) stellten dabei die sensitivsten Testorganismen dar. Der niedrigste NOEC-Wert wurde für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet. Aufgrund der Datenlage und da der spezifische Wirkmechanismus bekannt ist, wird ein Bewertungsfaktor von 10 angewendet (EC, 2011).
Hieraus ergibt sich eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,23 µg.L^{-1}.

14.5.2 Meeresumwelt

Der Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ lagen keine Langzeit-Toxizitätsstudien mit Meeresorganismen vor. Gemäß der TGD für UQN (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor, der 10 x höher als der verwendete Bewertungsfaktor für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ war, gewählt. Der Bewertungsfaktor lag bei 100 und wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 2,3 µg.L^{-1} aus einer chronischen Studie mit Süßwasserorganismen angewendet.
Hieraus ergibt sich eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,023 µg.L^{-1}.

14.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Flurtamon hat nur ein geringes Potential, an Schwebstoffe und/oder Sediment zu adsorbieren und hat nur ein geringes Akkumulationspotential. Aufgrund seiner geringen Persistenz und des geringen Bioakkumulationspotentials ergibt sich ein nur geringes Risiko für benthische Organismen. Es wurde keine Bewertung für Sedimentorganismen durchgeführt und kein $QS_{sediment}$ abgeleitet.

14.7 Ableitung der Biota Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

In Anbetracht des niedrigen Bioakkumulationspotentials mit einem BCF-Wert von 27,7 und der geringen Toxizität auf Säugetiere wurde keine Bewertung für Biota duchgeführt und keine $QS_{biota, secpois}$ abgeleitet. Die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit sind nicht erfüllt.

14.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. In Anbetracht des niedrigen Bioakkumulationspotentials mit einem BCF-Wert von 27,7 und der geringen Toxizität auf Säugetiere wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt. Die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) waren nicht erfüllt.

14.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt das T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII) (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 46 d – 65 d (Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser) = 22 – 24 d (Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 59 - > 100 d (Schwellenwert Sediment > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 27 - 28 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Stoffe mit besonderer Besorgnis (SVHC) (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nein

14.10 Exisitierende Qualitätsstandards für Flurtamon

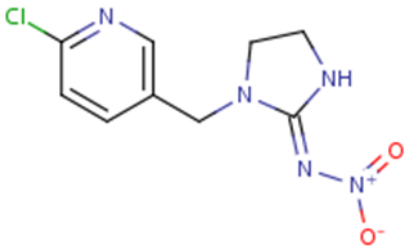
Für Flurtamon wird der generell für Pestizide geltende Trinkwasser-Standard der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft (EG Richtlinie 98/83/EG (EU, 1998)) mit 0,1 µg.L^{-1} verwendet.

AA-EQS$_{freshwater, eco}$ **AA-EQS $_{saltwater, eco}$**	0,10 µg.L^{-1} 0,01 µg.L^{-1}	Nendza, 2010

MAC-EQS$_{freshwater, eco}$ **MAC-EQS$_{saltwater, eco}$**	1,0 µg.L^{-1} 0,10 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
QS$_{biota\ human}$	1800 µg.kg^{-1}	Nendza, 2010
Trinkwassergrenzwert	0,10 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EU, 1998
AID	30 µg.kg^{-1} $_{bw}$.day^{-1}	EC, 2003
AOEL	20 µg.kg^{-1} $_{bw}$.day^{-1} AOEL systemic	EC, 2003

15 Imidacloprid Zusammenfassung

15.1 Chemische Identität

Name	**Imidacloprid**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Imidacloprid (ISO Name); (E)-1-(6-Chlor-3-pyridinylmethyl)- N-nitroimidazolidin-2-ylidenamin
CAS Name	1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimin
Chemikalienklasse	Neonicotinoid
CAS Nummer	138261-41-3
EC Nummer	-
Summenformel	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	255,66

Eine Risikobewertung für Imidacloprid, einem Insektizid aus der Gruppe der Neonicotinoide, wurde von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) unter der EU-Direktive 91/414/EEC durchgeführt und veröffentlicht (EFSA, 2006, 2008a, b). Qualitätsstandards für Imidacloprid wurden außerdem vom RIVM (Posthuma-Doodeman, 2008) und dem Schweizer Ökotoxzentrum (Junghans et al., 2011) abgeleitet. Diese Bewertungen und die zugehörigen Daten wurden bereits einem gründlichen Gutachterverfahren unterzogen und werden als valide betrachtet.

15.2 Verhalten in der Umwelt

Durch die Verwendung als Insektizid ist der höchste Eintrag von Imidacloprid in Böden zu erwarten. Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Boden unter Freilandbedingungen ergaben Halbwertszeiten (DT_{50}) von 135 Tagen (geometrischer Mittelwert) und damit einen langsamen Abbau der Substanz im Boden. Der organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient K_{oc} zwischen 109 und 411 L.kg^{-1} deutet auf eine gemäßigte Mobilität der Substanz im Boden hin. Die Verflüchtigung von feuchten Oberflächen wird als unwesentlich erachtet.

Die Wasserlöslichkeit von Imidacloprid beträgt 0,061g.L^{-1}. Die Substanz ist schwer abbaubar. Es wurden Halbwertszeiten im Wasser (DT_{50}) von 628 Tagen und im Sediment-Wasser System

zwischen 40 und 1333 Tagen berichtet. Bei Freisetzung im Wasser wird eine geringe Bindung an Sediment und Schwebstoffe erwartet.

Imidacloprid ist mit einer Halbwertzeit von über 1 Jahr hydrolytisch stabil. Eine Verflüchtigung von Imidacloprid ist wegen des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry's Law Konstante nicht zu erwarten

Der BCF Wert von 3,2 deutet auf keine Anreicherung der Substanz in der Nahrungskette hin.

15.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 (WFD, 2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0024 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Cloeon dipterum* / 96 h EC_{50} : 1 µg.L^{-1}	10	0,1 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,01 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Caenis horaria* / 28 d / Immobilisierung EC_{10} : 0,024 µg.L^{-1}	10	0,0024 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,00024 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw EqP}$	AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0024 µg.L^{-1} K_{oc} (Mittelwert) 225	-	0,031 µg.kg^{-1} $_{dw}$ 0,012 µg.kg^{-1} $_{ww}$
$QS_{sediment, sw EqP}$	AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0024 µg.L^{-1} (K_{oc} Mittelwert 225)	-	0,0031 µg.kg^{-1} $_{dw}$ 0,0012 µg.kg^{-1} $_{ww}$
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	0,06 mg/kg bw/day (ADI)	-	3652 µg.kg^{-1} $_{biota ww}$ 1141 µg.L^{-1}

15.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

15.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

15.4.1.1 Bewertungsfaktor (AF)-Methode

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Das niedrigste akute Ergebnis, die EC_{50} von 1 µg.L^{-1}, wurde für Insekten (*Cloeon dipterum*) und Krebstiere (*Cypretta seuratti*) ermittelt. Für die Herleitung des MAC-QS wurde dieser Wert mit einem Bewertungsfaktor von 10 eingesetzt. Da der Datensatz für Kurzzeit-Toxizität vollständig, der spezifische Wirkmechanismus der Substanz bekannt und die empfindlichste Organismengruppe im Datensatz enthalten ist, wurde dieser Bewertungsfaktor als angemessen angesehen.

Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,1 µg.L^{-1}.

15.4.1.2 Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode

Erwartungsgemäß stellen Insekten und Krebstiere für das Insektizid Imidacloprid die empfindlichsten Organismengruppen dar. Die Daten aus Kurzzeittests für Krebstiere und Insekten wurden für eine HC_5 Berechnung anhand der Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode verwendet. Alle akuten Daten, die für Süßwasser und Salzwasser Insekten und Krebstiere vorliegen, wurden für die Berechnung herangezogen, mit Ausnahme des hohen EC_{50} Daphnienwertes. Der Datensatz für die SSD-Methode enthält somit 20 Werte (LC_{50}/EC_{50}) aus akuten Studien. Die Berechnung mittels ETX 2.0 Software ergab einen medianen HC_5 von 0,80 µg.L^{-1}.

Die Prüfungen nach dem Anderson-Liebling, Kolmogorov-Smirnov und Cramer von Mises Tests (P = 0,1) bestätigten die Normalverteilung der Daten.

Unter Verwendung des Bewertungsfaktors 5 wurde aus der medianen HC_5 von 0,80 µg.L^{-1} ein MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,16 µg.L^{-1} berechnet, der den mit der Bewertungsfaktor-Methode abgeleiteten Wert bestätigt.

Für die MAC-$QS_{freshwater, eco}$ wird der mit dem Bewertungsfaktor abgeleitete Wert von 0,1 µg.L^{-1} verwendet.

15.4.2 Meeresumwelt

Für die Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen wurden die Kurzzeit-Testergebnisse aus den Süßwasser Studien herangezogen (niedrigste EC_{50} 1 µg.L^{-1}), da keine Daten für zusätzliche marine taxonomische Gruppen vorlagen. Für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurde der Bewertungsfaktor 100 verwendet und ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,01 µg.L^{-1} abgeleitet.

15.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

15.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

15.5.1.1 Bewertungsfaktor (AF) Methode

Die niedrigste Langzeit-Testkonzentration ohne beobachtete schädliche Wirkung (NOEC) von 0,024 µg.L^{-1} wurde für Insekten (*Caenis horaria*) ermittelt, der für die AA-QS-Ableitung herangezogen wurde. Da Langzeitergebnisse (NOECs) für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) vorlagen, wurde unter Verwendung des Bewertungsfaktors 10 eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,0024 µg.L^{-1} abgeleitet.

15.5.1.2 Betrachtung der Mesokosmos-Studien bei der Qualitätsnormen Herleitung

Ergebnisse aus Mesokosmos-Studien wurden von der EFSA (2008b) bewertet und veröffentlicht (EFSA, 2006, 2008 a,b). Der NOEC über alle Endpunkte von 0,6 µg a.s. L^{-1} aus der Mesokosmos-Studie von Ratte und Memmert (2003) wurde unter Verwendung des Sicherheitsfaktors 1 von der EFSA für die Risikobewertung der beantragten Pflanzenschutzmittelanwendung akzeptiert.

Diese Studie ist ein Ökosystem-Modell zur Erfassung der Effekte auf die empfindlichsten Taxa (Chironomidae und Baetidae) durch die beantragte Pflanzenschutzmittelanwendung. Für die Ableitung eines Langzeit Qualitätsstandards für kontinuierliche Exposition unter Verwendung des

Bewertungsfaktors 3 und des NOEC von 0,6 µg a.s. L^{-1} ergäbe sich ein vorläufiger Qualität Standard von 0,2 µg.L^{-1}.

15.5.1.3 Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode

Erwartungsgemäß stellen Insekten und Crustacean für das Insektizid Imidacloprid die empfindlichsten Organismengruppen dar. Die Daten aus Kurzzeittests für Krebstiere und Insekten wurden für eine HC_5 Berechnung mittels Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode verwendet. Alle entsprechenden Langzeit Daten wurden für die Berechnung herangezogen, mit Ausnahme des hohen Daphnienwertes. Der Datensatz für die SSD-Methode enthält somit 11 Werte ($NOEC/LC_{10}/EC_{10}$) aus chronischen Studien. Die Berechnung mittels ETX 2.0 Software ergab einen medianen HC_5 von 0,029 µg.L^{-1}.

Die Prüfungen nach dem Anderson-Liebling, Kolmogorov-Smirnov und Cramer von Mises Tests (p = 0,1) bestätigten die Normalverteilung der Daten.

Unter Verwendung des Bewertungsfaktors 3 wurde aus der medianen HC_5 von 0,029 µg.L^{-1} ein AAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,01 µg.L^{-1} berechnet.

Für die AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ wird der mit dem Bewertungsfaktor abgeleitete Wert von 0,0024 µg.L^{-1} verwendet, der einen „worst-case“ darstellt.

15.5.2 Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen präsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 0,024 µg.L^{-1} für *Caenis horaria* angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,0024 µg.L^{-1}.

15.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Obwohl der Adsorptionskoeffizient (Mittelwert K_{oc}=225) mit Werten zwischen 109 – 411 unter dem kritischen Schwellenwert für erhöhtes Adsorptionspotential von 500-1000 L.kg^{-1} liegt, werden im Sediment lebenden Organismen als besonders gefährdet angesehen. Dies erfordert eine Bewertung möglicher Effekte auf Sedimentorganismen.

Es liegt eine belastbare Studie mit Sedimentlebewesen vor, die mit dotierter Wasserphase durchgeführt wurde. Deshalb erfolgte die Ermittlung der Qualitätsnormen anhand des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatzes (Equilibrium Partitioning approach). Gemäß dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) wurde ein $QS_{sediment,\ fw\ EqP}$ von 0,031 µg.kg^{-1} (TG) und ein $QS_{sediment,\ sw\ EqP}$ von 0,0031 µg.kg^{-1} (TG) abgeleitet.

15.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophiestufen

Der BCF von 3,2 deutet auf ein sehr geringes Potenzial von Imidacloprid zur Bioakkumulation in der Nahrungskette hin. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz der Organismen höheren Trophiestufen sind nicht erfüllt. Ein $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde nicht abgeleitet.

15.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Eine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit wurde durchgeführt, da Imidacloprid die toxikologischen Kriterien für „Akute Toxizität oral,

Kategorie 4 (Acute Tox. 4) H302“ erfüllt. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ wurde wurde auf Grundlage des verfügbaren ADI-Wertes von 60 µg.kg^{-1} bw.d^{-1} (EFSA, 2008) abgeleitet. Da kein BMF oder BAF zur Verfügung stand, wurde ein BMF von 1 gemäß der Leitlinie zur UQN Ableitung (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 3652 µg.kg^{-1} wurde auf Basis folgender Annahmen abgeleitet: 70 kg Körpergewicht und 0,115 kg.d^{-1} Verzehr von Fischerei Erzeugnissen.

Bei einem BCF von 3,2 entspricht die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 3652 µg.kg^{-1} einer Wasserkonzentration von 1141 µg.L^{-1}.

15.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Weitgehende Beschränkung der Anwendungen ab 1.12.2013 für mind. 2 Jahre (Regulation (EU) No 485/2013), insbesondere: keine Anwendungen an bienenattraktiven Kulturen, keine Spritzanwendungen in Getreide, keine Saatgut-anwendung in Sommergetreide, keine Anwendungen durch nicht-berufliche Verwender (Haus- und Kleingarten). Neben den genannten Pflanzenschutzmittel-Anwendungen wird auch das Inverkehrbringen und Aussäen von behandeltem Saatgut bei bestimmten Kulturpflanzen verboten.
Biozide (98/8/EC)	Anhang 1 der RL 2011/69/EU
PBT Substanzen	Keine PBT oder vPvB Substanz, Kriterien vP und T sind erfüllt (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII): <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 628 d (vP Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 186 d (vP Schwellenwert$_{Sediment}$ > 180 d) DT_{50} (Boden) = 40 – 1333 d (vP Schwellenwert > 180 d) (288 d,- verwendet von EFSA als ein “ worst case”) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 3.2 (Schwellenwert < 2000, B) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß der CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein

POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen

15.10 Existierende Qualitätsstandards für Imidacloprid

Für Imidacloprid wird der generell für Pestizide geltende Trinkwasser-Standard der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft (EG Richtlinie 98/83/EG (EU, 1998)) mit 0,1 µg.L^{-1} verwendet.

$MAC\text{-}EQS_{freshwater, eco}$	0,2 µg.L^{-1}	Smit, 2014
MAC-EQS	0,1 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
MACeco, water	0,2 µg.L^{-1}	Posthuma-Doodeman, 2008
$MAC\text{-}EQS_{saltwater, eco}$	0,02 µg.L^{-1}	Smit, 2014
$MAC_{eco, saltwater}$	0,36 µg.L^{-1}	Posthuma-Doodeman, 2008
AA-EQS	0,0134 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
$AA\text{-}EQS_{freshwater, eco}$	0,0083 µg.L^{-1}	Smit, 2014
$MPC_{eco, water}$*	0,067 µg.L^{-1}	Posthuma-Doodeman, 2008
$AA\text{-}EQS_{saltwater, eco}$	0,00083 µg.L^{-1}	Smit, 2014
$MPC_{eco, saltwater}$**	0,003.6 µg.L^{-1}	Posthuma-Doodeman, 2008

* $MPC_{eco, water}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$.
** $MPC_{eco, saltwater}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$.

16 Kupfer Zusammenfassung

16.1 Chemische Identität

Name	Kupfer
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Kupfer
CAS Name	Kupfer
Chemical class	Metall (Übergangsmetall)
CAS Nummer	7440-50-8
EC Nummer	231–159–6
Summenformel	Cu
Strukturformel	-
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	63,55

Eine ausführliche Substanz-Evaluierung und Risikobewertung von Kupfer wurde unter der Altstoffverordnung (EEC) No. 793/93 erforderlich. Die Kupferindustrie unter Leitung des Europäischen Kupferinstituts verpflichtete sich zu einer freiwilligen Risikoanalyse (VRA) für Kupfer und die gelisteten Kupferverbindungen (Cu, CuO, Cu_2O, $CuSO_4$ and $Cu_2Cl(OH)_3$, deren umfassender Risikobewertungsentwurf 2005 vorgelegt wurde. Die 2008 veröffentlichte Version berücksichtigt die Kommentare der EU-Mitgliedsstaaten, die in enger Zusammenarbeit mit dem „Review Country“ Italien in die aktuelle Version übernommen wurden. Die Endfassung wurde 2008 veröffentlicht (ECI, 2008).

In der Zwischenzeit liegen für die betrachteten Stoffe die Stoffdatendossiers für die Registrierung unter REACH vor (ECHA, 2014), sowie für einige der Verbindungen Bewertungsberichte aus der Biozidzulassung.

16.2 Verhalten in der Umwelt

Kupfer ist ein in der Erdkruste weit verbreitetes Übergangsmetall und kommt geogen bedingt in unterschiedlichen Konzentrationen in Gewässern vor. Kupfer ist in geringen Konzentrationen ein essentielles Spurenelement für sämtliche Organismen.

In Deutschland lag der Verbrauch an raffiniertem Kupfer im Jahr 2001 bei 1,1 Millionen Tonnen (Mio. t) bzw. für Kuper einschließlich Legierungen bei 1,70 Mio. t in 2001. Kupfer wird in verschiedenen Bereichen der Landwirtschaft als Fungizid eingesetzt. Die heute üblicherweise verwendeten Wirkstoffe sind Kupferoxychlorid und Kupferhydroxid (Hillenbrand et al., 2005).

Metallisches Kupfer besitzt eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser (< 1 $mg.L^{-1}$). Kupfersalze sind dagegen im Allgemeinen gut wasserlöslich, z.B. Kupfersulfat Pentahydrat mit 220 $g.L^{-1}$.

Kupfer adsorbiert an Sedimente und Schwebstoffe (mittlerer $logK_d$ Wert zwischen 4,39 und 5,12 $L.kg^{-1}$). Bioakkumulation in aquatischen Organismen und innerhalb der Nahrungskette ist für Kupfer, wie generell für Metalle, nicht relevant.

16.3 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den generischen jährlichen Mittelwert (annual average) $AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Süßwasser-Organismen nach WRRL, Anhang 5 (EC, 2011) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen ($AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ 1,1 $\mu g.L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie zur QN-Ableitung	Bewer-tungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC\text{-}QS_{freshwater,\ eco,\ generic}$	SSD akute Daten, generisch, nicht-normalisiert HC_5 : 7,1 $\mu g.L^{-1}$	3 [1]	2,4 $\mu g.L^{-1}$
$MAC\text{-}QS_{saltwater,\ eco,\ generic}$ [2]			
$AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco,\ generic}$	SSD chronische Daten, generisch, nicht-normalisiert HC_5 : 5,7 $\mu g.L^{-1}$	5	1,1 $\mu g.L^{-1}$
$AA\text{-}QS_{saltwater,\ eco,\ generic}$	SSD chronische Daten, generisch, nicht-normalisiert HC_5 : 3,5 $\mu g.L^{-1}$	5	0,7 $\mu g.L^{-1}$
$QS_{sediment,\ freshwater}$	SSD chronische Daten, normalisiert auf 5 % OC HC_5 : 87000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$) (ECI, 2008)	1	87000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$ [3]
$QS_{sediment,\ saltwater}$	$PNEC_{saltwater,\ eco}$: 2,6 $\mu g.L^{-1}$ (ECI, 2008)	EqP	338000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$ [3]
$QS_{sediment,\ saltwater}$	$PNEC_{estuarine\ water,\ eco}$: 2,6 $\mu g.L^{-1}$ (ECI, 2008)	EqP	144000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$ [3]
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota,\ hh\ food}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	-	-	Nicht erforderlich -
$QS_{biota,\ hh\ food}$	-	-	Nicht erforderlich

[1] Geringer als der AF 10, empfohlen im Guidance Document No. 27 (EC, 2011) wegen des geringen Verhältnisses der akuten zu chronischen Effektkonzentrationen (vgl. USEPA (2007): „Final acute chronic ratio (FACR) of 3.22 was calculated as the geometric

mean of the ACRs for sensitive freshwater species, *C. dubia, D. magna, D. pulex, O. tshawytscha*, and *O. mykiss* along with the one saltwater ACR for *C. variegatus*".

[2] Die Qualitätsnorm für Süßwasser wird als schützend für marines Gewässer angesehen, da Süßwasserorganismen generell empfindlicher auf Kupfer reagieren als Salzwasserorganismen (ECI, 2008d).

[3] nach dem Berwertungsansatz des ECI (2008c, d). European Voluntary Risk Assessment.

16.4 MAC-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

16.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur akuten Toxizität von Kupfer gegenüber Süßwasserorganismen liegen in ausreichender Qualität für 72 Spezies aus 11 taxonomischen Gruppen vor (Amphibien, Fische, Kleinkrebse, Insekten, Moostierchen, Rädertiere, Mollusken, Anneliden, Algen, Makrophyten und Cyanobacterien). Den empfindlichsten EC_{50} Wert von 3,0 µg.L^{-1} weist die Grünalge *Chlorella sp.* auf.

Spezies-spezifische L/EC_{50}-Werte wurden ohne Normalisierung hinsichtlich der physiko-chemischen Wasserparameter in einer SSD verwendet. Dabei wurde eine generische HC_5 von 7,1 µg.L^{-1} Gesamtkupfer berechnet, die 95 % der betrachteten Spezies schützt.

Die Quantität der Daten, die taxonomische Diversität und die Berücksichtigung des geringen Verhältnisses von akuten zu chronischen Effekten (Faktor für akut/chronisch liegt bei ca. 3 (vgl. US EPA, 2007)) erlauben, dass ein Bewertungsfaktor von 3 verwendet werden kann. Damit liegt der für Kupfer vorgeschlagene generische MAC-$QS_{freshwater,\ eco,\ generic}$ bei 2,4 µg.L^{-1}.

16.4.2 Meeresumwelt

Die Qualitätsnorm für Süßwasser wird als schützend für marine Gewässer angesehen, da Süßwasserorganismen generell eher empfindlicher auf Kupfer reagieren als Salzwasserorganismen (ECI, 2008d)

Demzufolge wird für die generische MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ ebenfalls eine Konzentration von 2,4 µg.L^{-1} vorgeschlagen.

16.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

16.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur chronischen Toxizität von Kupfer gegenüber Süßwasserorganismen liegen in ausreichender Qualität für 30 Spezies aus acht taxonomischen Gruppen vor (Amphibien, Fische, Kleinkrebse, Insekten, Rädertiere, Mollusken und Algen). Den empfindlichsten NOEC von 2,75 µg.L^{-1} weist die Grünalge *Scenedesmus acutus* auf.

Spezies-spezifische NOEC-Werte wurden ohne Normalisierung hinsichtlich der physiko-chemischen Wasserparameter in einer SSD verwendet. Dabei wurde eine generische HC_5 von 5,7 µg.L^{-1} Gesamt-Kupfer berechnet, die 95 % der betrachteten Spezies schützt.

Die nicht normalisierten Toxizitätsdaten weisen teilweise eine hohe Intraspezies-Variabilität auf, so dass der entsprechende Spezies Mittelwert sowie die abgeleitete HC_5-Konzentration einer relativ hohen Unsicherheit unterliegen. Deshalb wird ein Bewertungsfaktor von 5 verwendet und für Kupfer eine generische AA-$QS_{freshwater,\ eco,\ generic}$ von 1,1 µg.L^{-1} vorgeschlagen.

16.5.2 Meeresumwelt

Daten zur chronischen Toxizität von Kupfer gegenüber marinen Organismen liegen in ausreichender Qualität für 38 marine Spezies aus acht taxonomischen Gruppen vor (Fische, Kleinkrebse, Algen, Mollusken, Polychaeten, Echinoderma, Coelenterata und Cnidaria), die die Durchführung einer SSD nur mit marinen Daten erlauben. Den empfindlichsten NOEC von 0,8 µg.L^{-1} weist die Kieselage *Nitzschia closterium* auf.

Spezies-spezifische NOECs wurden ohne Normalisierung hinsichtlich der physiko-chemischen Wasserparameter verwendet. Dabei wurde eine generische HC_5 von 3,5 µg.L^{-1} berechnet, die etwas geringer als der NOEC von 5,7 µg.L^{-1} aus der Mesokosmosstudie von Foekema et al. (2010) ist.

Da aber die nicht normalisierten Toxizitätsdaten teilweise eine hohe Intraspezies-Variabilität aufweisen, so dass der entsprechende Spezies Mittelwert sowie die abgeleitete HC_5-Konzentration einer relativ hohen Unsicherheit unterliegen, wurde ein Bewertungsfaktor von 5 verwendet und für Kupfer eine generische AA-$QS_{saltwater,\ eco,\ generic}$ von 0,7 µg.L^{-1} abgeleitet.

16.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

16.6.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Aus einem Datensatz von 106 qualitätsgeprüften Testergebnissen wurden im Rahmen des „Voluntary Risk Assessments“ unter Federführung des Europäischen Kupferinstituts (ECI, 2008) 63 NOEC Werte für sechs Sedimentspezies aus Untersuchungen, die unter „worst-case“ Bedingungen durchgeführt wurden (in Sedimenten mit einem geringen Anteil säureflüchtigen Schwefels (AVS)), ausgewählt und auf organischen Kohlenstoff (OC) normalisiert.

Bei den Spezies handelt es sich um *Hyalella azteca, Gammarus pulex, Tubifex tubifex, Lumbriculus variegatus, Chironomus riparius* sowie das Insekt *Hexagenia sp.*.

Der niedrigste spezies-spezifische NOEC wurde für Wachstum von *Gammarus* mit 31,1 mg.kg^{-1} Sediment Trockengewicht bestimmt.

Die niedrigste $HC_{5\ sediment\ (benthic\ SSD)}$ aus einer SSD (log normal Fit) betrug 1741 mg Cu.kg^{-1} OC. Die Berechnung der $HC_{5\ sediment\ (EqP)}$ mit verschiedenen Ansätzen (WHAM Model, $K_{d\ suspendet\ solid}$, $K_{d\ sediment}$) ergab HC_5-Konzentrationen zwischen 1833 und 3808 mg Cu.kg^{-1} OC, die den aus den Sedimenttests abgeleiteten Wert bestätigten.

Ein Bewertungsfaktor >1 wurde von ECI (2008c) als nicht notwendig angesehen, u.a. aufgrund der hohen Anzahl qualitätsgeprüfter Testdaten und des geringen Vertrauensbereichs der HC_5, daher wurde eine auf 5 % organischen Kohlenstoff normierte $QS_{sediment,\ freshwater}$ von 87000 µg.kg^{-1} Sediment Trockengewicht angegeben.

16.6.2 Meeresumwelt

Die Qualitätsnorm für marine Sedimente wurde im Rahmen des VRAR (ECI, 2008) anhand des Verteilungs-Gleichgewichtsansatzes aus der $PNEC_{marine}$ von 2,6 µg Cu.L^{-1} berechnet. Dieser Vorgehensweise stimmte das SCHER Komitee 2009 zu und bestätigte die $PNEC_{sediment\ marin}$-Konzentrationen von 338 000 µg Cu.kg^{-1} Trockengewicht (marin) und 144 000 µg Cu.kg^{-1} Trockengewicht (Ästuar).

Dieser Wertebereich wird in diesem Projekt als $QS_{sedimentsaltwater,\ EqP}$ vorgeschlagen.

16.7 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Bioakkumulation und Anreicherung entlang von Nahrungsketten ist für Kupfer nicht relevant. Ein $QS_{sec\ pois}$ wurde nicht abgeleitet.

16.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Nach dem TGD für UQN (EC, 2011) wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Kupfer keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt wurden. Ein $QS_{biota,\ hh\ food}$ wurde nicht abgeleitet.

16.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang 1 listet einige Kupferverbindungen auf: CAS Kupferoxid 1317-38-0 Dikupferoxid 1317-39-1 Naphtensäure, Kupfersalze 1338-02-9 Kupferdinitrat 3251-23-8 Kupfer 7440-50-8 Kupfersulfat 7758-98-7
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Anhang 1 listet einige Kupferverbindungen auf: CAS Kupfer (II) hydroxid 20427-59-2 Dikupferchlorid Trihydroxid 1332-65-6 or 1332-40-7
Biozide (98/8/EC)	Anhang 1 listet Kupfer und einige seiner Verbindungen auf: CAS Kupfer 7440-50-8 Kupferthiocyanat 1111-67-7 Kupferoxid, 1317-38-0 Dikupferoxid 1317-39-1 Dikupferchlorid Trihydroxid 1332-65-6 Naphthensäuren, Kupfersalze 1338-02-9 Kupfer(II)chlorid 1344-67-8 Kupferdinitrat 3251-23-8 Kupferchlorid 7758-89-6 Kupfersulfat 7758-98-7 Kupfersulfat Pentahydrat 7758-99-8 Oxin-Kupfer 10380-28-6 Kupfer(II)carbonat-Kupfer(II)hydroxid (1:1) 12069-69-1 Bis(1-hydroxy-1H-pyridin-2-thionato-O,S)kupfer 14915-37-8 Kupferdihydroxid 20427-59-2 Bis(tetraamminkupfer)carbonat Dihydroxid 68833-88-5 Kupfer, EDTA-Komplexe 90294-99-8 Bis[1-cyclohexyl-1,2-di(hydroxy-.kappa.O) diazeniumato(2-)]-kupfer 312600-89-8

	Bis(2,6-diacetyl-7,9-dihydroxy-8,9b-dimethyl-1,3 (2H,9bH)-dibenzofurandionato-02,03)kupfer 94246-73-8 Aluminiumnatriumsilikat-Silberkupferkomplex/ Silber-Kupfer-Zeolith 130328-19-7
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt das „T Kriterium“ (Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII) <u>Bioakkumulation</u> “Additional, it is useful to mention that the information on the mechanism of action, the homeostatic regulatory mechanisms, the comparison of the effects, data obtained from exposures through respectively water and food and the information on copper accumulations across trophic chains do not indicate towards concern from secondary poisoning nor trophic chain transfer” (ECI, 2008, Vol.: PNEC derivation for copper in freshwater sediments). <u>Toxizität</u> Kupferverbindungen, bewertet in ECI (2008), sind eingestuft als “Akut toxisch beim Verschlucken, Kategorie 4, (H 302)“ nach CLP (2008). „T Kriterium“ ist erfüllt, weil: Aquatische Langzeitzeitstudie mit NOEC/EC_{10} < 10 µg.$L^{-1.}$
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nicht aufgeführt
POPs (Stockholm Konvention)	Nicht aufgeführt
Endokriner Disruptor	Keine Hinweise basierend auf verfügbaren Informationen

16.10 Existierende UQN-Vorschläge

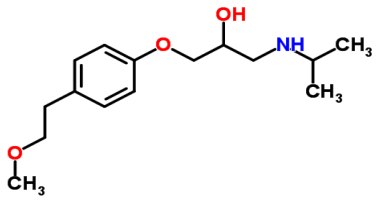
Süßwasser		
CMC (acute) [1] fw	2,34 µg.L^{-1}	US EPA, 2007 normalisiert auf Referenzwasser[2]
CCC (chronic) [1]fw	1,45 µg.L^{-1}	US EPA, 2007 normalisiert auf Referenzwasser[2]
AA-EQS generic, fw, eco [3]	0,6 µg.L^{-1}	ECI, 2008 nicht-normalisiert, vollständige Bioverfügbarkeit des Metallions angenommen
AA-EQS reference, fw, eco	7,8 µg.L^{-1}	ECI, 2008 normalisiert auf pH 8.1, DOC 3,2 mg.L^{-1}, Na 14,2 mg.L^{-1}, Alkalinität 116 mg $CaCO_3$.L^{-1}, Härte 165 mg $CaCO_3$.L^{-1}, 90 % der Europäischen Ökoregionen schützend
PNEC[4] freshwater	7,8 µg.L^{-1}	ECHA, 2014 (Registrierungsdossiers für Kupfer und Kupferverbidungen)
AA-EQS sediment, freshwater	87000 µg.kg^{-1}	ECI, 2008

PNEC[4] sediment, freshwater	87000 µg.kg^{-1}	ECHA, 2014, (Registrierungsdossiers für Kupfer und Kupferverbindungen)
Salzwasser		
AA-EQS reference, sw, eco	2,64 µg.L^{-1}	Maycock, Merrington and Peters (2012) DOC normalisiert auf 1 mg.L^{-1}
PNEC[4] reference, sw	5,2 µg.L^{-1}	ECHA, 2014, (Registrierungsdossiers für Kupfer und Kupferverbindungen) DOC normalisiert auf 2 mg.L^{-1}
AA-EQS reference, sw, eco	2,6 µg.L^{-1}	ECI, 2008 DOC normalisiert to 2 mg.L^{-1}
AA-EQS reference, sw, eco	1,4 µg.L^{-1}	ECI, 2008 DOC normalisiert auf 0,2 mg.L^{-1}
AA-EQS$_{sediment, saltwater, EqP}$	338000 µg.kg^{-1}	ECI, 2008, Equil. Partioning
AA-EQS$_{sediment, estuarine, EqP}$	144000 µg.kg^{-1}	ECI, 2008, Gleichgewichts-Verteilungs-Ansatz
PNEC[4] sediment, saltwater	676000 µg.kg^{-1}	ECHA, 2014, (Registrierungsdossiers für Kupfer und Kupferverbindungen)

[1] Criterion Maximum Concentration, berechnet aus dem “Final Acute Value” durch Division mit 2.
[2] EPA Formulierung für mittelhartes rekonstituiertes Wasser(20°C), pH = 7,5, DOC = 0,5 mg/L, Ca = 14,0 mg/L, Mg = 12,1 mg/L, Na = 26,3 mg/L, K = 2,1 mg/L, SO_4 =81,4 mg/L, Cl = 1,90 mg/L, Alkalinität = 65,0 mg/L und S = 0,0003 mg/L.
[4] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-QS$_{freshwater, eco}$)
[3] generischer QS$_{bioavailable}$ abgeleitet unter Annahme der vollständigen Bioverfügbarkeit des Metallions.

17 Metoprolol Zusammenfassung

17.1 Chemische Identität

Name	**Metoprolol**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	1-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]-3-(propan-2-ylamino)propan-2-ol
CAS Name	Metoprolol
Chemische Klasse	N-alkylierte Phenoxypropanolamine
CAS Nummer	37350-58-6
EC Nummer	253-483-7
Summenformel	$C_{15}H_{12}N_2O$
SMILES	CC(C)NCC(COC1=CC=C(C=C1)CCOC)O
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	267,37

Metoprolol ist ein Arzneistoff aus der Gruppe der selektiven β_1-Adrenorezeptorenblocker (Beta-blocker) und wird zur Behandlung des Bluthochdrucks, der koronaren Herzkrankheit, von Herz-rhythmusstörungen und zur Akutbehandlung des Herzinfarktes verwendet. Ein weiteres Anwen-dungsgebiet ist die Migräneprophylaxe.

Der Arzneistoff Metoprolol wurde 2005 in Deutschland in einer Gesamtmenge von 115,8 Tonnen eingesetzt (Kümmerer et al., 2009). 2012 wurden in Deutschland 157 Tonnen Metoprolol verkauft (Ebert and Hein 2013). Anhand technischer Herstellerangaben schätzten Kümmerer et al. (2009) dass jährlich 11,3 Tonnen als nicht-metabolisierte Ausgangssubstanz und 104,5 Tonnen in meta-bolisierter Form ausgeschieden werden. In Oberflächengewässern wurden von der LAWA Konzen-trationen von <0,005 µg.L^{-1} bis 2,9 µg.L^{-1} mit einem maximalen Mittelwert von 1,59 µg.L^{-1} zwischen 2009 und 2011 mitgeteilt (Ebert and Hein, 2013).

17.2 Verhalten in der Umwelt

Kommunale Kläranlagen stellen den Haupteintragspfad für Metoprolol in die Umwelt dar.

Metoprolol ist sehr gut wasserlöslich (16,9 g.L^{-1}) und wird wenig an Sediment und Klärschlamm adsorbiert (K_{oc} = 18 – 110 L.kg^{-1}). K_{oc}-Werte für Metoprolol für Schwebstoffe liegen nicht vor,

aber auch hier ist die Adsorption gering und 81% verbleiben in der Wasserphase (BLAC, 2003). Transformation im Sediment ist vernachlässigbar (Grung et al., 2008).

Metoprolol wird bei üblicher Abwasserbehandlung zu 20% bis 70% abgebaut (Sundstøl Eriksen et al., 2009) und gilt als schwierig zu entfernen (Smit and Wuijts, 2012). Der Eliminierungsgrad von Metoprolol in Kläranlagen liegt bei 50% – 90% bei konventioneller Behandlung und bei 50% – >90 % nach Ozonierung (LANUV NRW, 2007). Die Elimination von Metoprolol in Kläranlagen mittels Aktivkohle ist durch die geringe Sorption eingeschränkt (Metzger et al., 2003).

Im Boden ist für Metoprolol eine mittlere Mobilität zu erwarten (K_{oc} = 560 – 3770 $L.kg^{-1}$). Experimentelle Informationen zur Abbaubarkeit von Metoprolol in Boden liegen kaum vor, allerdings weisen Schätzwerte auf eine geringe Bioabbaubarkeit hin und damit auf mögliche Persistenz (Ortiz de Garcia et al., 2013).

Weil Metoprolol nicht flüchtig ist, ist ein möglicher atmosphärischer Abbau (US EPA, 2012a) nicht relevant.

Experimentelle Informationen zur Bioakkumulation von Metoprolol in Fischen liegen nicht vor. Eine 20-fache Anreicherung in Süßwassermuscheln (*Dreissena polymorpha*) (Contardo-Jara et al., 2010) passt zu niedrigen berechneten BCF-Werten (4.5 – 57). Der experimentelle log K_{ow} von 1.88 weist ebenfalls auf BCF <100.

17.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die zur Ableitung der Umweltqualitätsnorm herangezogenen Daten werden als valide angesehen. Die kritischen Daten wurden einer GLP-Studie mit der Zielsetzung der Ableitung von Zielvorgaben in Oberflächengewässern bestimmt (Bruns and Knacker, 1998) und als Klimisch 1 (valide ohne Einschränkungen (Klimisch et al., 1997)) beurteilt. Weitere Daten sind in Quellen mit Gutachterverfahren publiziert und im Rahmen einer Studie zur Ausarbeitung von Vorschlägen für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen (Oekotoxzentrum, 2013) als Klimisch 2 (valide mit (geringen) Einschränkungen (Klimisch et al., 1997)) beurteilt. Bei den Toxizitätstest der GLP-Studie (Bruns and Knacker, 1998) wurden die Prüfsubstanzkonzentrationen während der Tests analytisch bestimmt. Signifikante Abweichungen zwischen nominalen und gemessenen Toxizitätswerten sind für das schlecht abbaubare Metoprolol unwahrscheinlich.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 43 $\mu g.L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	Algen, *Desmodesmus subspicatus* Wachstum 96 h E_bC_{50} = 1800 $\mu g.L^{-1}$	10	180 $\mu g.L^{-1}$
$MAC_{saltwater, eco}$		100	18 $\mu g.L^{-1}$
AA-$QS_{freshwater, eco}$	Algen, *Desmodesmus subspicatus* Wachstum 96 h NOEC = 430 $\mu g.L^{-1}$	10	43 $\mu g.L^{-1}$
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	4,3 $\mu g.L^{-1}$

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$		-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

1.9 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

1.9.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur akuten Toxizität liegen für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor. Die empfindlichsten Arten sind Algen. Aquatische Pflanzen, Fische, Kleinkrebse und Bakterien sind weniger empfindlich. Das niedrigste akute Ergebnis ist die 96 h EC_{50} von 1800 µg.L^{-1} (*Desmodesmus subspicatus* (Bruns and Knacker, 1998)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 180 µg.L^{-1} ergibt.

1.9.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 18 µg.L^{-1}.

1.10 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

1.10.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus 3 trophischen Ebenen vor. Bei den konventionellen Endpunkten sind Algen *(Desmodesmus subspicatus* 72, 96 h NOEC = 430 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker, 1998)) empfindlicher als Kleinkrebse (*Daphnia magna* 9 d NOEC = 3200 µg.L^{-1} (Dzialowski et al., 2006)) und Fische (*Oncorhynchus mykiss* mortality 28 d NOEC = 18700 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker, 1998)). Zytopathologische Endpunkte bei Fischen (*Oncorhynchus mykiss*) erweisen sich gegenüber Metoprolol als wesentlich empfindlicher mit 28 d LOEC/NOEC zwischen 1 und 20 µg.L^{-1} (Triebskorn et al., 2007). Weil die klinisch-chemischen Veränderungen reversibel sind (Schwaiger, 2014) und die Populationsrelevanz dieser Endpunkte für Fische noch nicht abschließend geklärt ist, werden diese Daten nicht für QS-Ableitungen verwendet. Weitere Auswertungen der Studien von (Triebskorn et al., 2007) können aber eine Überarbeitung dieser Ableitungen veranlassen.

Das niedrigste chronische Ergebnis ist die NOEC von 430 µg.L^{-1} (*Desmodesmus subspicatus* (Bruns and Knacker, 1998)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 43 µg.L^{-1} ergibt.

1.10.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Langzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 4,3 µg.L^{-1}.

1.11 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen nach dem TGD für UQN (EC, 2011) sind nicht erfüllt. $QS_{sediment, freshwater}$ und $QS_{sediment, saltwater}$ wurden nicht bestimmt.

1.12 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es wurde keine Bewertung der Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf Nahrungsnetze durchgeführt, da für Metoprolol die entsprechenden Kriterien nach dem TGD für UQN (EC, 2011) (Bioakkumulationspotential) nicht erfüllt sind. $QS_{biota, sec pois}$ wurde nicht bestimmt.

1.13 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Es wurde keine Bewertung der Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Metoprolol die entsprechenden Kriterien nach dem TGD für UQN (EC, 2011) nicht erfüllt sind. $QS_{biota, hh food}$ wurde nicht bestimmt.

1.14 Metabolite

Metoprolol wird fast vollständig in der Leber metabolisiert (first-pass effect). Der Hauptmetabolit bei Menschen ist das durch Oxidation gebildete α-Hydroxymetoprolol (Kümmerer et al., 2009). Der Hauptmetabolit in der Umwelt ist Atenololsäure (LANUV NRW, 2007). Kümmerer et al. (2009) führen fünf Hauptmetabolite auf:

alpha-Hydroxymetoprolol	[CAS 56392-16-6]
O-Demethylmetoprolol	[CAS 62572-94-5]
Atenololsäure	[CAS 56392-14-4]
2-Hydroxy-3-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]propansäure (deaminiertes Metoprolol)	[CAS 56392-15-5]
N-Nitrosometoprolol (potentiell)	[CAS 134720-05-1]

17.4 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

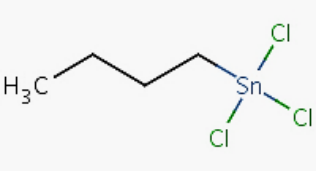
Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (7933/93/EC)	Nicht anwendbar
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt in Anhang I Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I
PBT Substanzen	Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (European Union, 2011)) <u>Persistenz</u> Nicht abbaubar (Schwellenwert >120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF <100 (Schwellenwert >2000) <u>Toxizität</u> (nach Verordnung (EC) No 1272/2008 Anhang VI): aquatische NOEC Werte <10 µg.L-1: z.B. Fisch, *Oncorhynchus mykiss* Kiemen Zytopathologie 28 d NOEC = 5 µg.L^{-1} Die Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifizierung als Karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), Mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder Reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (European Commission, 2008).
Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen
Wassergefährdungsklasse (WGK)	2

17.5 Existierende UQN Vorschläge für Metoprolol

AAC-QS	64 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag, Oekotoxzentrum, 2013
MAC-QS	76 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag, Oekotoxzentrum, 2013
AQL QN-V	7,3 µg.L^{-1}	Deutschland, Vorschlag, Jahnel and et al., 2006
Zielwert für Pharmazeutika in Oberflächen-gewässern zur Gewinnung von Trinkwasser	0,1 µg.L^{-1}	Niederlande, van der Aa et al., 2011

18 Monobutylzinnkation Zusammenfassung

18.1 Chemische Identität

Name	**Monobutylzinn-Kation**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Butylzinn(3+)
CAS Name	Butylzinn(3+)
Stoffgruppe	Zinnorganische Verbindungen
CAS Nummer	78763-54-9
EC Nummer	-
Summenformel	C_4H_9Sn
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	175,8
Common name	**Monobutylzinntrichlorid**
Chemical name (IUPAC)	n-Butylzinntrichlorid
CAS name	-
Chemical class	organische Verbindung
CAS number	1118-46-3
EC number	214-263-6
Molecular formula	$C_4H_9Cl_3Sn$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol-1)	282,2

Mono- und Diorganozinnverbindungen werden in großem Umfang als Wärme- und Lichtstabilisatoren bei der Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) vewendet (BfR, 2011).

18.2 Verhalten in der Umwelt

Für Monobutylzinn-Kation sind nur wenige Daten zum Verhalten in der Umwelt verfügbar. Das am meisten verwendete Monobutylzinnchlorid (CAS 1118-46-3) dissoziiert in Wasser rasch zu Monobutylzinn-Kationen und Chlorid (HSDB, 2007). Die vorliegende Bewertung wurde deshalb auf Basis der Daten zu Monobutylzinnchlorid vorgenommen.

Monobutylzinnchlorid ist mit 8,2 $g.L^{-1}$ bei 20 °C mäßig wasserlöslich (WHO, 2006). Aufgrund dessen, dass Monobutylzinn primär als Kation vorliegt, wird eine hohe Adsorption an Schwebstoffe und Sediment angenommen.

In Versuchen gemäß OECD TG 301F ist Monobutylzinn leicht biologisch abbaubar (ECHA, 2013). Aufgrund der ermittelten Henry's Law Konstante kann es in der Wasserphase zu einer Verflüchtigung in die Atmosphäre kommen.

18.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Mehrzahl der aufgeführten Daten wurde aus Literatur und existierenden Bewertungen entnommen. Effektkonzentrationen für Monobutylzinntrichlorid (MBTC) wurden mit dem Faktor 0,623 (Verhältnis der Molekularmasse MBTC/MBT) in Monobutylzinn-Kation (MBT)-Konzentrationen umgewandelt.

Der Bewertung liegen Daten aus Kurzzeit-Toxizitätstests für verschiedene Arten der drei Trophiestufen (Fisch, wirbellose Tiere und Algen) zugrunde. Die Algen reagierten am empfindlichsten in den Akuttests auf Monobutylzinntrichlorid. Das niedrigste Kurzzeitergebnis wurde für die marine Grünalge *Platymonas sp.* ermittelt. Hier lag die 96-h E_yC_{50} bei 0,056 µg $MBT.L^{-1}$. Die Süßwassergrünalge *Scenedesmus obliquus* weist mit einer 96-h E_yC_{50} von 0,059 µg $MBT.L^{-1}$ eine vergleichbare Sensitivität auf (Huang et al., 1996). Ein mit der Grünalge *Desmodesmus subspicatus* durchgeführter, aktueller Test lieferte weniger kritische Daten. Hier ergab sich ein 72-h E_rC_{50} von 193 µg $MBT.L^{-1}$ (ECHA, 2013).

Die drei für Grünalgenarten vorhandenen Daten (zwei Süßwasser und einer marinen Grünalgenart) weisen einen sehr großen Sensitivitätsunterschied auf. Die EC_{50} Werte von Huang et al. (1996) für die Süßwasser- und Salzwasseralge, die vergleichbare EC_{50} Werte aufweisen, sind um etwa das 1000-fache niedriger, als die im REACH Registrierungsdossier für MBTC, aus einer validen GLP Studie mit *Desmodesmus subspicatus,* aufgeführten Werte.

Die von Huang et al. (1996) präsentierten Werte für MBTC wurden ebenfalls als verlässlich eingestuft. Eine direkte Überprüfung der Testdaten war allerdings nicht möglich.

Zu Abklärung des Sensitivitätsunterschieds zwischen den verschiedenen Grünalgentests wird empfohlen, weitere Algentests nach OECD Richtlinie durchzuführen. Basierend auf der vorhandenen, unsicheren Datenlage erscheint die Ableitung einer endgültigen verlässlichen Umweltqualitätsnorm zurzeit nicht sinnvoll.

Die im Folgenden durchgeführten Ableitungen der verschiedenen QS für Süß- und Salzwasserorganismen wurde auf Basis der vorhandenen Daten durchgeführt. Hierbei wurde angenommen, dass die Daten von Huang et al. (1996) valide sind. Es wurde der „worst case“ betrachtet. Ebenso wurde aber auch eine Ableitung auf Basis der ECHA Daten (ECHA, 2013) durchgeführt.

Zum Schutz aquatischer Süßwasser-Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen ($AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ 0,0006 µg$.L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie zur QN-Ableitung	Bewer-tungs-faktor	Vorläufige QN *
$MAC_{freshwater, eco}$	*Platymonas sp.* / 96 h E_YC_{50} : 0,056 (µg MBT.L^{-1})	10	0,0056 µg.L^{-1} worst case
$MAC_{saltwater, eco}$		10	0,0056 µg.L^{-1} worst case
$MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*D. subspicatus* / 72 h E_rC_{50} : 193,1 (µg MBT.L^{-1})	10	19,3 µg.L^{-1}
$MAC\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	1,93 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Platymonas sp* / 96 h E_YC_{50} : 0,056 (µg MBT.L^{-1})	100	0,0006 µg.L^{-1} worst case
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		1000	0,0006 µg.L^{-1} worst case
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*D. subspicatus* / 72 h NOEC : 7,5 (µg MBT.L^{-1})	10	0,75 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0,075 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	$AA\text{-}QS_{freshwater}$ = 0,0006 µg.L^{-1}	EqP	1,4 µg.kg^{-1}_{ww} worst case 3,6 µg.kg^{-1}_{dw} worst case
$QS_{sediment, saltwater}$	$AA\text{-}QS_{saltwater}$ = 0,0006 µg.L^{-1}	EqP	1,4 µg.kg^{-1}_{ww} worst case 0,36 µg.kg^{-1}_{dw} worst case
$QS_{sediment, freshwater}$	$AA\text{-}QS_{freshwater}$ = 0,75 µg.L^{-1}	EqP	1,4 µg.kg^{-1}_{ww} worst case 3,6 µg.kg^{-1}_{dw} worst case
$QS_{sediment, saltwater}$	$AA\text{-}QS_{saltwater}$ = 0,075 µg.L^{-1}	EqP	1,4 µg.kg^{-1}_{ww} worst case 3,6 µg.kg^{-1}_{dw} worst case

* Zu Abklärung des Sensitivitätsunterschieds zwischen den verschiedenen Grünalgentests wird empfohlen, weitere Algentests nach OECD Richtlinie durchzuführen.

18.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

18.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Von der vorhandenen Datenlage ausgehend wurde für die Ableitung der $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ aus dem vereinten Datensatz die niedrigste EC_{50} für die marine Alge *Platymonas sp.* verwendet. Die E_YC_{50} lag in diesem Versuch bei 0,056 µg MBT.L^{-1}. Für MBT liegt ein kompletter Datensatz zur akuten Wirkung auf Organismen dreier trophischer Ebenen vor. In diesem Datensatz sind die Algen eindeutig die empfindlichste Spezies, die demnach besonders sensitiv auf die Zellmembran/Zytoskelett beeinflussende Wirkung des MBT reagieren. Gemäß dem TGD für UQN wird auf dieser Grundlage ein Bewertungsfaktor von 10 für die Ableitung der $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ verwendet. Mit dem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ von 0,0056 µg.L^{-1}, gerundet 0,006 µg.L^{-1}.

Unter der Annahme, dass die Ergebnisse von Huang et al. (1996) einen Ausreißer darstellen könnten, stellt die E_rC_{50} von 193,1 µg MBT.L^{-1} den niedrigsten Wert für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ dar. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Datenlage würde gemäß des TGD für UQN Ableitungen (EC, 2011) ein Bewertungsfaktor von 10 angewandt (siehe oben). Hieraus würde sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 19,3 µg MBT.L^{-1} für Süßwasser und für den marinen Bereich ergeben.

18.4.2 Meeresumwelt

Die repräsentative Spezies für marine aquatische Organismen ist mit der marinen Alge *Platymonas sp.* in dem Gesamtdatensatz zur Ableitung der MAC-QS enthalten. Aufgrund dessen, dass die empfindlichste taxonomische Gruppe in dem Datensatz enthalten ist, wurde der Bewertungsfaktor 10 ebenfalls für die Ableitung der marinen Qualitätsnorm angewandt. Daraus ergibt sich ein MAC-$QS_{saltwater,eco}$ von 0,0056 µg.L^{-1}, gerundet 0,006 µg.$L^{-1.}$

18.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

18.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ waren Langzeitergebnisse aus chronischen Studie mit Algen und Daphnien verfügbar. Die niedrigste NOEC ist die 72-h NOEC von 7,5 µg MBT.L^{-1} aus einer Studie mit der Grünalge *Desmodesmus subspicatus* (ECHA, 2013). Diese NOEC liegt über dem 96-h EC_{50} von 0,056 µg MBT.L^{-1} aus einer Studie zur akuten Wirkung von MBT mit der marinen Alge *Platymonas sp.* (Huang et al. 1996).
Nach dem Bewertungsansatz des TGD für UQN (EC, 2011) muss dann für die AA-$QS_{freshwater, eco}$ die niedrigste akute Wirkungkonzentration (96-h EC_{50} von 0,056 µg MBT.L^{-1} für *Platymonas sp.*) der Studie von Huang et al. (1996) verwendet werden und ein Bewertungsfaktor von 100 für die Ableitung herangezogen werden.
Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,00056 µg.L^{-1}, gerundet 0,0006 µg.L^{-1}. Basierend auf der vorhandenen, unsicheren Datenlage erscheint die Ableitung einer endgültigen verlässlichen Umweltqualitätsnorm zurzeit nicht sinnvoll.

18.5.2 Meeresumwelt

Die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurde auf Basis der niedrigsten akuten Wirkkonzentration durchgeführt. Gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) wurde eine Bewertungsfaktor von 1000 gewählt, der 10x höher als der verwendete Bewertungsfaktor für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ war.

Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,000056 µg.L^{-1}, gerundet 0,00006 µg.L^{-1}.

Unter der Annahme, dass die Ergebnisse von Huang et al. (1996) einen Ausreißer darstellen, wurde auf die 72-h NOEC von 7,5 µg MBT.L^{-1}, aus der Studie mit der Grünalge *Desmodesmus subspicatus*, ein Bewertungsfaktor von 10 angewendet. Der Bewertungsfaktor ist darin begründet, dass zwei NOEC Werte für die empfindlichste Spezies vorliegen. Es ergibt sich eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,75 µg MBT.L^{-1} und eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,075 µg MBT.L^{-1}.

Der AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,75 µg MBT.L^{-1} ist vergleichbar mit dem von Environment Canada (2009) abgeleiteten PNEC von 1,6 µg MBT.L^{-1} und liegt unter der PNEC der WHO (2006) und der RPA (2003).

18.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen, basierend auf dem log K_{ow}, sind nicht erfüllt. Die log K_{ow} Werte von 0,09 – 0,41 liegen unter dem Schwellenwert von 3. Allerdings deuten die verfügbaren Adsorptionskoeffizienten (K_{oc} und K_d Werte) auf eine Adsorption an Schwebstoffe und Sediment aufgrund des kationischen Charakters von MBT hin.

Weil für Sedimentorganismen keine Testergebnisse aus Langzeit- oder Kurzzeittoxizitätstests vorlagen, wurde die Ermittlung der Qualitätsnormen $QS_{sediment}$ anhand des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatzes (Equilibrium Partitioning, EqP) nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) durchgeführt. Es wurde mit den „worst-case" AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,0006 µg.L^{-1} und AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,00006 µg.L^{-1} sowie einem mittleren K_d-Wert von 3000 L.$kg.^{-1}$ ein $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 3,6 µg MBT.kg^{-1} (TG) für Süßwasser und entsprechend ein $QS_{sediment, sw, EqP}$ von 0,36 µg µg MBT.kg^{-1} (TG) für den marinen Bereich abgeleitet.

Die entsprechenden Berechnungen mit den „best case" AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,75 µg.L^{-1} und AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,075 µg.L^{-1} sowie dem mittleren K_d of 3000 L.kg^{-1}, ergaben für Süßwassersedimente einen $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 4500 µg.kg^{-1} (TG) und für den marinen Bereich einen $QS_{sediment, sw, EqP}$ of 450 µg.kg^{-1} (TG).

18.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Der BCF von MBT liegt in einem Bereich von 3 bis 126. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung im Hinblick auf den Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette sind erfüllt, da der Schwellenwert von > 100 überschritten ist. Eine mögliche Bioakkumulation von Monobutylzinn in der Nahrungskette kann nicht ausgeschlossen werden.

Für die Ableitung einer $QS_{biota, sec pois}$ wurde der NOAEL von 96 000 µg.kg^{-1} KG.d^{-1} aus der Studie „Combined Repeated Dose Toxicity Study with the Reproduction/Developmental Toxicity Screening Test" (ECHA, 2013) herangezogen. Die Ableitung von $QS_{biota, sec pois}$ wurde gemäß der Leitlinie „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, Guidance Document No. 27, Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)" (EC, 2011) durchgeführt. Dabei wurde für die Umrechnung von NOAEL (Dosis) in NOEC (Konzentration) der Umrechnungsfaktor 10 angewandt. Hieraus ergab sich ein $NOEC_{oral}$ von 960 000 µg.kg^{-1} und bezogen auf MBT eine $NOEC_{oral}$ von 596 000 µg MBT.kg^{-1}.
Die $QS_{biota, sec pois}$ wurde auf Basis des Standardansatzes nach nach dem Guidance Document No. 27" (EC, 2011) bestimmt. Ein Bewertungsfaktor von 90 wurde angewandt, da die Dauer der Studie 13 Wochen betrug. Es ergab sich ein $QS_{biota, sec pois}$ von 6622 µg.$kg^{-1}{}_{biota\ ww}$.

Für die Ableitung der $QS_{biota, sec pois}$ für den marinen Bereich wurde ein Default-BMF von 1 gemäß der Leitlinie angewandt. Daraus ergab sich ein $QS_{biota, sec pois, sw}$ von 6622 µg.$kg^{-1}{}_{biota\ ww}$. Bezogen auf die Wasserphase ergibt sich mit einem BCF von 126 entsprechend ein $QS_{biota, sec pois}$ von 52.6 µg.L^{-1} für Süß- und Salzwasserorganismen.

18.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Es gibt keine Hinweise auf eine Fortpflanzungsschädigung, eine mutagene oder karzinogene Wirkung (ECHA, 2013).

Eine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit wurde nicht durchgeführt (EC, 2011), da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten erwartet wird.

18.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU. 2011)) Die Substanz ist leicht biologisch abbaubar <u>Persistenz</u>: DT_{50} (Wasser): keine Daten DT_{50} (Wasser/Sediment): keine Daten DT_{50} (Boden): keine Daten <u>Bioakkumulation</u> BCF = 126 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nein

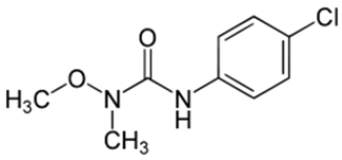
18.10 Existierende UQN-Vorschläge

PNEC[1]	1,6 µg.L^{-1} (dargestellt für MBT)	Environment Canada, 2009
PNEC[1]	25 µg.L^{-1} (MBTC) 15,6 µg.L^{-1} (dargestellt für MBT)	WHO, 2006
PNEC[1]	10,5 µg.L^{-1} (Sn) 25 µg.L^{-1} (MBTC) 15,6 µg.L^{-1} (dargestellt für MBT)	RPA, 2003
JD-UQN[2] (vorläufiger Wert)	0,0006 µg.L^{-1} Süßwasser 0,0006 µg.L^{-1} Salzwasser	Nendza, 2010
ZHK-UQN[3] (vorläufiger Wert)	0,006 µg.L^{-1} Süßwasser 0,006 µg.L^{-1} Salzwasser	
UQN$_{sediment}$ (vorläufiger Wert)	1,8 µg.kg^{-1} Sediment TG	

[1] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-QS$_{freshwater, eco}$)
[2] JD-UQN oberirdische Gewässer einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer nach § 7 Absatz 5 Satz des Wasserhaushaltsgesetzes (gleichwertig dem AA-QS)
[3] ZHK-UQN oberirdische Gewässer einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer nach § 7 Absatz 5 Satz des Wasserhaushaltsgesetzes (gleichwertig dem AA-QS)

19 Monolinuron Zusammenfassung

19.1 Chemische Identität

Name	**Monolinuron**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	3-(4-Chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
CAS Name	N'-(4-chlorophenyl)-N-methoxy-N-methylurea
Stoffgruppe	Harnstoffderivat
CAS Nummer	1746-81-2
EC Nummer	217-129-5
Summenformel	$C_9H_{11}ClN_2O_2$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	214,6

Monolinuron ist ein Herbizid. Eine Risikobewertung für Monolinuron wurde von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) unter der EU-Direktive 91/414/EEC durchgeführt und in „Draft Assessment Reports (DAR)“ Berichten zusammengefasst (EC, 1996).

Qualitätsstandards für Monolinuron wurden vom RIVM (Scheepmaker and Vonk, 2008), gestützt auf die Daten der EFSA und zusätzlicher Literatur, abgeleitet. Aufgrund dessen, dass die DAR Berichte für Monolinuron zurzeit nicht verfügbar sind, wurden die DAR Daten des RIVM-Berichtes (Scheepmaker und Vonk, 2008) übernommen.

Eine Risikobewertung für Monolinuron wurde außerdem von der US Environmental Protection Agency (Kegley et al., 2010) durchgeführt. Aus der UBA internen Datenbank (ICS, 2013) standen ebenfalls Werte zur ökotoxikologischen Wirkung von Monolinuron für die Ableitung von Qualitäts-standards zur Verfügung.

Diese Bewertungen und die zugehörigen Daten wurden bereits einem gründlichen Gutachterver-fahren unterzogen und werden als valide betrachtet.

19.2 Verhalten in der Umwelt

Die Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Boden ergaben Halbwertszeiten (DT_{50}) zwischen 33 und 66 Tagen. Es erfolgt ein relativ langsamer Abbau von Monolinuron im Boden. Der organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient K_{oc} von < 500 L.kg^{-1} deutet auf eine gemäßigte Mobilität der Substanz im Boden hin (HSDB, 2007). In einigen Literaturquellen wurden K_{oc} Wert von 2025 L.kg^{-1} gefunden (HSDB, 2007). In solchen Böden wird eine höhere Sorption erwartet.

Die Wasserlöslichkeit von Monolinuron beträgt 0,74 g.L^{-1} bei 25 °C (EC, 1997). Die Substanz ist hydrolytisch stabil. Es wurden Halbwertszeiten (DT_{50}) im Wasser/Sediment System von 22 Tagen berichtet (EC, 1997). Bei einer Freisetzung von Monolinuron in Wasser wird aufgrund des niedrigen log K_{ow} eine geringe Adsorption an Sediment und Schwebpartikel erwartet.

Eine Verflüchtigung von Monolinuron ist wegen des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry's Law Konstante ebenfalls nicht zu erwarten.

Der BCF Wert von 14,8 liegt unterhalb des Schwellenwertes für eine potentielle Bioakkumulation und deutet auf keine Anreicherung der Substanz in der Nahrungskette hin.

19.3 Metaboliten

N-(chlorophenyl)-N '-methylurea (max. 40 % nach 30 Tage (Sediment und Wasser)) wurde als relevanter Metabolit identifiziert (Scheepmaker und Vonk, 2008). Zu dem Metaboliten von Monolinuron sind keine weiteren Informationen verfügbar.

19.4 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,15 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Chlorella sp.* / 96 h	10	20 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	E_rC_{50} : 200 µg.L^{-1}	100	2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h	10	0,15 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC: 1,5 µg.L^{-1}	100	0,015 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	3 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1} (ADI)	-	182,6 µg.$kg^{-1}_{biota ww}$ 12,3 µg.L^{-1}

19.5 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

19.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Die niedrigste E_bC_{50} aus einem Versuch mit Grünalgen (*Chlamydomonas reinhardtii*) liegt bei 43,1 µg.L^{-1}. Dieser Wert basiert allerdings auf der Biomassereduktion. Für die Ableitung des MAC-QS wurde daher die auf der Wachstumsrate basierende E_rC_{50} von 200 µg.L^{-1} für die Grünalge *Chlorella* sp. eingesetzt. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde als angemessen angesehen, da sowohl der Datensatz für Kurzzeit-Toxizität vollständig und der empfindlichste Organismus darin enthalten war, aber auch der spezifische Wirkmechanismus der Substanz bekannt war.

Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 20 µg.L^{-1}.

19.5.2 Meeresumwelt

Für die Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen wurden die Kurzzeit-Toxizitätsdaten der Studien mit Süßwasserorganismen herangezogen, da keine Daten für marine taxonomische Gruppen vorliegen. Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ wurde gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) der Bewertungsfaktor 100 angewandt. Hieraus ergibt sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 2,0 µg.L^{-1}.

19.6 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

19.6.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Die niedrigste NOEC aus einer Studie zur chronischen Toxizität von Monolinuron ergab sich für die Grünalge *Desmodesmus subspicatus* mit 1,5 µg.L^{-1}. Dieser Wert wurde für die AA-QS Ableitung herangezogen. Aufgrund dessen, dass Langzeitergebnisse (NOECs) für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) vorlagen, wurde der Bewertungsfaktor 10 für die Ableitung des AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ verwendet. Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,15 µg.L^{-1}.

19.6.2 Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeit-Toxizitätsdaten für Süßwasserarten vor, die allerdings die drei Trophiestufen präsentieren. Gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) ist in diesem Fall ein Bewertungsfaktor von 100 für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater,\ eco}$ zu wählen. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 1,5 µg.L^{-1} für *Desmodesmus subspicatus* angewandt. Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,015 µg.L^{-1}.

19.7 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Monolinuron liegt weit unter dem Schwellenwert von <500 - 1000 L.kg^{-1}. Eine Adsorption der Substanz an Sediment ist unwahrscheinlich. Die log K_{oc} und log K_{ow} Werte sind kleiner als drei und unterschreiten die Triggerwerte, wodurch die Ableitung eines Qualitätsstandards für Sediment nicht durchgeführt werden muss. Zusätzlich gibt es keine Hinweise einer Toxizität von Monolinuron auf im Sediment lebende Organismen.

19.8 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophiestufen

Es wurde keine Qualitätsnorm $QS_{biota,\ sec\ pois}$ abgeleitet. Der log Kow Wert ist kleiner als drei und unterschreitet den Triggerwert für die Ableitung eines Qualitätsstandards zum Schutz der Organismen höherer Trophiestufen vor einer sekundären Vergiftung.

19.9 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung eines Biota Standard für den Menschen ist ausschließlich auf den potentiell gefährlichen Eigenschaften der Chemikalie begründet. Monolinuron erfüllt die Kriterien für die Einstufung als STOT RE Kategorie 2 für Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition. Somit wurde eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt und eine vorläufige $QS_{biota,\ hh\ food}$ auf Grundlage des verfügbaren ADI-Wertes (3 $\mu g.kg^{-1}$ $bw.d^{-1}$) berechnet.
Da weder BMF noch BAF zur Verfügung standen, wurde ein BMF von 1 gemäß dem TGD für UQN (EC, 2011) angenommen.

Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 182,6 $\mu g.kg^{-1}$ wurde auf Basis folgender Annahmen abgeleitet: 70 kg Körpergewicht, 0,115 $kg.d^{-1}$ Verbrauch von Fischereierzeugnissen und gemessener BCF von 14,8. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 182,6 $\mu g.kg^{-1}_{food}$ entspricht einer Wasserkonzentration von 12,3 $\mu g.L^{-1}$ (Süß-und Meerwasser).

19.10 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht gelistet in Anhang I zur Richtlinie 91/414/EWG. Nicht genehmigt.
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT, T Kriterien sind erfüllt (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser/Sediment) = 22 d (vP Schwellenwert (Wasser) > 60 d) (P Schwellenwert (Sediment) > 120 d) DT_{50} (Boden) = 33 - 66 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 14,8 - 70 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008).

	Folgende Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: Substanz ist eingestuft als STOT RE Kategorie 2 für Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition. Aquatische NOEC Werte sind < 10µg.L^{-1}.
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	C2
Endokrin wirksam	Keine Daten

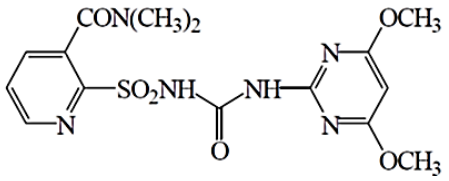
19.11 Existierende UQN-Vorschläge

$MPC_{freshwater}$ [1]	0,15 µg.L^{-1}	Scheepmaker and Vonk, 2008
MAC_{eco} [2]	0,15 µg.L^{-1}	Scheepmaker and Vonk, 2008
EQS	0,30 µg.L^{-1}	Johnson and Cullingford, 2012

[1] MPC_{water} – höchstzulässige Konzentration im Wasser (gleichwertig dem $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$)
[2] MAC_{eco} - Maximum Acceptable Concentration– the concentration protecting aquatic ecosystems from effects due to short-term exposure or concentration peaks

20 Nicosulfuron Zusammenfassung

20.1 Chemische Identität

Name	**Nicosulfuron**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoyl)sulfamoyl]-*N*,*N*-dimethylnicotinamide
CAS Name	-
Stoffgruppe	Sulfonylharnstoff
CAS Nummer	111991-09-4
EC Nummer	-
Summenformel	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	410,41

Eine ausführlich Evaluierung der Substanz wurde unter der EG-Richtlinie 1107/2009 und der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG durchgeführt und von der europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) veröffentlicht.

Auch die US Environmental Protection Agency (US EPA, 2004) und das deutsche Umweltbundesamt (UBA, 2013) bewerteten Nicosulfuron. Ebenso wurde Nicosulfuron von der Health Canada Pest Management Regulatory Agency untersucht und die Ergebnisse wurden im Bewertungsbericht „Proposed Re-evaluation Decision. Nicosulfuron" im Jahr 2008 publiziert.

Nicosulfuron ist ein selektives, systemisches Sulfonylharnstoff-Herbizid, das für die Verwendung als „Nachauflauf-Herbizid zur Regulierung des Wachstums von Gräser in verschiedenen Maiskulturen " registriert ist.

20.2 Verhalten in der Umwelt

Den Haupteintragspfad von Nicosulfuron in die Umwelt stellt aufgrund der Nutzung als Herbizid der Boden dar. Eine Verflüchtigung von Nicosulfuron ist aufgrund des niedrigen Dampfdrucks und der Henry-Konstante nicht zu erwarten.

Nicosulfuron weist aufgrund geringer, aber pH-Wert und Tongehalt abhängiger, K_{oc} Werte von <500 für neutrale Boden eine geringe bis mäßige Mobilität in Böden mit neutralem pH-Wert auf. Mobiler ist Nicosulfuron hingegen in alkalischen Böden und in Böden mit niedrigeren Gehalten an

organischer Substanz (HSDB, 2007; EFSA, 2007). Die Halbwertszeit für den photolytischen Abbau im Boden wurde mit < 30 Tagen bestimmt.

Die Halbwertszeit in Boden für biologischen Abbau liegt in einem Bereich zwischen 7 und 46,3 Tagen. Dies zeigt, dass ein Eintrag von Nicosulfuron in den aquatischen Bereich bzw. das Grundwasser durch Auswaschung aus Böden möglich ist.

Nicosulfuron besitzt eine geringe Wasserlöslichkeit, die mit steigenden pH Werten zunimmt (0,25 $\mu g.L^{-1}$ bis 76,4 $\mu g.L^{-1}$). In Wasser gelöst, adsorbiert Nicosulfuron nach bisherigen Erkenntnissen nicht an Schwebstoffen und Sedimenten aufgrund seines niedrigen K_{oc}. Eine der wichtigsten Abbauwege für Nicosulfuron im aquatischen Bereich ist die Hydrolyse mit einer Halbwertszeit von 15 Tagen bei pH 5. Bei einer Erhöhung des pH-Wertes erhöht sich ebenso die Halbwertszeit. In Wasser-Sediment Studien, die bei pH 6,9 durchgeführt wurden, ergaben sich DT_{50} Werte für den Abbau in der Wasserphase von 49,8 und 33,2 Tagen für Teichwasser.

Aufgrund des niedrigen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (log K_{ow} = 0,61) ist keine Bioakkumulation von Nicosulfuron im Nahrungsnetz zu erwarten. Ein gemessener BCF ist nicht verfügbar. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten wird als Ersatz zur Einschätzung des geringen Bioakkumulationspotentials verwendet und durch den berechneten BCF von 3 (HSDB, 2007) unterstützt.

20.3 Ableitung der Qualitätsnorm für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 (WFD, 2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0087 $\mu g.L^{-1}$) als ‘Gesamt’ UQN vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 d / Frondfläche E_yC_{50} : 0,85 $\mu g.L^{-1}$	10	0,085 $\mu g.L^{-1}$
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,0085 $\mu g.L^{-1}$
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 d / Biomasse (Gewicht) NOE_rC : 0,087 $\mu g.L^{-1}$	10	0,0087 $\mu g.L^{-1}$
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,00087 $\mu g.L^{-1}$
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

20.4 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

20.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Der niedrigste EC_{50} Wert liegt für die Wasserpflanze *Lemna gibba* vor 7-Tage EC_{50} (Frondgröße) 0,85 $\mu g.L^{-1}$) und identifiziert die aquatischen Makrophyten als die sensitivste Organismengruppe. Dieser Effektwert wurde für die MAC-QS Herleitung verwendet. Mit einem Bewertungsfaktor von 10 ergab sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,085 $\mu g.L^{-1}$. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde angewandt, da der spezifische Wirkmechanismus bekannt ist und repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe in dem Datensatz enthalten waren.

20.4.2 Meeresumwelt

Bis auf einen Test mit einer Meereskieselalge sind keine Studien mit Salzwasserorganismen der verschiedenen taxonomischen Gruppen verfügbar. Demzufolge wurde die MAC-$QS_{saltwater, eco}$ auf Grundlage des Datensatzes für Süßwasserorganismen abgeleitet. Mit einem Bewertungsfaktor von 100 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,0085 $\mu g.L^{-1}$.

20.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

20.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Es liegen Daten aus Langzeitstudien für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen vor. Die empfindlichste belastbare NOEC von 0,087 $\mu g.L^{-1}$ weist die Wasserpflanze (*Lemna gibba*) auf. Dieser Wert wurde für die Ableitung der AA-QS verwendet. Gemäß der Leitlinie zur UQN-Ableitung (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 10 angewandt, da der Wirkmechanismus bekannt ist und repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe in dem Datensatz enthalten sind. Mit einem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Langzeit-Qualitätskriterium AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,0087 $\mu g.L^{-1}$.

20.5.2 Meeresumwelt

Daten zu Langzeitstudien mit marinen Organismen sind nicht verfügbar. Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen repräsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 0,087 $\mu g.L^{-1}$, der in der Studie mit Süßwasserorganismen erhoben wurde, angewandt.

Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,00087 $\mu g.L^{-1}$.

20.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet, weil eine Exposition des Sediments aufgrund des geringen Adsorptionspotentials von Nicosulfuron zu vernachlässigen ist. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Nicosulfuron liegt in Abhängigkeit von dem Umgebungs-pH-Wert zwischen 20,7 und 567,1.

Die log K_{ow} (0,61) und log Kow Werte sind niedriger als der Schwellenwert für eine Sedimentbewertung von ≥3 (EC, 2011). Nach dem Leitfaden zur UQN Ableitung (EC, 2011) sind die Kriterien für eine Bewertung für Sedimentorganismen somit nicht erfüllt.

20.7 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es ist keine Biota Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere beim Fressen kontaminierter Beute erwartet wird. Ein niedriges Bioakkumulationspotential, basierend auf einem berechneten BCF von 3, zusammen mit der Tatsache, dass der Stoff über keine hohe, intrinsische Toxizität für Säugetiere und Vögel verfügt belegen diese Einschätzung.

20.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung eines Biota Standard für den Menschen ist ausschließlich auf den potentiell gefährlichen Eigenschaften der Chemikalie begründet. Für den Schutz der menschlichen Gesundheit ist keine Ableitung eines Biota-Standards erforderlich, da die Kriterien nach dem TGD für UQN (EC, 2011) nicht erfüllt sind. Es wird keine Sekundärvergiftung des Menschen durch den Verzehr von Fischereiprodukten erwartet.

20.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) EC Richtlinie 1107/2009	Aufgeführt in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT oder vPvB Substanz, Kriterien vP und T sind erfüllt (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 63,9 – 66,2 d (vP Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 33,2 - 49,8 d DT_{50} (Sediment) = 8,8 – 21,9 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Boden) = 7 – 46,3 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 3 (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Nicht eingestuft bezüglich toxikologischer Effekte (EU Pesticides database). Folgende Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}

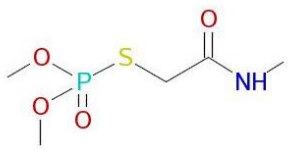
Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Herbizid-Resistenzen (HRAC)	B
Endokrine Wirkung	Nein

20.10 Existierende UQN-Vorschläge für Nicosulfuron

Umweltqualitätsnormen anderer Länder für Nicosulfuron liegen zurzeit nicht vor.

21 Omethoat Zusammenfassung

21.1 Chemische Identität

Name	**Omethoat**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2-Dimethoxyphosphinoylthio-N-methylacetamid
CAS Name	*O,O*-Dimethyl-*S*-methylcarbamoylmethylthiophosphat
Chemische Klasse	Organophosphat
CAS Nummer	1113-02-6
EC Nummer	214-197-8
Summenformel	$C_5H_{12}NO_4PS$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	213,2

Omethoat ist ein Organophosphat und somit ein Inhibitor der Acetylcholinesterase. Omethoat ist der wichtigste toxikologisch relevante Boden- und Pflanzenmetabolit des Insektizids Dimethoat, eines phosphororganischen Insektizids mit akarizider Wirkung. Es wird zur Kontrolle einer Vielzahl von Schädlingen eingesetzt (EFSA, 2005a). In der Vergangenheit wurde Omethoat in der EU auch als Insektizid und Akarizid verwendet, allerdings wurde es 2002 nicht in die Liste der zulässigen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG aufgenommen (EC, 2002).

Als relevanter Boden- und Pflanzenmetabolit von Dimethoat wurde Omethoat im Rahmen der Risikobewertung von Dimethoat nach EU-Verordnung 91/414/EEC geprüft und die Bewertung im Bericht der Europäischen Agentur für Lebensmittelsicherheit (EFSA, 2005a; EFSA, 2011) veröffentlicht. Weiterhin liegt für Omethoat ein Bewertungsbericht der Umweltabteilung des „Pesticides Safety Directorate“ aus Großbritannien vor (PSD, 1993). Für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen stehen zusätzlich Daten zur Wirkung von Omethoat aus der internen Datenbank des Umweltbundesamtes (ICS, 2013) zur Verfügung.

21.2 Verhalten in der Umwelt

Der Haupteintrag von Omethoat in die Umwelt erfolgt über den Boden. Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit unter Freilandbedingungen ergaben Halbwertszeiten (DT_{50}) zwischen 15,0 und 22,7 Tagen. Dies deutet auf einen schnellen Abbau der Substanz in Boden. Der geringe organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizienten (K_{oc} Wert) zwischen 9,4 und 87 L.kg^{-1} lässt auf eine sehr hohe Mobilität des Stoffes im Boden schließen.

Omethoat ist gut wasserlöslich (> 200 g.L^{-1} bei 20 °C). In Wasser erfolgt die Zersetzung bei pH 6 durch Hydrolyse mit einer DT_{50} von 32,5 Tagen. Die geringen K_{oc}-Werte und der geringe Oktanol/ Wasser-Verteilungskoeffizient (log K_{ow} Wert) von -0,74 bestätigen, dass die Bindung der Substanz an Sediment unwahrscheinlich ist. Auch eine Bioakkumulation des Omethoats in der Nahrungskette ist nicht zu erwarten, da der auf Basis des K_{ow} errechnete BCF von 3 keine Hinweise auf eine Anreicherung in der Nahrungskette liefert.

21.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0042 µg.L^{-1}) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungsfaktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 48 h / static EC_{50} : 21 µg.L^{-1}	10	2,1 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,21 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 0,042 µg.L^{-1}	10	0,0042 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,00042 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	0,3 µg.kg^{-1} bw.day^{-1} (ADI)	-	18,3 µg.kg^{-1} biota ww 6,1 µg.L^{-1}

21.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

21.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen liegen Kurzzeit-Toxizitätsdaten vor. Das niedrigste Ergebnis für eine akute Wirkung ist die EC_{50} von 21 µg.L^{-1} für Invertebraten (*Daphnia magna*). Dieser Wert wurde mit einem Bewertungsfaktor von 10 für die MAC-QS Herleitung verwendet. Der Bewertungsfaktor wurde gewählt, weil der komplette Grunddatensatz vorliegt und es sich um einen Stoff mit bekanntem spezifischem Wirkmechanismus (Organophosphat) handelt (EC, 2011).

Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 2,1 µg.L^{-1}.

21.4.2 Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen sind zwei Kurzzeit-Testergebnisse vorhanden, die aber keine zusätzlichen taxonomischen Gruppen präsentieren. Es wurde das niedrigste Ergebnis für eine akute Wirkung aus einer Studie mit Süßwasserorganismen für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ genutzt. Dies ist die EC_{50} von 21 µg.L^{-1} für Invertebraten (*Daphnia magna*). Gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 100 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewandt.
Hieraus ergibt sich ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,21 µg.L^{-1}.

21.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

21.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeit-Toxizitätsdaten liegen für Fisch, Invertebraten und Algen vor. Invertebraten (vertreten durch *Daphnia magna*) sind die empfindlichste, identifizierte Organismengruppe. Dies wird durch die niedrigsten akuten Daten bestätigt. Das niedrigste, belastbare Langzeittestergebnis für *Daphnia magna* ist die 21-d NOEC von 0,042 µg.L^{-1}. Dieser Wert wurde für die AA-QS Ableitung verwendet. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde für die Ableitung der Qualitätsnorm angewandt, da die empfindlichste taxonomische Gruppe im Datensatz enthalten ist und der spezifische Wirktyp von Omethoat bekannt ist.

Bei Verwendung des Bewertungsfaktors von10 ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,0042 µg.L^{-1}.

21.5.2 Meeresumwelt

Aufgrund dessen, dass keine Langzeit-Toxizitätsdaten für Salzwasserorganismen verfügbar sind, wurde ein Bewertungsfaktor von 100 auf den Süßwasserwert (NOEC von 0,042 µg.L^{-1}) angewandt und eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,00042 µg.L^{-1} abgeleitet.

21.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Omethoat hat nur ein geringes Potential an Schwebstoffe und/oder Sediment zu adsorbieren. Auch das Akkumulationspotential ist gering. Aufgrund des geringen Bioakkumulationspotentials ergibt sich ein nur geringes Risiko für benthische Organismen. Es wurde keine Bewertung für Sedimentorganismen durchgeführt und keine $QS_{sediment}$ abgeleitet.

21.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

In Anbetracht des niedrigen Bioakkumulationspotentials wurde keine Bewertung für Biota durchgeführt (EC, 2011). Es wurde kein $QS_{biota, secpois}$ abgeleitet.

21.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die potentiell gefährlichen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Obwohl kein gemessener BCF

vorliegt, kann auf Basis des berechneten BCF von 3 auf ein geringes Bioakkumulationspotential von Omethoat geschlossen werden. Für Omethoat wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Omethoat ist jedoch im Fall einer oralen Aufnahme giftig (eingestuft als „Akute Tox. 3, H301“). Gemäß dem TGD für UQN (EC, 2011) muss eine Bewertung für gering bioakkumulierende Substanzen erfolgen, wenn diese mit H301 eingestuft ist. Es wurde eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt, und ein $QS_{biota,\ hh\ food}$, basierend auf dem verfügbaren ADI-Wert von 0,3 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (EFSA, 2011), abgeleitet.

Da weder BMF-noch BAF-Werte verfügbar waren, wurde ein BMF von 1 gemäß Guidance Document No. 27 (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 18,3 $\mu g.kg^{-1}_{biota\ ww}$ wurde auf Basis eines angenommenen Körpergewichts von 70 kg, einem Verbrauch von Fischereierzeugnissen von 0,115 $kg.d^{-1}$ und einem berechneten BCF von 3 abgeleitet. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 18,3 $\mu g.kg^{-1}_{biota\ ww}$ entspricht bei Verwendung eines BCFs von 3 einer Wasserkonzentration von 6,1 $\mu g.L^{-1}$ (Süß und Meerwasser).

21.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht zutreffend
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I der Richtline 91/414/EEC Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt das P und T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 60 – 69 d (Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Boden) = 88 – 401 d (Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Sediment) = 9.1 d (Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 3 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Einstufung als: Acute Tox. 3, H301 - Giftig bei Verschlucken Acute Tox. 4, H312 - Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt

	Aquatic Acute 1, H400 - Sehr giftig für Wasserorganismen Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrin wirksam	Keine Informationen verfügbar.

21.10 Existierende Qualitätsstandards für Omethoat

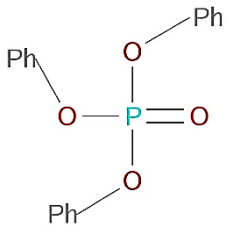
Es liegen keine abgeleiteten EU- oder WHO- Trinkwasser-Standards vor. Der bevorzugte Regulierungsstandard für Pflanzenschutzmitel von 0,10 µg.L^{-1} wurde übernommen.

JD-UQN [1]	0,01 µg.L^{-1}	Österreich (QZV Chemie OG, 2006)
JD-UQN[2]	0,10 µg.L^{-1}	Deutschland, Oberflächengewässerverordnung – (OgewV, 2011)
JD-UQN[3]	0,01 µg.L^{-1}	Großbritannien, Chemical standard for the protection of aquatic life (UK, 2013)
MTR (totaal) OPPERVLAKTEWATER	1,2 µg.L^{-1}	Niederlande (RIVM, 2014)

[1] JD-UQN - Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (entspricht AA-QS$_{freshwater, eco}$)
[2] UQN oberirdische Gewässer einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer nach § 7 Absatz 5 Satz 2 des Wasserhaushaltsgesetzes
[3] UK chemical standard for the protection of aquatic life: Annual mean classification of inland waters. UK Environment Agency, database for chemical standards (http://evidence.environment-agency.gov.uk/ChemicalStandards/report.aspx?cid=264) Letzter Zugriff August 2013.
[4] MTR - OPPERVLAKTEWATER ad hoc MTR (maximaal toelaatba ar risiconiveau = tolerable risk level) for concentration in water compartment (comparable to AA-QS$_{freshwater, eco}$)

22 Phosphorsäuretriphenylester Zusammenfassung

22.1 Chemische Identität

Name	**Triphenylphosphat**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Phosphorsäure, triphenylester
CAS Name	Triphenylphosphat
Stoffgruppe	Phosphorsäureester Verbindung
CAS Nummer	115-86-6
EC Nummer	204-112-2
Summenformel	$C_{18}H_{15}O_4P$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	326,29

Phosphorsäuretriphenylester wird zur Herstellung von Farben; Lacken und Anstrichmitteln verwendet. Es dient als nichtbrennbarer Ersatz für Kampfer in Celluloid. Es wird als Flammschutzmittel in der Kunststoffindustrie eingesetzt. Triphenylphosphat dient als Weichmacher für Cellulosen, Lacke, Firnislacke und Hochschmelz-Klebstoffe, zur Imprägnierung von Dachpappe und Polstermaterial, zum Auslassen von Acetylcellulose und Nitrocellulose, als Flugzeugtreibstoffadditiv (zur Stabilisierung und Feuerfestigkeit), als Kühlschmierstoff und dient als Schmierfähigkeitsverbesserer“, (LAWA, 2010, Brooke et al., 2009).

Die Mehrheit der präsentierten Daten wurde der frei zugänglichen Literatur, verschiedenen Bewertungsberichten (e.g. Brook et al., 2009 und öffentlich zugänglichen Datensätzen (IUCLID, 2001, ECHA, 2013) entnommen.

22.2 Verhalten in der Umwelt

Triphenylphosphat ist schwer wasserlöslich. Die Wasserlöslichkeit liegt zwischen 0,73 und 2.1 µg.L^{-1}. Die Substanz ist leicht biologisch abbaubar, allerdings blieb es unklar, ob das „10-Tage Fenster“ Kriterium zur Klassifizierung als „leicht biologisch abbaubar“ erfüllt wurde. Der schnelle Bioabbau von Triphenylphosphat spielt eine wichtige Rolle für die Verweilzeit der Substanz im wässrigen Milieu.

Aufgrund des $K_{susp\text{-}water}$ Wertes von 251 m^3/m^3 wird eine hohe Bindung an Sediment und Schwebstoffe erwartet.

Die Henry's Law Konstante von 0,21 $Pa.m^3.mol^{-1}$ lässt auf einen relativ leichten Übergang der Substanz von der Wasseroberfläche in die Atmosphäre schließen.

Bei einer Freisetzung von Triphenylphosphat im Boden ist wegen des hohen Adsoptionspotentials (K_{oc} Werte 2500 -10000 $L.kg^{-1}$) und der hohen Halbwertszeit (DT_{50} 100 Tage) mit einer geringen Mobilität und einem längeren Verbleib der Substanz in diesem Kompartiment zu rechnen.

Durch den geringen Dampfdruck (0,8 10^{-3} to 2.4 10^{-3} Pa) erfolgt keine bedeutende Verdampfung von Triphenylphosphat in die Atmosphäre.

Für Triphenylphosphat wurden BCF Werte zwischen 132 und 1743 bestimmt, die auf eine Anreicherung der Substanz in der Nahrungskette hindeuten.

Als wichtiger Metabolit im Boden und im Flusssediment wurde Diphenylphosphat identifiziert.

22.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde mit 3,7 $\mu g.L^{-1}$ errechnet.

Zum Schutz von Tierarten, die sich von Fischen und anderen Wasserorganismen ernähren wurde ein $QS_{biota, sec\ pois}$ von 783 $\mu g.kg^{-1}$ Biota abgeleitet, der, mit einem BCF von 531 auf die Wasserphase übertragen, sowohl für Süß- als auch für Meerwasser eine UQN von 1,47 $\mu g.L^{-1}$ ergab.

Zum Schutz der Süßwasser-Organismen nach WRRL, Anhang 5 (WFD, 2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen ($QS_{biota, sec\ pois}$ 1,5 $\mu g.L^{-1}$) als „Gesamt" UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie zur QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h EC_{50} : 240 $\mu g.L^{-1}$	10	24 $\mu g.L^{-1}$
$MAC_{saltwater, eco}$		100	2.4 $\mu g.L^{-1}$
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 30 d / growth EC_{10} : 37 $\mu g.L^{-1}$	10	3.7 $\mu g.L^{-1}$
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,37 $\mu g.L^{-1}$
$QS_{biota, sec\ pois, fw}$	Rat / 28 d / oral / repeated dose toxicity study NOAEL : 23.5 $mg.kg^{-1}{}_{bw}.d^{-1}$	300	783 $\mu g.kg^{-1}$ **1.5 $\mu g.L^{-1}$ Gesamt-UQN**
$QS_{biota, sec\ pois, sw}$	Rat / 28 d / oral / repeated dose toxicity study NOAEL : 23.5 $mg.kg^{-1}{}_{bw}.d^{-1}$	300	783 $\mu g.kg^{-1}$ 1.5 $\mu g.L^{-1}$
$QS_{biota, hh\ food}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, freshwater}$	QS_{fw} = 3.7 $\mu g.L^{-1}$	EqP	713.8 $\mu g.kg^{-1}{}_{ww}$ 1856 $\mu g.kg^{-1}{}_{dw}$
$QS_{sediment, saltwater}$	QS_{sw} = 0,37 $\mu g.L^{-1}$	EqP	71.4 $\mu g.kg^{-1}{}_{ww}$ 186 $\mu g.kg^{-1}{}_{dw}$

22.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

22.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

22.4.1.1 Bewertungsfaktor (AF)-Methode

Für die Ableitung des MAC-QS lag ein kompletter Grunddatensatz mit akuten Toxizitätsdaten von drei Arten aus drei Trophiestufen (Fische, wirbellose Tiere und Algen) vor. Zusätzlich waren Daten aus einer Akutstudie mit einer anderen taxonomischen Gruppe (Mollusca) verfügbar.
Die Süßwasser- und marinen Organismen wurden gemeinsam betrachtet, da die Effektdaten in einer vergleichbaren Größenordnung lagen.
Die Sensitivitäten der Algen, Invertebraten und Fische zeigten keine signifikanten Unterschiede. Nur die Schnecke reagierte mit einer ca. 100-fach höheren LC_{50} deutlich unempfindlicher auf die Kurzzeit Exposition gegenüber Triphenylphosphat als die anderen taxonomischen Gruppen.

Die Vergleichbarkeit der Empfindlichkeiten der verschiedenen Spezies des Baisdatensatzes, d.h. mit Ausnahme der Schnecke, wurde nach dem Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) überprüft. Die Werte der verschiedenen Tests zur akuten Toxizität, sowohl aus dem Bereich des Süßwassers als auch des Salzwassers wurden logarithmisch transformiert (1 Wert pro Spezies) und die Standardabweichung bestimmt. Die Standardabweichung der log- transformierten LC_{50}- bzw. EC_{50}-Werte lag unterhalb von 0,5 und erlaubt damit die Verwendung eines Bewertungsfaktors von 10 (EC, 2011).

Der niedrigste Akutwert war die EC_{50} von 240 $\mu g.L^{-1}$ aus einem Versuch mit *Oncorhynchus mykiss*. Die EC_{50} aus einer Studie mit *Gammarus pseudolimnaeus* mit 250 $\mu g.L^{-1}$ markiert für die Invertebraten die niedrigste Effektkonzentration und liegt in einem vergleichbaren Bereich mit den Werten aus Tests mit *Mysidopsis bahia*, *Crangon crangon und Chironomus tentans*. Andere Invertebraten wie z.B. *Daphnia magn*a, erwiesen sich als weniger empfindlich.

Mit dem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium $MAC\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ von 24 $\mu g.L^{-1}$.

22.4.1.2 Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode

Als Zusatzinformation wurde mit den 14 Kurzzeit-Ergbnissen (Spezies Mittelwerte) aus vier taxonomischen Gruppen der HC_5 Wert mit einer Spezies-Empfindlichkeitsverteilung (SSD) berechnet. Aus den Daten für *Daphnia magna*, *Oncorhynchus mykiss* und *Pimephales promelas* wurde jeweils das geometrische Mittel gebildet. In den Fällen, in denen die LC_{50} als Bereich angegeben waren, wurden der geometrische Mittelwert der Minimun und Maximum Konzentrationen als LC_{50} in die SSD einbezogen.
Die Daten setzten sich aus verschiedenen Spezies aus den Gruppen der Algen (n=2), Krebstiere (n=4), Insekten (n=1) und Fische (n=7) zusammen. Der sehr hohe LC_{50} Wert für die Schnecke wurde nicht in der SSD berücksichtigt, da mit dem hohen Wert die Anforderungen an die Normalverteilung der Daten nicht erfüllt waren und der HC_5 Wert durch den flachen Kurvenverlauf zu einem eher unrealistisch niedrigem Werte verschoben wurde.

Die Berechnung mittels ETX 2.0 Software (Van Vlaardingen, 2003) ergab einen medianen HC_5 von 204 $\mu g.L^{-1}$. Die Prüfung nach dem Anderson-Liebling Verfahren ($p = 0,1$) bestätigte die Normalverteilung der Daten.
Unter Verwendung des Bewertungsfaktors von 10 (da die SSD nicht die Standardanforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) erfüllte), wurde aus der HC_5 von 204 $\mu g.L^{-1}$ ein $MAC\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ von 20 $\mu g.L^{-1}$ berechnt, der den mit dem Bewertungsfaktor-Ansatz abgeleiteten Qualitätsstandard bestätigt.

Für die MAC-$QS_{fw, eco}$ wird der mit dem Bewertungsfaktor-Ansatz abgeleitete Wert von 24 µg.L^{-1} vorgeschlagen.

22.4.2 Meeresumwelt

Daten zur akuten Wirkung von Triphenylphosphat auf marine Organismen waren für Fische und Invertebraten vorhanden. Zusätzliche taxonomische Salzwassergruppen lagen nicht vor. Aufgrund der gegebenen Datenlage wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{sw, eco}$ ein Bewertungsfaktor von 100 und die Süßwasser-Fisch EC_{50} von 240 µg.L^{-1} verwendet.

Hieraus ergibt sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{sw, eco}$ von 2.4 µg.L^{-1} für Triphenylphosphat.

22.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

22.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Beurteiling der Langzeitwirking von Triphenylphosphat lagen Daten aus Studien mit Algen, Invertebraten und Fischen vor. Der empfindlichste, belastbare 30-d EC_{10} von 37 µg.L^{-1} stammte aus einer Studie mit *Oncorhynchus mykiss* (Fisch). Dieser Wert wurde für die Ableitung der AA-$QS_{frshwater, eco}$ verwendet. Hierbei wurde ein Bewertungsfaktor von 10 angewandt, da der Basisdatensatz zur chronischen Toxizität von Triphenylphosphat komplett vorlag.

Für Triphenylphosphat ergab sich somit ein Langzeit-Qualitätskriterium AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 3.7 µg.L^{-1}.

Zusätzliche Informationen

In der Literatur wurde zusätzlich ein **kritischer** 90-d NOEC-Wert von >1.4 µg.L^{-1} für *Oncorhynchus mykiss* gefunden (Mayer et al., 1981). Dieser Wert wurde allerdings für die Bewertung nicht genutzt, da gemäß der Aussage des Autors in dieser Studie in keiner der Prüfkonzentrationen eine Wirkung auf den Testorganismen beobachtet werden konnte. Anhand vergleichbarer Studien ist klar ersichtlich, dass ein realistischer NOEC Wert in einem höheren Konzentrationsbereich zu erwarten ist.

Außerdem ist in der Literatur eine NOEC von 3.2 µg.L^{-1} für Invertebraten zu finden. Dieser Wert wurde im Rahmen einer Studie von Brooke et al. (2009) aus den verfügbaren Langzeitergebnissen für Triarylphosphate und dem berechneten log K_{ow} (EPISuite) nach folgender Regressionsgleichung berechnet:

log (measured NOEC) = -0,2279 × log (EPI, estimated K_{ow}) - 5.9317 (Brooke et al., 2009)

Jüngsten Veröffentlichungen (ECHA, 2013; Baumann und Weiß, 2012) weiterer Langzeitergebnisse für wirbellose Tiere bestätigten nicht die berechnete NOEC für *Daphnia magna* von 3.2 µg.L^{-1}. Laut dieser Testdaten erwies sich *Daphnia magna* mit 21-d NOEC Werten von 52 und 254 µg.L^{-1} als deutlich weniger empfindlich.

Für die AA-$QS_{fw, eco}$ wird somit der aus der mit dem Bewertungsfaktor-Ansatz abgeleitete Wert von 3.7 µg.L^{-1} vorgeschlagen.

Endokrine Wirkung

Triphenylphosphat zeigte Östrogenrezeptor (hERalpha) vermittelte Aktivität in verschiedenen in-vitro Tests (Zhang et al. 2014), in denen die relative östrogene Aktivität von Triphenylphosphat ungefähr drei bis vier Größenordnungen geringer war als die von 17ß-Östradiol.

Liu et al. (2013) untersuchte mit geschlechtsreifen Zebrabärblingen (*Danio rerio*) reproduktionsrelevante Auswirkungen einer 21-tägigen Triphenylphosphat Exposition. Die NOEC für die empfindlichsten populationsrelevanten Effekte (Eiproduktion und Anzahl Eiablagen pro Weibchen; Schlupferfolg der Larven) lagen bei 40 $\mu g.L^{-1}$. Unter Berücksichtigung des Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich eine Gewässerkonzentration von 4 $\mu g.L^{-1}$, bei der keine Effekte zu erwarten sind.

Da die „Gesamt-UQN" für Gewässer auf 1,5 $\mu g.L^{-1}$ festgelegt wurde, ist bei dieser Qualitätsnorm von einem ausreichenden Schutz für Fische gegen schädliche Auswirkungen auf die Reproduktion auszugehen.

22.5.2 Meeresumwelt

Es lagen nur Daten zur chronischen Wirkung von Triphenylphosphat für Süßwasserarten vor. Diese Daten repräsentieren allerdings drei verschiedene Trophiestufen. Gemäß dem technischen Leitfaden zur UQN Ableitung(EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor 100 auf die niedrigste EC_{10} von 37 $\mu g.L^{-1}$ für *Oncorhynchus mykiss* angewandt. Hieraus ergab sich ein AA-$QS_{sw, eco}$ von 0,37 $\mu g.L^{-1}$.

22.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt, da der log K_{ow} zwischen 3.15 und 4.76 liegt und den Triggerwert von 3 übersteigt. Eine Bewertung möglicher Effekte von Triphenylphosphat auf Sedimentorganismen wird daduch notwendig. Es lagen aber keine belastbaren Studien mit Sedimentlebewesen vor. Die Ermittlung der Qualitätsnormen erfolgte deshalb anhand des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatzes (Equilibrium Partitioning, EqP). Die EqP Ermittlung basierte auf dem AA-QS_{fw} von 3,7 $\mu g.L^{-1}$ (und dem entsprechenden AA-QS_{sw} von 0,37 $\mu g.L^{-1}$) und dem worst-case K_{oc} von 10000 $L.kg^{-1}$. Gemäß dem „Guidance Document No. 27" (EC, 2011) wurde ein $QS_{sediment\ fw,\ EqP}$ von 714 $\mu g.kg^{-1}$ (FG) und 1856 $\mu g.kg^{-1}$ (TG) bzw. ein $QS_{sediment\ sw,\ EqP}$ von 71,4 $\mu g.kg^{-1}$ (FG) und 186 $\mu g.kg^{-1}$ (TG) für marine Sedimente abgeleitet.

22.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

Eine Bioakkumulation von Triphenylphosphat in der Nahrungskette kann bei einem BCF zwischen 132 und 1743 nicht ausgeschlossen werden. Das Kriterium (BCF >100) für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette ist somit erfüllt. Für die Ableitung der $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurden eine NOAEL von 23500 $\mu g.kg^{-1}$ KG pro Tag herangezogen. Die Ableitung der $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde gemäß des Leitfadens „Guidance Document No. 27" (EC, 2011) durchgeführt.

Für die Umrechnung der NOAEL (Dosis) aus dem Säugetierversuch in die entsprechende NOEC (Konzentration) wurde ein Umrechnungsfaktor von 10 angewendet. Hieraus ergab sich ein NOEC von 235000 $\mu g.kg^{-1}_{food}$. Die Qualitätsnorm für Biota wurde auf Basis des Standardansatzes nach (ECHA, 2008) bestimmt. Ein Bewertungsfaktor von 300 wurde angewandt, da die Studiendauer 28 Tage betrug. Die $QS_{biota,\ sec\ pois}$ lag somit bei 783 $\mu g.kg^{-1}_{biota\ ww}$.

Für die Ableitung einer entsprechenden Biota-Qualitätsnorm für die Wasserphase wurde der mittlere BCF von 531 und der mittlere log K_{ow} of 3.97 verwendet, wodurch der Standard BMF Wert von 1 (log K_{ow} < 4.5 oder BCH <2000) für die Berechnung nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) zum Tragen kam. Auf Basis der $QS_{biota,\ sec\ pois}$ von 783 $\mu g.kg^{-1}$ ergab sich für die Wasserphase ein entsprechender $QS_{biota\ sec\ pois}$ von 1.47 $\mu g.L^{-1}$, sowohl für Süß- als auch für Salzwasser.

Die Abhängigkeit der extrapolierten Qualitätsnorm von den verwendeteten BCF Werten demonstrieren die Berechnungen mit den minimalen und maximalen BCF Werten (und dem mittleren K_{ow} 3.97 $L.kg^{-1}$): Der niedrigste BCF von 132 ergibt einen $QS_{biota,\ sec\ pois}$ von 5.9 $\mu.L^{-1}$ und der höchste BCF von 1743 eine $QS_{biota,\ sec\ pois}$ von 0,45 $\mu g.L^{-1}$.

Als realistischer Qualitätsstandard wird der mit den Mittelwerten (BCF 531 und log K_{ow} 3.97) errechnete $QS_{biota\ sec\ pois}$ von 1.47 $\mu g.L^{-1}$ zum Schutz von Süß- und Salzwasserorganismen vor einer sekundären Vergiftung vorgeschlagen.

22.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota-Standards zum Schutz der menschlichen Gesundheit wird allein durch die toxikologischen Substanzeigenschaften gesteuert. Die verfügbaren Daten deuten nicht auf eine mögliche Gefahr hin. Es ist keine nachteilige Wirkung von Triphenylphosphat auf die Fortpflanzung, Fruchtbarkeit oder embryonale Entwicklung bekannt. Für den Schutz der menschlichen Gesundheit ist keine Ableitung eines Biota-Standards erforderlich, da die Kriterien nach dem TGD für UQN (EC, 2011) nicht erfüllt sind. Eine Bewertung gesundheitsschädlicher Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten wurde somit gemäß EC (2011) nicht durchgeführt.

22.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nein
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nein
Biozide (98/8/EC)	Nein
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u>: Leicht biologisch abbaubar. DT_{50} (Wasser) < 1 d (P Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 2,8 ± 0,7 bis 11,9 ± 4,9 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Boden) = 100 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation:</u> BCF = 132-1743 (geom. Mittelwert 531) (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität:</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008).

	Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterien für „T Substanz“ sind nicht erfüllt.
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Östrogen Rezeptor Agonist

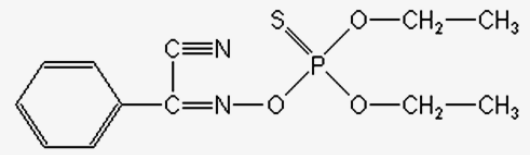
22.10 Existierende UQN-Vorschläge

PNEC[1]	3,7 µg.L^{-1}	ECHA, 2013
PNEC[1]	0,74 µg.L^{-1}	Brooke et al., 2009
PNEC$_{aqua}$[1]	0,74 µg.L^{-1}	SIDS, 2002
AA-EQS	0,03 µg.L^{-1}	LAWA, 2010

[1] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-QS$_{freshwater, eco}$)

23 Phoxim Zusammenfassung

23.1 Chemische Identität

Name	**Phoxim**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	O,O-Diethyl-O-(alpha-cyanobenzylidenamino)monothiophosphat
CAS Name	4-Ethoxy-7-phenyl-3,5-dioxa-6-aza-4-phosphaoct-6-ene-8-nitrile 4-sulfid
Chemikalienklasse	Organophosphat
CAS Nummer	14816-18-3
EC Nummer	238-887-3
Summenformel	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	298,3

Phoxim ist ein phosphororganisches Insektizid mit niedriger akut oraler und dermaler Toxizität gegenüber Säugetieren, aber mit einer ausgesprochen selektiven Giftigkeit gegenüber Insekten.

Phoxim kann zur Insekten-Kontrolle bei gelagertem Korn, Erbsen, Bohnen, Reis, Tabak und Dörrobst eingesetzt werden.

Die Mehrheit der präsentierten Daten stammt aus der PAN - Pesticide Database (Kegley et al., 2010) sowie aus der internen ICS-Datenbank des Umweltbundesamtes.

23.2 Verhalten in der Umwelt

Aufgrund der Nutzung als Insektizid erfolgt der Haupteintrag von Phoxim in die Umwelt über den Boden. Die Halbwertszeiten (DT_{50}) zwischen einem und zehn Tagen unter Laborbedingungen und zehn Tagen bis zweieinhalb Wochen unter Freilandbedingungen für den biologischen Abbau im Boden weisen auf einen möglicherweise schnellen bzw. mäßigen Abbau der Substanz im Boden hin. Aufgrund des organischen Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizienten (K_{oc}) von 420 L.kg^{-1} ist eine niedrige Mobilität des Stoffes im Boden zu erwarten.

Phoxim besitzt eine geringe Wasserlöslichkeit von 0,0015 bis 0,0041 g.L^{-1}. Der hydrolytische Abbau in Wasser erfolgt pH-abhängig mit zunehmender Hydrolyse und steigendem pH Wert. Bei pH 7 beträgt die DT_{50} 7,2 Tage. Der K_{oc} von 420 deutet auf eine mögliche Bindung der Substanz an Sediment und/oder Schwebstoffe hin. Es sind keine Daten über leichte biologische Abbaubarkeit und die Abbaubarkeit in Wasser/Sediment-Systemen öffentlich verfügbar.

Der gemessene Biokonzentrationsfaktor (BCF) von 1610 und der log K_{ow} von 3,38 deuten auf eine mögliche Bioakkumulation in der Nahrungskette hin.

23.3 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen wurde nach der Wasserrahmenrichtlinie, Anhang 5 (WFD 2000/60/EC) die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0007 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QS_{water}	Einschlägige Studie zur QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 48 h / static EC_{50} : 0,68 µg.L^{-1} EC_{50} : 0,81 µg.L^{-1} geometrisches Mittel: 0,74 µg.L^{-1}	10	0,074 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,007 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 48 h / static EC_{50} : 0,68 µg.L^{-1} EC_{50} : 0,81 µg.L^{-1} geometrisches Mittel: 0,74 µg.L^{-1}	1000	0,0007 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		10000	0,00007 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,00074 µg.L^{-1}	EqP	0,006 µg.kg^{-1}_{ww} 0,017 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	AA-$QS_{saltwater, eco}$ 0,000074 µg.L^{-1}	EqP	0,0006 µg.kg^{-1}_{ww} 0,0017 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec pois}$	Hund / orale Verabreichung / 2 Jahre/ Fütterungsstudie NOEL : 375 µg.kg bw^{-1}.day^{-1} NOEC : 15 000 µg.kg^{-1}_{food}	30	500 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 0,31 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh food}$	ADI : 3.75 µg.kg^{-1}_{bw}	-	228 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 0,14 µg.L^{-1}

23.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

23.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten, die drei Trophieebenen vertreten, sind Kurzzeitergebnisse verfügbar.

Das niedrigste Kurzzeitergebnis ist der EC_{50} von 0,67 µg.L^{-1} für die Diptera Mücke (*Anopheles freeborni*). Da *Anopheles freeborni* nicht zu den Standard-Testtieren zählt, wurden bei der Bewertung die Daten für *Daphnia magna* verwendet. Die Ergebnisse (EC_{50}-Werte) der zwei Standardtests mit *Daphnia magna* sind vergleichbar sensitiv mit 0,68 µg.L^{-1} und 0,81 µg.L^{-1}. Das geometrische Mittel dieser beiden Werte (0,74 µg.L^{-1}) wurde für die MAC-QS-Ableitung mit einem Bewertungsfaktor von 10 verrechnet. Dieser Bewertungsfaktor wurde gewählt, weil der Grunddatensatz vorliegt und der Wirkmechanismus bekannt ist.

Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-QS von 0,074 µg.L^{-1}.

23.4.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind Kurzzeittest-Daten für die drei trophischen Ebenen des Basisdatensatzes verfügbar. Es liegen keine Daten für zusätzliche marine taxonomische Gruppen vor. Da der spezifische Wirktyp bekannt ist, wurde daher die EC_{50} von 0,74 µg.L^{-1} mit dem Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater, eco}$ verrechnet. Hieraus ergab sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,0074 µg.L^{-1} (gerundet 0,007 µg.L^{-1}).

23.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

23.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse für das Insektizid Phoxim sind nur für Algen öffentlich verfügbar. Daher ist die Bewertung chronischer Effekte mit großen Unsicherheiten behaftet. Die einzigen verfügbaren Langzeitergebnisse (NOECs) stammen von Spezies, die in den Kurzzeittests nicht die niedrigsten $L(E)C_{50}$ zeigten. Somit beruht die Ermittlung schädlicher Langzeitwirkungen allein auf den Daten der empfindlichsten Arten der Kurzzeittests. Für die Ableitung des Gewässerstandards AA-$QS_{freshwater, eco}$ wurde gemäß dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) der Bewertungsfaktor von 1000 angewandt und der AA-$QS_{freshwater, eco}$ mit 0,00074 µg.L^{-1} errechnet.

23.5.2 Meeresumwelt

Wie oben beschrieben, beruht die Ermittlung schädlicher Langzeitwirkungen allein auf den Daten der empfindlichsten Arten der Kurzzeittests. Für die Ableitung des Gewässerstandards AA-$QS_{saltwater, eco}$ wurde nach dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) der Bewertungsfaktor von 10000 angewandt. Die AA-$QS_{saltwater, eco}$ wurde mit 0,000074 µg.L^{-1} berechnet.

23.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ für den Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt. Obwohl der Adsorptionskoeffizient (K_{oc}=420) niedriger ist als der Triggerwert von 500-1000 L.kg^{-1}, liegt der log K_{ow} mit 3,8 über dem Schwellenwert von log K_{ow} 3, wodurch eine Bewertung möglicher Effekte auf Sedimentorganismen erforderlich wird.

Da für Sedimentlebewesen keine Testergebnisse vorliegen, wurde für die Ermittlung der Qualitätsnormen der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning) gewählt. Nach dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) wurde unter Verwendung des AA-QS_{fw} von 0,00074 µg.L^{-1} und des K_{oc} von 420 L.kg^{-1} ein $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 0,017 µg.$kg_{sediment\ dw}^{-1}$ (TG) und ein $QS_{sediment, sw\ EqP}$ von 0,0017 µg.$kg_{sediment\ dw}^{-1}$ (TG) abgeleitet (entsprechend 0,0064 und 0,00064 µg.$kg_{sediment\ ww}^{-1*}$ (FG)).

23.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

Eine Bioakkumulation von Phoxim in der Nahrungskette kann mit einem BCF von 1610 nicht ausgeschlossen werden. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette sind somit erfüllt. Für die Ableitung von $QS_{biota, sec\ pois}$ wurden die Daten (NOAEL von 375 µg.kg^{-1} KG/Tag aus der 2-Jahres-Fütterungsstudie mit Hunden), die für die Ableitung des ADI-Werts diente, herangezogen. Die Ableitung von $QS_{biota, sec\ pois}$ wurde gemäß der Leitlinie „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) durchgeführt. Dabei

wurde der Umrechnungsfaktor 40 für die Umrechnung von NOAEL (Dosis) aus dem Säugetierversuch in NOEC (Konzentration) angewandt. Daraus ergab sich ein NOEC von 15000 µg.kg^{-1}.

Die Qualitätsnorm für Biota wurde auf Basis des Standardansatzes nach dem Guidance Document No. 27" (EC, 2011) bestimmt. Nach dem gewählten Ansatz wurde der Bewertungsfaktor 30 angewandt; daraus ergab sich ein $QS_{biota,\ sec\ pois,\ fw}$ von 500 µg.kg^{-1}.

Für die Ableitung der Biota-Qualitätsnorm wurde ein Standard-BMF von 1 gemäß der Leitlinie angewandt. Daraus errechnte sich ein $QS_{biota,\ sec\ pois,\ sw}$ von 500 µg.kg^{-1} und mit dem BCF von 1610 entsprechend eine Gewässerkonzentration von 0,31 µg.L^{-1} für Süß- und Salzwasserorganismen.

23.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Eine Bioakkumulation von Phoxim in der Nahrungskette kann mit einem BCF von 1610 nicht ausgeschlossen werden. Phoxim ist klassifiziert als gesundheitsschädlich beim Verschlucken (Acute Tox. 4, H302) und vermutlich Fruchtbakeits beeinträchtigend für den Menschen (Repr. 2, H361 f). Deshalb wurde nach dem TGD für UQN (EC, 2011) eine Bewertung zum Schutz des Menschen vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten durchgeführt.

Da weder BMF-noch BAF-Werte verfügbar waren, wurde ein BMF von 1 gemäß Guidance Document No. 27 (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 228,3 µg.kg^{-1} wurde auf Basis des verfügbaren ADI-Wertes von 3.75 µg.kg^{-1} bw.d^{-1} (EFSA, 2011), eines angenommenen Körpergewichts von 70 kg, einem Verbrauch von Fischereierzeugnissen von 0,115 kg.d^{-1} und dem BCF von 1610 abgeleitet. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 228,3 µg.kg^{-1} entspricht einer Wasserkonzentration von 0,142 µg.L^{-1} (Süß und Meerwasser).

23.9 Identifizierung von Problemen in Zusammenhang mit der Unsicherheit in Bezug auf die QS-Ableitung

Langzeitergebnisse sind nur für Algen öffentlich verfügbar. Folglich ist die Bewertung der chronischen Effekte mit großer Unsicherheit behaftet. Die Ableitung der Qualitätsnorm für chronische Effekte beruht deshalb auf den Daten der empfindlichsten Arten aus den Kurzzeittests unter Verwendung eines entsprechend hohen Sicherheitsfaktors.

Um eine realistische Gefahrenbewertung und QS-Ableitung für Langzeitwirkungen zu ermöglichen, müssten neue Daten erzeugt oder vertrauliche Daten verfügbar gemacht werden.

23.10 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) EC Richtlinie 1107/2009	Aus dem Anhang I ausgeschlossen

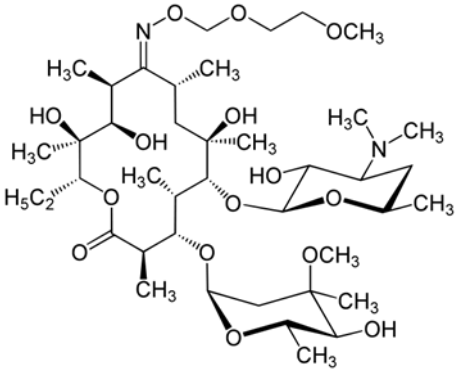
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 10 d – 2,5 Wochen (Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser) = keine Daten DT_{50} (Sediment) = keine Daten <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1610 (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt die Kriterien für die Klassifikation als - Repr. 2, H361 f (kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen); - acute Tox. 4, H302 (Gesundheitsschädlich beim Verschlucken); - skin Sens. 1, H317 (kann allergische Hautreaktionen verursachen); - aquatic Acute 1, H400 (sehr giftig für Wasserorganismen); - aquatic Chronic 1, H410 (sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung) nach CLP (2008). Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen

23.11 Existierende Qualitätsstandards für Phoxim

AA-EQS	0,008 µg.L^{-1}	NLWKN, 2013

24 Roxithromycin Zusammenfassung

24.1 Chemische Identität

Name	**Roxithromycin**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	(3R,4S,5S,6R,7R,9R,11S,12R,13S,14R)-6-{[(2S,3R,4S,6R)-4-(dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxy}-14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-{[(2R,4R,5S,6S)-5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyloxan-2-yl]oxy}-3,5,7,9,11,13-hexamethyl-10-(2,4,7-trioxa-1-azaoctan-1-ylidene)-1-oxacyclotetradecan-2-one
Chemische Klasse	Makrolidantibiotika
CAS Nummer	80214-83-1
EC Nummer	-
Summenformel	$C_{41}H_{76}N_2O_{15}$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	837,05 (Monohydrat)

Roxithromycin gehört zur Wirkstoffgruppe der Makrolidantibiotika. In seiner Zusammensetzung, chemischen Struktur und seinem Wirkmechanismus ist es dem Erythromycin, Azithromycin und Clarithromycin sehr ähnlich. Roxithromycin hemmt das Bakterienwachstum durch Hemmung der Proteinsynthese als Folge der Bindung an die 50S-Untereinheit der Ribosomen.

In Deutschland wurden im Jahr 2012 nach Angaben in der MIDAS® Pharma Datenbank 4,3 Tonnen Roxithromycin verkauft (MIDAS, 2013). In deutschen Oberflächengewässern wurde für die Periode 2009 - 2011 ein maximaler Mittelwerte von 0,296 µg.L^{-1} berichtet (Ebert and Hein, 2013).

24.2 Verhalten in der aquatischen Umwelt

Den Haupteintragspfad in die Umwelt für Roxithromycin als Humanarzneimittel stellen die kommunalen Kläranlagen dar. Roxithromycin ist zurzeit in zwei Formen erhältlich, als Monohydrat und als wasserfreies Roxithromycin (Liebenberg et al., 2013). Die berechnete Wasserlöslichkeit von Roxithromycin beträgt 18,9 µg.L^{-1} bei 25 °C (US EPA, 2013). Die Berechnung erfolgte unter Verwendung des berechneten Log K_{ow} Wertes von 2,75. Das Molekül besitzt keine freien

Hydroxylgruppen, woraus sich eine geringe Wasserlöslichkeit ergibt. Liebenberg et al. (2013) berichten jedoch von einer deutlich höheren Löslichkeit von Roxithromycin Monohydrat mit 370,0 ± 8,3 mg.L^{-1} in Acetat-Puffer (pH 4,5), als in Phosphat-Puffer (pH 6,8) mit 74,8 ± 5,1 mg.L^{-1} und in destilliertem Wasser mit 1,7 ± 0,6 mg.L^{-1}. Für diese Bestimmungen wurde Roxithromycin Monohydrat in den entsprechenden Pufferlösungen 24 h bei 37 °C inkubiert und nach Filtration (0,45 µm) mittels HPLC-UV (205 nm) analysiert.

Da die Angaben der berechneten und gemessenen Wasserlöslichkeiten stark schwanken, wird empfohlen, Wasserlöslichkeitsstudien mit Roxithromycin in seiner kommerziell verwendeten Form zu initiieren.

Gemessene physikalisch-chemische Daten sind für Roxithromycin ebenfalls kaum zu erhalten.

Die mittels Estimation Program Interface (EPI) Suite berechneten log K_{oc} Werte von 3,98 (MCI Methode) und 0,858 (K_{ow} Methode) lassen auf ein eher geringes Potential zur Adsorption an Schwebstoffe und Sediment schließen (US EPA, 2013). Eine Verflüchtigung von der Wasserberfläche ist laut berechneter Henry's Law Konstante nicht zu erwarten.

Roxithromycin ist stabil in Wasser. Es wurde eine Halbwertszeit in Wasser von 180 Tagen berichtet (Choi et al., 2008). Wie die Henry's Law Konstante wurde im Rahmen dieser Bewertung auch der BCF von 30 mittels (EPI) Suite berechnet (US EPA, 2013). Der BCF-Wert der Substanz zeigt, dass die Substanz kein Bioakkumulationspotential besitzt.

24.3 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Für Roxithromycin sind nur wenige Daten erhältlich. In der frei verfügbaren Literatur wurden nur drei Artikel gefunden, die das Thema Ökotoxizität von Roxithromycin behandeln (Brian et al., 2004, Yang et al., 2008, Choi et al., 2008).

Die beschriebenen Testverfahren wurden nach oder in Anlehnung an OECD bzw. ASTM Richtlinien durchgeführt. Eine Validierung der Testkonzentrationen mit chemischer Analytik wurde nicht durchgeführt.

Anhand der Löslichkeitsangaben von Liebenberg et al. (2013) zeigt sich, dass die untersuchten Testkonzentrationen im Bereich der Wasserlöslichkeit lagen. Choi et al. (2008) verwendeten für die Testung DMSO als Lösungsvermittler, wodurch Konzentrationsbereiche im oberen Bereich der möglichen Löslichkeit von Roxithromycin ermöglicht wurden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die präsentierten Daten als erste Information zur Abschätzung der Wirkung von Roxithromycin verwendet werden können. Allerdings fehlen Daten zu der vermutlich empfindlichsten Organismengruppe, den Cyanobakterien. Aufgrund der fehlenden analytischen Verifizierung der Testkonzentrationen und der Unsicherheiten bezüglich der Wasserlöslichkeit von Roxithromycin ergibt sich ein großer Unsicherheitsfaktor für die Verwendung der Ergebnisse. Diese Unsicherheiten schlagen bei der Ableitung der Qualitätsnormen in hohe Sicherheitsfaktoren und in der Kennzeichnung der Qualitätsnormen als „vorläufig“ nieder.

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt. Diese „kritische Qualitätsnorm“ wurde für Roxithromycin auf Basis einer „worst-case“ Abschätzung, aufgrund der mangelnden Datenlage, durchgeführt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,047 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Die Gültigkeit dieser Qualitätsnorm muss durch Untersuchungen zur akuten und chronischen Wirkung von Roxithromycin auf Cyanobakterien validiert werden.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	Daten für eine Bewertung unzureichend	-	-
$MAC_{saltwater, eco}$		-	-
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h EC_{50} : 47 µg.L^{-1}	1000	0,047 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		10000	0,0047 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	Daten für eine Bewertung unzureichend	-	-
$QS_{sediment, saltwater}$			
$QS_{biota, sec pois}$	-		Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	Daten für eine Bewertung unzureichend		

24.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen, vorläufig

24.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt

Für drei Arten aus drei Trophiestufen (Fisch, Invertebraten und Grünalgen/Makrophyten) liegen Ergebnisse aus Kurzzeit-Toxizitätstests vor. Für eine worst-case Abschätzung wurden die Algen als empfindlichste Organismengruppe angenommen. Anhand der antimikrobiellen Wirkung von Roxithromycin ist von einer starken Wirkung auf Cyanobakterien auszugehen. Dies wird ebenfalls in einem der Bewertung beiliegenden, Sicherheitsdatenblatt für Roxithromycin angemerkt (MSDS, 2008). Effekt-Konzentrationen werden in diesem Sicherheitsdatenblatt jedoch nicht angegeben.

Durch das Fehlen von Effektdaten zu der voraussichtlich empfindlichsten Organismengruppe, den Cyanobakterien, liegt kein vollständiger Basisdatensatz für Roxithromycin vor. Nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) kann in diesem Fall keine $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ abgeleitet werden.

Für eine verlässliche Ableitung eines Qualitätsstandards für Süßwasser und marine Systeme sind Effektkonzentrationen aus einem Wachstumshemmtest mit Algen bzw. Cyanobakterien mit analytischer Verifizierung der Testkonzentrationen erforderlich.

24.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen, vorläufig

24.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt

Langzeitergebnisse waren nur für eine Grünalgen- und eine Makrophytenart verfügbar. Aufgrund des spezifischen Wirktyps (antibakterielle Wirkung) reagieren Cyanobakterien empfindlicher auf Antibiotika als Grünalgen. Aufgrund dessen, dass für die vermutlich sensitivsten Organismen keine Ergebnisse aus Kurz- und Langzeit-Toxizitätstests vorliegen, wird nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein Bewertungsfaktor von 1000 auf die niedrigste EC_{50} aus den Kurzzeittests angewendet. Dieser hohe Faktor begründet sich auch durch die hohe Unsicherheit der Ergebnisse durch analytisch nicht verifizierte Testkonzentrationen und widersprüchliche Angaben zur Wasserlöslichkeit. Basierend auf dem vorhandenen Datensatz ist die 72 h-EC_{50} aus einem Versuch mit der Grünalge *Pseudokirchneriella subcapitata* die niedrigste Effektkonzentration, die für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ genutzt wird.

Mit dem Faktor 1000 ergibt sich eine Qualitätsnorm AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,047 µg.L^{-1} und unter Verwendung des Bewertungsfaktors 10 000 für den Bereich der Meeresumwelt entsprechend ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,0047 µg.L^{-1}.

24.5.2 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Roxithromycin hat nur ein geringes Potential an Schwebstoffe und/oder Sediment zu adsorbieren und hat nur ein geringes Akkumulationspotential. Der log K_{ow} von 2,75 liegt unterhalb des Schwellenwertes von 3. Die Kriterien zur Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind somit nicht erfüllt. Eine $QS_{sediment}$ wurde nicht abgeleitet.

24.6 Ableitung der Biota Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

In Anbetracht des niedrigen Bioakkumulationspotentials (errechneter BCF von 30) wurde keine Bewertung für Biota durchgeführt. Es wurde keine $QS_{biota, sec\ pois}$ nach EC (2011) abgeleitet.

24.7 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung eines Biota Standard für den Menschen ist ausschließlich auf den potentiell gefährlichen Eigenschaften der Chemikalie begründet. Roxithromycin besitzt ein geringes Bioakkumulationspotential und keine karzinogenen, mutagenen, reproduktionstoxischen oder toxischen Eigenschaften, durch die die Ableitung eines $QS_{biota, hh\ food}$ nach dem TGD für UQN Ableitung (EC, 2011) erforderlich wird. Es wurde keine $QS_{biota, hh\ food}$ berechnet.

24.8 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel-Richtlinie (91/414/EEC)	Nicht aufgeführt

EC-Richtlinie 1107/2009	
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT-Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt vP Kriterien (nach Verordnung (EU) No. 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 180 Tage (vP Schwellenwert > 60 Tage) DT_{50} (Boden) = >120 Tage (P Schwellenwert > 120 Tage) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 30,3 (berechnet) (P Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder spezifische Ziel-organ-Toxizität nach wiederholter Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2).
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Keine Daten verfügbar

Die für Roxithromycin verfügbaren Daten und deren Qualität sind für eine Ableitung einer verlässlichen Qualitätsnorm nicht ausreichend. Gemessene physikalisch-chemische Parameter und Effektkonzentrationen aus Ökotoxizitätstests (speziell mit Cyanobakterien) mit analytisch verifizierten Testkonzentrationen sind dringend erforderlich.

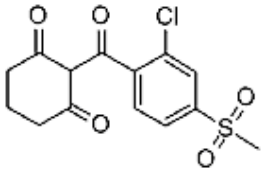
24.9 Existierende UQN-Vorschläge

Umweltqualitätsnormen anderer Länder für Roxithromycin liegen zurzeit nicht vor.

Trinkwasser-Standards für Roxithromycin gibt es von der Europäischen Union (EU, 1998). Nach der EU-Richtlinie 98/83/EG ergibt sich ein Trinkwassergrenzwert von 0,1 $\mu g.L^{-1}$.

25 Sulcotrion Zusammenfassung

25.1 Chemische Identität

Name	**Sulcotrione**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2-(2-chloro-4-mesylbenzoyl)cyclohexan-1,3-dion
CAS Name	2-[2-chloro-4-(methylsulfonyl)benzoyl]-1,3-cyclohexanedion
Stoffgruppe	Triketon
CAS Nummer	99105-77-8
EC Nummer	-
Summenformel	$C_{14}H_{13}ClO_5S$
Strukturformel	
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	328,77

Sulcotrione ist ein Herbizid mit systemischem Wirkstoff, der zur chemischen Gruppe der Triketone gehört und gegen zweikeimblättriges Unkraut eingesetzt wird.

Eine ausführliche Risikobewertung für Sulcotrione wurde von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) unter der EU-Direktive 91/414/EEC durchgeführt und in DAR Berichten veröffentlicht (EFSA, 2006a-e, 2008). Die jüngste Risikobewertung wurde vom Ausschuss für Risikobeurteilung (Committee for Risk Assessment, RAC) der ECHA (Europäische Chemikalienagentur) angefertigt und im Bericht "Background document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at Community level of Sulcotrione" publiziert.

Diese Bewertungen und die zugehörigen Daten wurden bereits einem gründlichen Gutachterverfahren unterzogen und werden als valide betrachtet.

25.2 Verhalten in der Umwelt

Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Boden ergaben Halbwertszeiten (DT_{50}) von 25,3 Tagen (geometrisches Mittel) in Laborstudien und 4,3 Tage (geometrisches Mittel) in Freilandversuchen. Dies weist auf einen schnellen Abbau der Substanz im Boden hin. Der organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient K_{oc} liegt zwischen 17 und 58 $L.kg^{-1}$ und deutet auf eine hohe Mobilität der Substanz im Boden hin. Bei einer Freisetzung der Substanz in Boden werden ein schneller Abbau oder eine Auswaschung erwartet.

Die Wasserlöslichkeit von Sulcotrione ist vom pH abhängig und beträgt 0,13 $g.L^{-1}$ bei einem pH von 3,6 und von >60 $g.L^{-1}$ bei einem pH von 9. Die Substanz erwies sich als hydrolytisch stabil bei

pH Werten von 5, 7 und 9. Es wurden Halbwertszeiten im Wasser (DT_{50}) von 9,5 Tagen und im Wasser/Sediment System von 63,9 Tagen berichtet. Bei einer Freisetzung in Gewässer wird eine geringe Bindung an Sediment und Schwebpartikel erwartet. Die photolytische Halbwertszeit in wässriger Phase wurde zwischen 4 Tagen im Sommer und 210 Tagen im Winter bei pH 7 berichtet.

Eine Verflüchtigung von Sulcotrione ist wegen des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry's Law Konstante ($5x10^{-6}$ Pa and $1.0x10^{-5}$ $Pa.m^3.mol^{-1}$, entsprechend) nicht zu erwarten. Es wurde eine photolytische Halbwertszeit von 100 Tagen berichtet.

Eine Anreicherung der Substanz in der Nahrungskette wird ebenfalls nicht erwartet. Obwohl keine gemessenen BCF Werte vorliegen, deutet der log Pow < 3 auf ein sehr geringes Anreicherungspotenzial hin. Außerdem ist aus Studien zur Kinetik in Säugern bekannt, dass Sulcotrione schnell metabolisiert und ausgeschieden werden.

25.3 Metaboliten

Als Hauptmetabolite im Wasser und Boden wurde 2- chlor- 4-(methylsulfonyl) benzoesäure (CMBA) identifiziert. „Er ist jedoch nicht herbizid wirksam im Sinn der Muttersubstanz und toxikologisch und ökotoxikologisch nicht relevant“ (BVL, 2012).

25.4 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) $AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen ($AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ 0,1 $\mu g.L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater,\ eco}$	*Lemna gibba* / 7 Tage E_bC_{50} : 51 $\mu g.L^{-1}$ E_rC_{50} : 560 $\mu g.L^{-1}$	10	5,1 $\mu g.L^{-1}$
$MAC_{saltwater,\ eco}$		50	1,0 $\mu g.L^{-1}$
$AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$	*Lemna gibba* / 7 Tage / Biomasse NOEC : 1,0 $\mu g.L^{-1}$	10	0,1 $\mu g.L^{-1}$
$AA\text{-}QS_{saltwater,\ eco}$		100	0,01 $\mu g.L^{-1}$
$QS_{sediment,\ freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment,\ saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota.\ sec\ pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota,\ hh\ food}$	ADI : 0,4 $\mu g.kg^{-1}{}_{bw}.d^{-1}$	-	24,3 $\mu g.kg^{-1}{}_{biota\ ww}$ 10,5 $\mu g.L^{-1}$

25.5 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

25.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Das niedrigste akute Ergebnis, die E_bC_{50} von 51 µg.L^{-1}, wurde für Wasserpflanze (*Lemna gibba*) bestimmt. Dieser Wert wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ eingesetzt. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde als angemessen angesehen, da der Datensatz für Kurzzeit-Toxizität vollständig, der spezifische Wirkmechanismus der Substanz bekannt und die empfindlichste Organismengruppe im Datensatz enthalten ist.

Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 5,1 µg.L^{-1}.

25.5.2 Meeresumwelt

Für die Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen liegen die Daten für drei Arten aus drei Trophiestufen der Süßwasserstudien und das Ergebnis (IC_{50}) einer Kurzzeitstudie für eine zusätzliche marine taxonomische Gruppe vor. Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurde das niedrigste akute Ergebnis, die E_bC_{50} von 51 µg.L^{-1}, für Wasserpflanze (*Lemna gibba*), herangezogen. Dieser Wert wurde mit einem Bewertungsfaktor 50 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ eingesetzt. Es ergibt sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 1,0 µg.L^{-1} abgeleitet.

25.6 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

25.6.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Die niedrigste, ermittelte Konzentration einer Langzeitstudie bei der keine Wirkung auf den Testorganismus beobachtet wurde (NOEC), stammt aus einer Studie mit der Wasserpflanze *Lemna gibba* und lag bei 1 µg.L^{-1}.

Dieser Wert wurde für die AA-QS Ableitung herangezogen. Langzeitergebnisse (NOECs) für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) liegen zur Ableitung vor. Ein Bewertungsfaktor von 10 wurde für die Ableitung des AA-$QS_{freshwater, eco}$ herangezogen. Es ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,1 µg.L^{-1}.

25.6.2 Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die allerdings drei Trophiestufen präsentieren. Ein Bewertungsfaktor von 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 1 µg.L^{-1} für *Lemna gibba* angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,01 µg.L^{-1}.

25.7 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet, da eine Exposition des Sediments aufgrund der vorhandenen Datenlage zu vernachlässigen ist. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Sulcotrione liegt zwischen 17 und 58. Der log K_{ow} befindet sich zwischen 0,2 und -2,0 (in Abhängigkeit des pH Wertes) und ist somit niedriger als der Schwellenwert von 3 (EC, 2011). Nach dem TGD für UQN (EC, 2011) sind die Kriterien für eine Bewertung für Sedimentorganismen somit nicht erfüllt.

25.8 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophiestufen

Es liegt kein gemessene BCF Wert vor, allerdings deutet der ermittelte log P_{ow} von < 3 auf ein sehr geringes Potential zur Bioakkumulation in der Nahrungskette hin. Außerdem ist aus den biokinetischen Studien in Säugetieren bekannt, dass Sulcotrione schnell metabolisiert und ausgeschieden werden.

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz der Organismen höherer Trophiestufen sind nicht erfüllt. Ein $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde nicht abgeleitet.

25.9 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung eines Biota Standard für den Menschen ist ausschließlich auf den potentiell gefährlichen Eigenschaften der Chemikalie begründet. Sulcotrione erfüllt die Kriterien für die Einstufung als STOT RE Kategorie 2 für Spezifische Zielorgan-Toxizität (Niere) nach wiederholter Exposition und als Reproduktionstoxisch (Kategorie 2). Somit wurde eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt und eine vorläufige QS $_{biota,\ hh\ food}$ auf Grundlage des verfügbaren ADI-Wertes (0,4 $\mu g.kg^{-1}{}_{bw}.d^{-1}$), der von der EFSA (2008) abgeleitet wurde, berechnet.
Da weder BMF noch BAF Werte zur Verfügung standen, wurde ein BMF von 1 gemäß dem TGD für UQN (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 24,3 $\mu g.kg^{-1}{}_{biota\ ww}$ wurde auf Basis folgender Annahmen abgeleitet: 70 kg Körpergewicht, 0,115 $kg.d^{-1}$ Verbrauch von Fischereierzeugnissen und ein gemessener BCF von 2,31. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 24,3 $\mu g.kg^{-1}$ entspricht einer Wasserkonzentration von 10,54 $\mu g.L^{-1}$ (Süß-und Meerwasser).

25.10 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) EC Richtlinie 1107/2009	Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT oder vPvB Substanz, T Kriterien sind erfüllt <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 9,5 d (P Schwellenwert (Wasser) > 40 d) DT_{50} (Sediment) =63,9 (P Schwellenwert (Sediment) > 120 d) DT_{50} (Boden) = 25,3 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 2,31 (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII): Nicht eingestuft (EU Pesticides database).

	Folgende Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: - Substanz ist eingestuft als STOT RE Kategorie 2 für Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition und reproduktionstoxisch (Kategorie 2). - Akute und chronische Toxizität für Wasserlebewesen (Aquatisch Akut 1, Aquatisch Chronisch 1) Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß der CLP Verordnung.
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	F2
Endokrine Wirkung	Keine Daten

25.11 Existierende UQN-Vorschläge

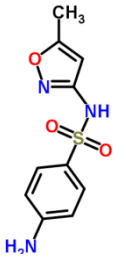
Da weder Standardwerte für das Trinkwasser von der EU noch der WHO verfügbar waren, gilt der bevorzugte Regulierungsstandard von 0,1 µg.L^{-1} gemäß der europäischen Trinkwasserrichtlinie.

MTR[1]	13 µg.L^{-1}	RIVM, 2014

[1] MTR – OPPERVLAKTEWATER ad hoc MTR (maximaal toelaatba ar risiconiveau = tolerable risk level) For concentration in water compartment (comparable to AA-$QS_{freshwater, eco}$)

26 Sulfamethoxazol Zusammenfassung

26.1 Chemische Identität

Name	**Sulfamethoxazol**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	4-Amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl) benzensulfonamid
CAS Name	Sulfamethoxazol
Chemische Klasse	Sulfonamid
CAS Nummer	723-46-6
EC Nummer	211-963-3
Summenformel	$C_{10}H_{11}N_3O_3S_1$
SMILES	CC1=CC(=NO1)NS(=O)(=O)C2=CC=C(C=C2)N
Strukturformel	
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	253,28

Sulfamethoxazol ist ein Arzneistoff aus der Gruppe der Sulfonamid-Antibiotika und wird zur systemischen Therapie von Infektionskrankheiten durch gram-positive und gram-negative Erreger verwendet. Sulfamethoxazol wird als Antibiotikum in der Human- und Veterinär Medizin eingesetzt.

Der Arzneistoff Sulfamethoxazol wird in Deutschland häufig in Kombination mit Trimethoprim (Verhältnis 5:1) eingesetzt. 2005 wurden 26,9 Tonnen Sulfamethoxazol verwendet (Kümmerer et al., 2009). In 2012 wurden in Deutschland 26,1 Tonnen Sulfamethoxazol verkauft (Ebert and Hein, 2013). Anhand technischer Herstellerinformationen schätzten Kümmerer et al. (2009), dass jährlich 6,5 Tonnen Sulfamethoxazol als nicht-metabolisierte Ausgangssubstanz und 20,4 Tonnen in metabolisierter Form ausgeschieden werden. Die jährliche Produktionsmenge in der EU ist 245 Tonnen (Kümmerer, 2003).

Ebert and Hein (2013) berichten, dass Sulfamethoxazol ubiquitär in von Abwasser beeinflussten Gewässern gefunden wird. In Oberflächengewässern wurden von der LAWA Konzentrationen von 0,007 $\mu g.L^{-1}$ bis 1,2 $\mu g.L^{-1}$ mit einem maximalen Mittelwert von 0,423 $\mu g.L^{-1}$ zwischen 2009 und 2011 mitgeteilt (Ebert and Hein, 2013). Sulfamethoxazolkonzentrationen sind 0,41 $\mu g.L^{-1}$ (Uferfiltration) und 0,47 $\mu g.L^{-1}$ im Grundwasser und 0,023 $\mu g.L^{-1}$ im Trinkwasser (Ebert and Hein, 2013).

26.2 Verhalten in der Umwelt

Kommunale Kläranlagen stellen den Haupteintragspfad für Sulfamethoxazol in die Umwelt dar. Sulfamethoxazol ist wasserlöslich (0,6 $g.L^{-1}$) und wird mäßig an Sediment und Klärschlamm adsorbiert (K_{oc} = 35 – 610 $l.kg^{-1}$). K_{oc}-Werte für Sulfamethoxazol für Schwebstoffe liegen wesentlich höher (log K_{oc} ~ 3). Sehr starke Sorption wurde an Kolloide beobachtet, die eine Senke für Sulfamethoxazol in der Umwelt darstellen können (Maskaoui and Zhou, 2010).

Sulfamethoxazol wird bei üblicher Abwasserbehandlung nicht vollständig abgebaut. Zwei Abbauprodukte des persistenten Sulfamethoxazol unter denitrifizierenden Bedingungen, 4-nitro-N-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzensulfonamid und N-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzensulfonamid, wurden im Experiment und in Umweltproben festgestellt. Allerdings wurde unter anoxischen Bedingungen auch eine Rücktransformation zum Sulfamethoxazol beobachtet (Nödler et al., 2012).

Im Boden ist für Sulfamethoxazol eine mittlere Mobilität zu erwarten (K_{oc} = 200 – 600 $L.kg^{-1}$). Experimentelle Informationen zur Abbaubarkeit von Sulfamethoxazol in Boden liegen kaum vor, allerdings weisen Schätzwerte auf eine geringe Bioabbaubarkeit hin und damit auf mögliche Persistenz (Ortiz de Garcia et al., 2013).

Weil Sulfamethoxazol nicht flüchtig ist, ist ein möglicher atmosphärischer Abbau (US EPA, 2012a) nicht relevant.

Sulfamethoxazol weist vermutlich ein geringes Bioakkumulationspotential auf. Aus dem niedrigen log K_{ow} (0,89) wird auch nur ein geringer BCF abgeschätzt.

26.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,6 $\mu g.L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Die zur Ableitung der Umweltqualitätsnormen herangezogenen Daten werden als valide angesehen. Diese Daten sind in Quellen mit Peer-Review publiziert und im Rahmen einer Studie zur Ausarbeitung von Vorschlägen für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen (Oekotoxzentrum 2013) als Klimisch 2 (valide mit (geringen) Einschränkungen (Klimisch et al., 1997)) beurteilt.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungsfaktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	Cyanobakterien *Synechococcus leopolensis* Wachstum EC_{50} = 26,8 $\mu g.L^{-1}$ (Ferrari et al., 2004)	10	2,7 $\mu g.L^{-1}$
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,27 $\mu g.L^{-1}$
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	Cyanobakterien *Synechococcus leopolensis* Wachstum 96 h NOEC = 5,9 $\mu g.L^{-1}$ (Ferrari et al., 2004)	10	0,6 $\mu g.L^{-1}$
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0,06 $\mu g.L^{-1}$
$QS_{sediment, freshwater}$	---	---	Nicht erforderlich

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungsfaktor	Vorläufige QN
$QS_{sediment, saltwater}$	---	---	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	---	---	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	---	---	Nicht erforderlich

1.15 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

1.15.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur akuten Toxizität liegen für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor. Die empfindlichsten Arten sind Algen und aquatische Pflanzen. Fische, Kleinkrebse und Bakterien sind weniger empfindlich. Das niedrigste akute Ergebnis ist die EC_{50} von 26.8 µg.L^{-1} für Cyanobakterien (*Synechococcus leopolensis* (Ferrari et al., 2004)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 2,7 µg.L^{-1} ergibt.

1.15.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,27 µg.L^{-1}.

1.16 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

1.16.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus 3 trophischen Ebenen vor. Algen und aquatische Pflanzen erweisen sich gegenüber Sulfamethoxazol als empfindlicher im Vergleich zu Kleinkrebsen und Fischen. Das niedrigste chronische Ergebnis ist die NOEC von 5,9 µg.L^{-1} für Cyanobakterien (*Synechococcus leopolensis* (Ferrari et al., 2004)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,6 µg.L^{-1} ergibt.

1.16.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Langzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,06 µg.L^{-1}.

1.17 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind nicht erfüllt. $QS_{sediment, fw}$ und $QS_{sediment, sw}$ wurden nicht bestimmt.

1.18 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf Nahrungsnetze durchgeführt, da für Sulfamethoxazol die entsprechenden Kriterien nach den TGD für UQN (EC, 2011) nicht erfüllt sind. Eine $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde nicht bestimmt.

1.19 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Sulfamethoxazol die entsprechenden Kriterien nach den TGD für UQN (EC, 2011) nicht erfüllt sind. Eine $QS_{biota,\ hh\ food}$ wurde nicht bestimmt.

26.4 Metabolite

Sulfamethoxazol wird vorwiegend durch Hydroxylierung, Acetylierung und Konjugation mit Glucuronsäure metabolisiert. Im Menschen wird als Hauptmetabolit N-4-Acetylsulfamethoxazol gebildet. Kümmerer et al. (2009) führen fünf Hauptmetabolite auf:

Sulfamethoxazolhydroxylamin	[CAS 114438-33-4]
4-Nitrososulfamethoxazol	[CAS 131549-85-4]
N-Acetoxysulfamethoxazol	[CAS 169306-48-3]
N-1-Acetylsulfamethoxazol	[CAS 18607-98-2]
N-4-Acetylsulfamethoxazol	[CAS 21312-10-7]

26.5 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht anwendbar
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt in Anhang I Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I
PBT Substanzen	Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (European Union, 2011)) <u>Persistenz</u> Nicht abbaubar (Schwellenwert >120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF <100 (Schwellenwert >2000) <u>Toxizität</u> (nach Verordnung (EC) No 1272/2008 Anhang VI): aquatische NOEC Werte <10 µg.L^{-1}: z.B. Cyanobakterien Die Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifizierung als Karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), Mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder

	Reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (European Commission, 2008).
Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen
Wassergefährdungsklasse (WGK)	2

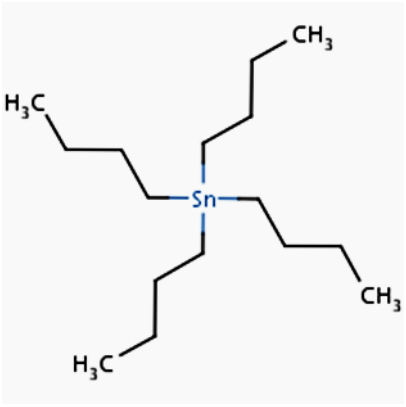
26.6 Existierende UQN Vorschläge für Sulfamethoxazol

AA-QS	0,6 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag, Oekotoxzentrum, 2013
MAC-QS	2,7 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag, Oekotoxzentrum, 2013
AQL QN-V	0,15 µg.L^{-1}	Deutschland, Vorschlag, Jahnel and et al., 2006
Zielwert	0,1 µg.L^{-1}	Niederlande, van der Aa et al., 2011
(Trinkwassergewinnung) Trinkwasser	75 – 455 µg.L^{-1}	Niederlande, van der Aa et al., 2011
Fischverzehr	120 µg.L^{-1}	Niederlande, van der Aa et al., 2011

UQN Vorschläge anderer Länder liegen zurzeit nicht vor.

27 Tetrabutylzinn Zusammenfassung

27.1 Chemische Identität

Name	**Tetrabutylzinn**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Tetrabutylzinn, Tetrabutylstannan, Stannan, tetrabutyl
Andere Namen	Tetrabutylstannan, Zinntetrabutyl, Tetra-n-butylzinn
Chemische Klasse	Zinnorganische Verbindungen
CAS Nummer	1461-25-2
EC Nummer	215-960-8
Summenformel	$C_{16}H_{36}Sn$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	347,17

Laut Bericht von Risk & Policy Analysts Limited (RPA, 2005) wird Tetrabutylzinn in Europa ausschließlich als Zwischenprodukt bei der Synthese anderer organischer Chemikalien verwendet.

27.2 Verhalten in der aquatischen Umwelt

Tetrabutylzinn besitzt eine geringe Wasserlöslichkeit (< 9,64 x 10^{-5} g.L^{-1} bei 20 °C). Der K_{oc} von 1,014 x 10^{5} L.kg^{-1} lässt auf ein großes Potential zur Adsorption an Schwebstoffe und Sediment schließen. Tetrabutylzinn ist beständig gegenüber Hydrolyse (Crompton Corp., 2004) und ist biologisch nicht leicht abbaubar. Im Test nach OECD 301 D wurden nach 28 Tagen 2 % der Substanz abgebaut (ECHA, 2013). Die Verflüchtigung von der Wasseroberfläche soll laut berechneter Henry's Law Konstante zu einer wesentlichen Abgabe an die Atmosphäre führen. Die Halbwertszeit im Wasser beträgt 208 Stunden.

27.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Zum Schutz aquatischer Organismen wurde nach der Wasserrahmenrichtlinie, Anhang 5 (WFD 2000/60/EC) eine Qualitätsnorm AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,14 µg.L^{-1} abgeleitet. Zum Schutz von Tierarten, die sich von Fischen und anderen Wasserorganismen ernähren (secondary poisoning) wurde eine $QS_{biota, sec pois, fw}$ von 16,7 µg.kg^{-1} Biota abgeleitet, die, mit einem BCF von 1200 auf die Wasserphase übertragen, sowohl für Süß- als auch Meerwasser eine AA-UQN von 0,014 µg.L^{-1} ergibt. Diese wird als 'Gesamt' UQN für den Jahresmittelwert vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie zur QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Skeletonema costatum* / 72 h (marine diatom) EyC_{50} : 17 µg.L^{-1}	50	0,34 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,17 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 21 d / Reproduktion NOEC : 14 µg.L^{-1}	100	0,14 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		1000	0,014 µg.L^{-1}
AA-$QS_{biota, sec pois}$	Ratte / orale Verabreichung / Reproduktion NOEC 5000 µg.kg^{-1}_{food}	300	16,7 µg.kg^{-1} 0,014 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	QS_{fw} = 0,14 µg.L^{-1}	EqP	273 µg.kg^{-1}_{ww} 710 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	QS_{sw} = 0,014 µg.L^{-1}	EqP	27,3 µg.kg^{-1}_{ww} 71 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec pois}$	Ratte / orale Verabreichung / kombinierte Studie: Toxizität bei wiederholter Verabreichung mit Reproduktion / Entwicklungstoxizität, Screening Test NOAEL: 500 - 800 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (F) NOEC : 5000 µg.kg^{-1}_{food} NOAEL: 600 - 700 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (M)	300	16,7 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ **0,014 µg.L^{-1}** **Gesamt-UQN**
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

27.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

27.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Kurzzeitergebnisse sind für Arten der drei Trophiestufen Fisch, wirbellose Tiere und Algen verfügbar. Für die Ableitung der zum Schutz der pelagischen Organismen maximal zulässigen Umweltkonzentration (MAC-QS) wurde ein E_yC_{50} von 17 µg.L^{-1} für marine Diatomeen (*Skeletonema costatum*) verwendet. Mit dem Bewertungsfaktor von 50 für ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-QS von 0,34 µg.L^{-1}. Der Bewertungsfaktor von 50 wurde gewählt, da aufgrund der großen Schwankungsbreite der Daphnien- und Fischtestergebnisse nicht sichergestellt werden konnte, dass die empfindlichste Spezies berücksicht wurde.

27.4.2 Meeresumwelt

Kurzzeitergebnisse sind für Salzwasser Diatomeen verfügbar. Da diese keine zusätzliche spezifische taxonomische Gruppe darstellen, wurde für die MAC-QS $_{saltwater,\ eco}$-Ableitung der Bewertungsfaktor 100 angewendet. Daraus ergibt sich ein MAC-QS $_{saltwater,\ eco}$ von 0,17 µg.L^{-1}.

27.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

27.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt

Zuverlässige Langzeitergebnisse liegen nur für Krebstiere vor. Das niedrigste Langzeitergebnis ist ein 21-d NOEC von 14 µg L^{-1} für die *Daphnia magna*. Da nur für Spezies einer Trophiestufe Daten vorliegen, wurden die Bewertungsfaktoren 100 für Süßwasser und 1000 für den marinen Bereich herangezogen. Daraus ergibt sich eine AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,14 µg.L^{-1} und eine AA-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,014 µg.L^{-1}.

27.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zumSchutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung im Hinblick auf den Schutz benthischer Organismen sind erfüllt; es wird ein berechneter Adsorptionskoeffizient von 1,014 x 10^5 L.kg^{-1} berichtet (ECHA, 2013).

Da für Sedimentorganismen keine Testergebnisse vorliegen, wurde zur Ermittlung der Qualitätsnormen der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning) gewählt. Gemäß dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) wurde ein $QS_{sediment,\ fw\ EqP}$ von 710 µg.kg^{-1} (TG) und ein $QS_{sediment,\ sw\ EqP}$ von 71 µg.kg^{-1} (TG) abgeleitet.

27.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Bei einem BCF von 1200 ± 300 kann eine Bioakkumulation von Tetrabutylzinn in der Nahrungskette nicht ausgeschlossen werden. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung im Hinblick auf den Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette sind damit erfüllt. Für die Ableitung von $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde der niedrigste NOAEL von 500 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1} aus der Studie „Combined Repeated Dose Toxicity Study with the Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test“ (ECHA, (2013) herangezogen. Die Ableitung von $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde gemäß „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, Guidance Document

No. 27“ (EC, 2011) durchgeführt. Dabei wurde für die Umrechnung von NOAEL (Dosis) aus dem Säugetierversuch in NOEC (Konzentration) der Umrechnungsfaktor 10 angewandt. Daraus ergab sich ein NOEC von 5000 $\mu g.kg^{-1}_{food}$.

Die Qualitätsnorm für Biota wurde auf Basis des Standardansatzes nach dem Guidance Document (EC, 2011) mit einem Bewertungsfaktor von 300 für eine 28 d Studie (konservativer Faktor, Studiendauer war >28 und < 90 d) berechnet, wodurch sich ein $QS_{biota,\ sec\ pois}$ von 16,7 $\mu g.kg^{-1}_{biota}$ ergab.

Für die Ableitung der entsprechenden Gewässer-Qualitätsnorm wurde ein Default-BMF von 1 (BCF < 2000 oder K_{ow} < 4,7 $L.kg^{-1}$) gemäß der Leitlinie verwendet und unter Berücksichtigung des höchsten BCFs von 1200 für *Chironomus* ein $QS_{biota,\ sec\ pois}$ von 0,014 $\mu g.L^{-1}$ für Süß- und Salzwasserorganismen berechnet.

27.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung eines Biota Standard für den Menschen ist ausschließlich auf den potentiell gefährlichen Eigenschaften der Chemikalie begründet. Tetrabutylzinn besitzt keine karzinogenen, mutagenen, reproduktionstoxischen oder toxischen Eigenschaften, durch die die Ableitung eines $QS_{biota,\ hh\ food}$ nach dem TGD für UQN Ableitung (EC, 2011) erforderlich wird. Deshalb wurde kein Qualitätsstandard zum Schutz des Menschen vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten abgeleitet.

27.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Aufgeführt
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Tetrabutyltin wird als eine mit PBT verunreinigte und PBT-Stoffe bildende Substanz betrachtet. (PBT Working Group, 2008). Erfüllt das T-Kriterium für Toxizität <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 208 h (P Schwellenwert > 40 Tage) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 20 – 40 d ($P\ Schwellenwert_{Sed}$ > 120 Tage) DT_{50} (Boden) = 416 h (Schwellenwert > 120 Tage) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1200 ± 300 (*Chironomus*) (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Der Stoff ist nicht klassifiziert gemäß der Richtlinie 67/548/EEC”

	(PBT Working group, 2008) Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Ja (Imposex in mariner Schnecke *Nucella lapillus,* Moltmann et al., 2007))

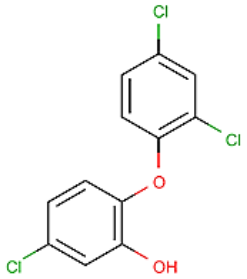
27.10 Existierende UQN-Vorschläge

OPPERVLAKTEWATER wettelijk MTR[1] (totaal)	1,6 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
OPPERVLAKTEWATER streefwaarde (totaal)	0,016 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
GRONDWATER streefwaarde (opgelost)	0,016 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
ZWEVEND STOF MTR	156 µg.kg^{-1} droge stof	RIVM, 2014
SEDIMENT (droge stof) MTR	78 µg kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
SEDIMENT + GROND (droge stof) streefwaarde	0,8 µg kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
OPPERVLAKTEWATER wettelijk MTR (totaal)	0,017 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
OPPERVLAKTEWATER streefwaarde (totaal)	0,0002 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
ZWEVEND STOF MTR	0,016 µg.L-1	RIVM, 2014
SEDIMENT (droge stof) MTR	0,8 µg.kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
SEDIMENT + GROND (droge stof) streefwaarde	0,008 µg.kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
EQS (tentative)	0,002 µg Sn.L^{-1} 0,006 µg TBT.L^{-1}	Moltmann et al., 2007

[1] MTR - Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau, (MTR = MTT + Cb: MTT: Maximaal Toelaatbare Toevoeging (als gevolg van antropogene emissies), Cb: achtergrondconcentratie)

28 Triclosan Zusammenfassung

28.1 Chemische Identität

Name	**Triclosan**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol
CAS Name	2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether
Chemikalienklasse	chlorierte Biphenylether
CAS Nummer	3380-34-5
EC Nummer	222-182-2
Summenformel	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	289,55

Triclosan ist ein Biozid aus der Gruppe der chlorierten Biphenylether und wird wegen seiner Breitbandwirkung gegen Bakterien, Schimmelpilze und Hefen (Hemmung der Lipid Biosynthese) in verschiedenen medizinischen und nichtmedizinischen Produkten verwendet. Dazu gehören unter anderem Hygieneprodukte wie Mundspülungen, Zahnpasta und Deodorants, dekorative Kosmetik wie Augenmakeup, Textilien wie Sportsocken, außerdem Kissen, Handtücher und Polstermöbel, Plastikprodukte wie Toilettensitze und Zahnbürsten und PVC Teppiche, medizinische Desinfektionsmittel, Pickelcremes und Gele zur Behandlung von Verbrennungen (Health & Environment Canada, 2012).

Für Triclosan wurde, zur Ableitung einer Umweltqualitätsnorm, von dem LAWA-Expertenkreis „Stoffe“ ein Stoffdatenblatt (LAWA, 2010) erstellt. Ebenso wurde in der Schweiz ein Stoffdatenblatt für Triclosan mit abgeleiteten Umweltqualitätsnormen angefertigt (Oekotoxzentrum, 2013). In diesem Gutachten wurden verschiedene Studien zur Wirkung von Triclosan in der Umwelt geprüft und veröffentlicht. Weiterhin liegt ein Bewertungsbericht der UK Technical Advisory Group on the Water Framework Directive zur Erstellung von Umweltqualitätsnormen für spezifische Schadstoffe u.a. Triclosan vor (Aldous et al, 2013.). In Kanada wurde ein Bewertungsbericht für Triclosan durch Health Canada und Environment Canada erstellt (Health & Environment Canada, 2012). Des Weiteren liegt ein Bericht zum Verbleib von Triclosan in der Umwelt von US Environmental Protection Agency vor (US EPA, 2008a) und es wurden Daten aus der ECHA Datenbank (ECHA, 2013) für die QS Ableitung genutzt.

28.2 Verhalten in der Umwelt

Die chlororganische, phenolische Verbindung ist nur mäßig persistent und nur gering bioakkumulierend, aber aufgrund der Toxizität gegenüber aquatischen Organismen in der EU als „umweltgefährlich“ eingestuft. Durch den Einsatz von Triclosan in verschiedenen Produkten wie z.B. Hygieneprodukten erreicht Triclosan letztlich die Kläranlage. Hier wird Triclosan zu großen Teilen (95%) mit dem Klärschlamm entfernt, verlässt die Kläranlage in geringen Konzentrationen aber auch über den Kläranlagenauslauf in das Oberflächengewässer (Health & Environment Canada, 2012). Triclosan gelangt somit sowohl über den Abwasserpfad in Oberflächengewässer als auch mit dem Klärschlamm im Rahmen der Düngung von landwirtschaftlichen Flächen auf Boden und kann dann ins Gewässer gelangen (Health & Environment Canada, 2012).

Triclosan ist in wässrigem Milieu bei pH Werten von 4, 7 und 9 und einer Temperatur von 50 °C stabil (US EPA, 2008a). Ebenso ist Triclosan gegenüber starken Säuren und Basen stabil (Singer et al., 2002). Die Henry Konstante von Triclosan liegt zwischen 1,5 x 10^{-7} atm/(mol.m^{-3}) (US EPA, 2008b) und 4,99 x 10^{-9} atm/(mol.m^{-3}) (US EPA, 2008b). Aufgrund der geringen Henry Konstante und einer geringen Wasserlöslichkeit von 1,7 – 17 mg.L^{-1} ist das Potential einer Verflüchtigung aus Oberflächengewässern gering.

In Gewässern mit einem pH < 8.0 adsorbiert Triclosan basierend auf einem geschätzten K_{oc} von 9200 (berechnet aus einem log K_{ow} von 4,76) an Schwebstoffe und Sedimentpartikel. Auf Grundlage der berichteten Biokonzentrationsfaktoren für Triclosan ist eine signifikante Bioakkumulation im Nahrungsnetz zu erwarten. Der geschätzte Biokonzentrationsfaktor von 44 bis 4200 stützt diese Hypothese.

Triclosan ist unter aeroben Bedingungen nicht persistent in Luft, Wasser, Boden oder Sediment. Aquatische Metabolismusstudien unter aeroben Bedingungen führten zu einer Halbwertszeit beim Abbau (DT_{50}) zwischen 1,2 – 1,4 Tagen in Wasser und 57,3 – 60,3 Tagen in Sediment. Die berichteten Werte deuten auf einen raschen Abbau von Triclosan im wässrigen Kompartiment hin. Die in dieser Studie betrachtete biologische Abbaubarkeit von Triclosan belegt, dass, basierend auf den Kriterien der Richtlinien für Persistenzen und Bioakkumulation (DT_{50} in Wasser ≥ 182 Tage), Triclosan nicht persistent in Wasser ist (Health & Environment Canada, 2012).

Triclosan hat einen pKa von 7,9 – 8,1 und wird leicht bei Umgebungs-pH ionisiert. Vorwiegend in seiner neutralen Form tritt Triclosan bei einem pH von 7,0, in seiner ionisierten Form bei 8,5 auf. Für organische Moleküle hat sich gezeigt, dass Lipidmembranen seltener passiert werden, wenn sie in ihrer ionisierten Form vorliegen. Dies steht im Einklang mit der hohen Bioakkumulation, die für aquatische Organismen gefunden wurde, die Triclosan bei einem pH unterhalb des pKa ausgesetzt waren. In Gewässern mit einem pH Wert über 8, in dem Triclosan vorwiegend in seiner ionisierten Form vorliegt, war die Bioakkumulation von Triclosan in aquatischen Organismen geringer (UK TAG, 2013).

28.3 Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,02 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QS_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 96 h E_rC_{50} : 1,61 µg.L^{-1}	10	0,16 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 96 h E_rC_{50} : 1,61 µg.L^{-1}	100	0,016 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h NOEC : 0,2 µg.L^{-1}	10	0,02 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0,002 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	*Chironomus riparius* / 28 d NOEC : 100 000 µg.kg^{-1}	50	2000 µg.kg$^{-1}_{dw}$
$QS_{sediment, freshwater, EqP}$	$QS_{sediment, eco}$: 2000 µg.kg$^{-1}_{dw}$	-	0,85 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, saltwater}$	*Chironomus riparius* / 28 d NOEC : 100 000 µg.kg^{-1}	1000	100 µg.kg$^{-1}_{dw}$
$QS_{biota, sec pois}$	Maus / oral / 90 d / wiederholte Verabreichung LOAEL : 25 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} NOEC : 125 000µg.kg$^{-1}_{food}$	30	4166 µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$ 0,48 µg.L^{-1}
$QS_{biota, human, food}$	RfD Wert 300 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	-	18300 µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$ 2,1 µg.L^{-1}

28.4 MAC-QS Umweltqualitätsnorm

28.4.1 Binnen-/ Oberflächengewässer

Es wurde eine Bewertung zum Schutz der pelagischen Organismen durchgeführt. Für Arten aus mindestens drei Trophieebenen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Das niedrigste akute Ergebnis ist die E_BC_{50} von 0,53 µg.L^{-1} für Algen (*Pseudokirchneriella subcapitata*). Der hierbei angegebene EC_{50} bezieht sich auf die Biomasse. Im Rahmen der QS Ableitung sollen, falls vorhanden, Effektkonzentrationen genutzt werden, die sich auf die Wachstumsrate beziehen. Daher wurde für die QS Ableitung für Triclosan ein E_rC_{50} von 1,61 µg.L^{-1} aus einem Versuch mit *Desmodesmus subspicatus* über 96 h herangezogen (ECHA, 2013). Dieser Wert wurde mit einem Bewertungsfaktor von 10 für die $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ Herleitung verwendet. Dieser Bewertungsfaktor wurde gewählt, da ein Grunddatensatz an Studien vorliegt und der spezifische Wirkmechanismus des Biozids Triclosan bekannt ist. Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ von 0,16 µg.L^{-1}.

28.4.2 Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen lagen Kurzzeit-Toxizitätsdaten zu mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor, die aber keine zusätzlichen taxonomischen Gruppen präsentieren. Somit wurde der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung von $MAC\text{-}QS_{saltwater, eco}$ auf die E_rC_{50} von 1,61 µg.L^{-1} aus dem Versuch mit *Desmodesmus subspicatus* über 96 h angewendet. Daraus ergibt sich ein Umweltqualitätsstandard $MAC\text{-}QS_{saltwater, eco}$ von 0,016 µg.L^{-1}.

28.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

28.5.1 Binnen-/ Oberflächengewässer

Ergebnisse aus Studien zur chronischen Wirkung von Triclosan sind für Fische, Kleinkrebse, Insekten, Algen und Amphibien verfügbar. Weiterhin sind Informationen über Effekte von Triclosan auf die Lebensgemeinschaft eines künstlichen Fließgewässers (stream mesocosm) erhältlich (NOEC: 0,10 µg.L^{-1}). In den Einzelspeziestests erwiesen sich die Algen (vertreten durch *Pseudokirchneriella subcapitata*) als die empfindlichste identifizierte Organismengruppe, bestätigt durch die niedrigsten akuten Daten. Das niedrigste belastbare Langzeittestergebnis für *Pseudokirchneriella subcapitata* ist die NOEC von 0,2 µg.L^{-1}. Dieser Wert wurde für die AA-QS Ableitung verwendet.

Da Langzeitergebnisse (NOECs) für drei trophische Ebenen (Fisch, Invertebraten und Algen) verfügbar sind, wurde ein Bewertungsfaktor von 10 angewandt. Die Algen wurden in den akuten Tests eindeutig als die empfindlichste taxonomische Gruppe identifiziert (um einen von Faktor von ca. 200 sensitiver als Fische und wirbellose Tiere), und es kann aufgrund des vermeintlichen spezifischen Wirktyps von Triclosan als Biozid davon ausgegangen werden, dass mit den Algen die sensitivste Organismengruppe in der Langzeittestung enthalten war. Bei Verwendung des Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,02 µg.L^{-1}.

Die NOEC von 0,1 µg.L^{-1} aus der Fließgewässer Mesokosmos Studie (Nietch et al. 2013), aus der sich unter Verwendung eines Bewertungsfaktors von 5 eine AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,02 µg.L^{-1} ableiten lässt, stützt zusätzlich die Ableitung auf Grundlage von Einzelspeziestests.

28.5.2 Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen lagen lediglich Langzeitdaten aus Versuchen mit zwei Algenarten vor, die weniger sensitiv waren als die Süßwasseralgen. Es wurde der Bewertungsfaktor 100 auf die Algen-Süßwasser NOEC von 0,2 µg.L^{-1} angewandt und eine AA-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,002 µg.L^{-1} abgeleitet.

28.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

28.6.1 Binnen-/ Oberflächengewässer

Weiterhin wurde eine Bewertung zum Schutz der Sedimentorganismen durchgeführt.

Verschiedene Langzeit-Toxizitätsdaten lagen der Ableitung einer $QS_{sediment,\ fw}$ zugrunde. Eine NOEC von 100 000 µg.kg^{-1} TG ergab sich in einem Versuch mit *Chironomus riparius* über 28 Tage in dem das Sediment mit Triclosan versetzt wurde (Memmert, 2006). Zusätzlich lagen NOEC Werte aus Studien mit *Chironomus tentans* und *Hyalella azteca* vor, in denen die Organismen über 10 Tage über die Wasserphase mit Triclosan exponiert wurden (Dussault et al., 2008). Die NOEC lag bei 20 µg.L^{-1} in dem Versuch mit *Chironomus tentans* und 5 µg.L^{-1} in dem Versuch mit *Hyalella azteca*.

Auf Grundlage der chronischen Daten aus zwei verschiedenen trophischen Ebenen wurde ein Bewertungsfaktor von 50 für die AA-QS Ableitung verwendet. Zunächst wurde ein QS auf Basis der Daten der Toxizität gegenüber Sedimentorganismen bei sedimentbürtiger Exposition bestimmt. Der NOEC lag hier bei 100 000 µg/kg^{-1} TG, wodurch sich unter Anwendung des Bewertungsfaktors von 50 ein $QS_{sediment,\ fw}$ von 2000 µg.kg^{-1} TG. ergibt. Daraus berechnet sich anhand der Gleichge-

wichtsverteilung (Gleichungen 6 - 8 aus EC, 2011) unter Berücksichtigung eines K_{oc} Wertes von 47000 $L.kg^{-1}$ eine $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 0,85 $\mu g.L^{-1}$.

Aufgrund der stärkeren Toxizität bei Exposition über die Wasserphase wurde ebenfalls eine AA-$QS_{sediment, fw, EqP}$ für diesen Expositionspfad bestimmt. Die Konzentration im Sediment und im Wasser wurden anhand der Gleichgewichtsverteilung nach EC (2011) ineinander umgerechnet. Mit der NOEC von 5 $\mu g.L^{-1}$ aus einem 10 Tage Test (Dussault et al., 2008) mit *Hyalella azteca* und unter der Annahme eines K_{oc} von 47000 ergibt sich eine NOEC für die Triclosan-Wirkung in Sediment von 11 758 $\mu g.kg^{-1}$ TG. Unter Anwendung des Bewertungsfaktors von 50 ergibt sich ein $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 235 $\mu g.kg^{-1}$ TG.

Bezüglich der Gewässerkonzentration werden die Sedimentorganismen werden durch die niedrigere „kritische UQN", die AA-$QS_{freshwater, fw}$ von 0,02 $\mu g.L^{-1}$, geschützt.
Für den Schutz benthischer Organismen wird der Qualitätsstandard $QS_{sediment, fw}$ von 2000 $\mu g.kg^{-1}$ TG vorgeschlagen, der aus dem Test mit Sedimentexposition abgeleitet wurde, da dieser den Expositionspfad Sediment - Organismus direkt widerspiegelt.

28.6.2 Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen wurde ebenfalls der Versuch mit *Chironomus riparius* genutzt. In diesem Fall wurde ein Bewertungsfaktor von 1000 verwendet, und es ergab sich eine AA-QS von 100 $\mu g.kg^{-1}$ Trockenmasse Sediment.

28.7 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Auch eine Biota-Bewertung war für Triclosan erforderlich, da die Gefahr einer Sekundärvergiftung für Tiere beim Fressen kontaminierter Beute zu erwarten ist. Die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) für Fische weisen jedoch eine große Spannweite (2,7 bis 8700) und sind vom pH-Wert abhängig (Aldous et al., 2013). Es wurde ein $QS_{biota, sec pois}$ abgeleitet. Anhand der vorliegenden Studien mit Mäusen, Hamstern, Kaninchen, Hunden und Pavianen konnte gezeigt werden, dass Mäuse am sensitivsten auf Triclosan reagieren (NICNAS, 2009). In einer Studie über 13 Wochen wurde eine Toxizität bei Mäusen (hämatologische Parameter, Lebergewicht und Gesamtcholesterin) mit einem NOAEL von 25000 $\mu g.kg^{-1}$ dw^{-1} bestimmt (NICNAS, 2009). Vögel reagierten weniger stark auf Triclosan. In einer 5-tägigen Studie, in der Wachteln Triclosan über Futter aufnahmen, ergab sich ein NOAEL von 179000 $\mu g.kg^{-1}$ $bw.d^{-1}$ für den Endpunkt Mortalität (NICNAS, 2009). Im Fall der Untersuchungen mit Vögeln lagen hierbei Werte für die beiden bevorzugt zu untersuchenden Arten *Anas Platyrhynchos* und *Colinus virginianus* vor. Die Ergebnisse dieser Studien ergaben, dass Triclosan relativ gering toxisch auf Vögel wirkt.

Für die Ableitung des $QS_{biota, sec pois}$ wurde gemäß des Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards (EC, 2011) der LOAEL von 25000 $\mu g.kg^{-1}_{bw}$ einer Studie mit Mäusen (NICNAS, 2009), die über 90 Tage oral mit Triclosan exponiert wurden, mit einem Faktor 5 in eine NOEC von 125000 $\mu g.kg^{-1}_{food}$ umgewandelt und im Anschluss mit einem Bewertungsfaktor von 30 für eine 90 Tage Studie in einen $QS_{biota, sec pois}$ von 4167 $\mu g.kg^{-1}_{biota}$ umgerechnet.

Unter Verwendung eines maximalen BCF von 8700 kann eine korrespondierende Wasserkonzentration $QS_{biota, wasser}$ von 0,48 $\mu g.L^{-1}$ berechnet werden.

28.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Für Triclosan wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt.

Triclosan weist ein nicht vernachlässigbares Akkumulationspotential in der Nahrungskette auf. Bei einem gemessenen BCF von 44 - 8700 ergibt sich eine klare Tendenz zur Bioakkumulation. Zusätzlich führt die Substanz bei Kontakt zu Irritationen der Haut und der Augen (klassifiziert als H315 und H319). Es wurde eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt und ein vorläufiger $QS_{biota,\ hh\ food}$ basierend auf dem verfügbaren RfD-Wert von 300 $\mu g.kg^{-1}{}_{bw}{}^{-1}$ (US EPA, 2008 a) abgeleitet. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ lag in diesem Fall bei 18 300 $\mu g.kg^{-1}{}_{biota\ ww}$.

Unter Verwendung eines maximalen BCF von 8700 kann eine korrespondierende Wasserkonzentration $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 2,1 $\mu g.L^{-1}$ berechnet werden.

28.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I der Richtlinie 91/414/EEC Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt B und T Kriterien (nach Verordnung (EU) No. 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 1,2 – 1,4 d (P Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Sediment) = 53,7 – 137 d (P Schwellenwert > 120 d, Sed.) DT_{50} (Wasser-Sediment) = 39,8 – 194 d (Schwellenwert Wasser > 40 d P; > 60 d vP) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 2,7 - 8700 (Schwellenwert > 2000) Log K_{ow} = 4,66 – 5,19 (Schwellenwert > 4,5) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte < 10 $\mu g.L^{-1}$
Substanzen mit besonderer Besorgnis (SVHC)	Nein

(1907/2006/EC)	
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Es gibt Anzeichen auf endokrine Wirkung. Vermutung, dass Triclosan Schilddrüsenhormone von Amphibien beeinflusst

28.10 Existierende UQN Vorschläge

Es liegen keine abgeleiteten EU- oder WHO-Trinkwasser-Standards vor; es gilt der bevorzugte Regulierungsstandard von 0,1 µg.L^{-1}.

AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,02 µg.L^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,02 µg.L^{-1}	Switzerland (Oekotoxzentrum, 2013)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,05 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,058 µg.L^{-1}	NICNAS (2009)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,10 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
AA-EQS (Coastal waters)	0,002 µg.L^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
AA-EQS (Coastal waters)	0,005 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
AA-EQS (Saltwater)	0,10 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
AA-EQS (Sediment, Freshwater)	24 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
AA-EQS (Sediment, Coastal waters)	2,4 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,02 µg.L^{-1}	Switzerland (Oekotoxzentrum, 2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,28 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,53 µg.L^{-1}	NICNAS (2009)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,5 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Coastal waters)	0,05 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Saltwater)	0,28 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
MAC-EQS (Sedimet, Freshwater)	24 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Sedimet, Coastal waters)	240 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
$EQS_{sediment\_FW}$ (Benthic, Freshwater)	2000 µg.kg^{-1} $_{dw}$	LAWA expert group (LAWA, 2010)
$EQS_{sediment\_SW}$ (Benthic, Saltwater)	1000 µg.kg^{-1} $_{dw}$	LAWA expert group (LAWA, 2010)
$EQS_{biota\_Top\ Predators}$ (Secondary Poisoning)	4000 µg.kg^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)

EQS (Secondary Poisoning)	3,8 µg.L^{-1} 33000 mg.kg^{-1}	Aldous et al. (2013)
EQS$_{biota_Human}$ (fish consumption)	18300 µg.kg^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
EQS$_{biota_Human}$ (fish consumption)	15000 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
EQS$_{dw}$ (Drinking water regulation)	0,1 µg.L^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)

29 Uran Zusammenfassung

29.1 Chemische Identität

Name	**URAN**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Uranium
CAS Name	Uranium
Stoffgruppe	Metalle
CAS Nummer	7440-61-1
EC Nummer	231-170-6
Summenformel	-
Strukturformel	-
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	238,03

29.1.1 Auftretende Uranverbindungen

Name	CAS / EU Nummer	Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	Wasserlöslichkeit	Quelle
U(IV) Verbindungen				
UO_2	CAS: 1244-57-6 EU: 215-700-3	270,03	Unlöslich	CRC, 1982
UF_4	CAS: 10049-14-6 EU: 233-170-1	314,02	Geringe Löslichkeit	IUCLID, 2000
U(VI) Verbindungen				
$UO_2(NO_3)_2$	CAS: 10102-06-4 EU: 233-266-3	394,04	550 $g.L^{-1}$	HVBG, 2002
$UO_2(NO_3)_2 \times 6\ H_2O$	CAS: 13520-83-7 EU: 233-266-3	502,13	550 $g.L^{-1}$	HVBG, 2002
UO_2SO_4	CAS: 1314-64-3	366,09	205 $g.L^{-1}$	CRC, 1982
$UO_2SO_4 \times 3\ H_2O$		420,14	205 $g.L^{-1}$	CRC, 1982
$UO_2(CH_3CO_2)_2$	CAS: 541-09-3	388,12	77 $g.L^{-1}$	HVBG, 2002

$UO_2(CH_3CO_2)_2 \times 2\ H_2O$	CAS: 6159-44-0	424,15	76,94 $g.L^{-1}$	CRC, 1982
UF_6	CAS: 7783-81-5	352,02	65,6% Zersetzung	HVBG, 2002 IUCLID, 2000

Daten in der Tabelle wurden LAWA (2010) entnommen.

Uran (CAS 7440-61-1, Atommasse 238,03 $g.mol^{-1}$) ist ein natürlich vorkommendes radioaktives Metall, das in drei isotopen Formen auftritt (CCME, 2011). In seiner elementaren Form kommt Uran in der Natur nicht vor. Stattdessen findet sich Uran als eine wichtige Komponente von etwa 155 Mineralien wie z.B. Oxiden, Phosphaten, Carbonaten, Silikaten und Molybdaten (Clark et al., 1997). Uran wird primär als Brennstoff in Kernkraftwerken eingesetzt. Einige Uranverbindungen werden ebenso als Katalysatoren und Farbpigmente verwendet (Berlin & Rudell, 1986). Uran wird häufig auch im militärischen Bereich genutzt (WHO, 2012). Uran ist in Form des Oxids und Mischoxids mit Plutonium derzeit der wichtigste Kernbrennstoff. Abgereichertes Uran wird hauptsächlich als Legierung mit 2-8 Gew-% Molybdän zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit als Material hoher Dichte in der Luftfahrtindustrie, als Strahlenschutzmaterial, als Zusatz zu Katalysatoren oder Stahlsorten (Ferrouran) verwendet (LAWA, 2010). Die weltweite Produktion und Nachfrage belief sich auf rund 18.915 t (1975), 42.790 t (1980), 34.575 t (1985) und 29.910 t (1990). Die Produktion und Reaktornachfrage von 1995 und 2000 wurde auf 38.250 t und 37.060 t geschätzt (Gerhartz, 2014).

Es wurden bereits detaillierte Bewertungen für Uran im Rahmen der LAWA-Expertengruppe "Stoffe" (LAWA, 2010), des kanadischen Umweltministerium (CCME, 2011) des dänischen Umweltministeriums (Miljøministeriet, 2011) und von Hund-Rinke et al. (2012) angefertigt. Trinkwasser-Standards im Rahmen der WHO-Richtlinien für Trinkwasserqualität (WHO, 2004) und der Deutschen Trinkwasserrichtlinie (TrinkwV, 2001) lagen ebenfalls zugrunde.

29.2 Verhalten in der Umwelt

Auch wenn Uran in vier verschiedenen Oxidationsstufen zu finden ist, so ist das Uranylion UO_2^{2+} mit Uran in der Oxidationsstufe +6 (d.h. VI) die häufigste in oxischen Wasser auftretende Form (Choppin und Stout 1989, Clark et al., 1997). Vergleichbar mit anderen Metallen kann Uran in verschiedenen physikalisch- chemischen Formen im Wasser vorkommen. Diese Formen schließen sowohl das freie Uranylion als auch komplexierte Formen wie $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ ein. Als natürlich vorkommendes Element bedeutet das Vorkommen von Uran in Gewässern nicht zwingend eine Verschmutzung des Gewässers. Als Ergebnis geochemischer Prozesse, kann es in einige Bereichen zu natürlich entstandenen, erhöhten Konzentrationen an Uran in den zugrunde liegenden Böden und Gewässern kommen (CCME, 2011). Vergleichbar mit vielen anderen Metallen ist das Umweltverhalten von Uran abhängig von den abiotische Faktoren wie pH-Wert, Härte, Alkalität und organischer Substanz. Diese Faktoren beeinflussen die Toxizität und Mobilität von Uran durch eine Veränderung der Speziierung oder der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Uran in aquatischen Systemen (CCME, 2011). Für Uran gibt es Hinweise darauf, dass das freie Uranylion UO_2^{2+} die toxischste vorkommende Form darstellt, obwohl es ebenso Studien gibt, die daraufhin deuten, dass es Ausnahmen in Abhängigkeit des pH-Wertes gibt. (Fortin et al., 2004; Fournier et al., 2004, Gilbin et al., 2003). Der BCF für Uran liegt zwischen 0,0088 und 1033 und deutet auf eine mögliche Bioakkumulation hin (Labrot et al, 1999; Barilett et al, 2011). Dennoch muss dabei beachtet werden, dass die Ableitung eines BCF für Metalle und die darauf basierende Interpretation der Bioakkumulation für Metalle problematisch ist (McGeer et al., 2003).

Uran und seine Verbindungen sind mit H373 (Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition)) eingestuft. In Zusammenhang mit der sehr hohen Toxizität kann ein Risiko für Konsumenten aquatischer Biota somit nicht ausgeschlossen werden.

Zur Überprüfung der Plausibilität der UQN gegenüber vorhandener Hintergrundwerte wurden auch diese für Uran betrachtet. Es lagen sowohl einige gemessene Urankonzentrationen in Oberflächengewässern als auch in Bachsedimenten vor. Die gemessenen Hintergrundwerte in Oberflächengewässern lagen dabei zwischen <0,002 – 21,4 µg.L^{-1} (FOREGS, 2005) und im Median bei 0,33 µg.L^{-1} (Birke, 2006). Sedimentkonzentrationen wurden zwischen <1,0 – 98 mg.kg^{-1} (FOREGS, 2005) und im Median von 2,52 mg.kg^{-1} (Birke et al., 2006) ermittelt.

29.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Sechswertiges Uran ist die Uranverbindung, die vor allem in Süßwassersystemen vorhanden ist, und die vermeintlich am toxischsten auf aquatische Organismen wirkt. Auf Basis dieser Uranform wurden die bestimmt.

Allerdings wurden die MAC-und AA-QS Ableitung folgendermaßen aufgeteilt und betrachtet:

- "alle Daten" unter Berücksichtigung aller verfügbaren Daten zur akuten und chronischen Toxizität für Uran,
- "Uran" für den Fall, dass das verwendete Testsubstanz nicht klar definiert war
- "vier" und "sechs wertige" Uranverbindungen getrennt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen, die AA-QS$_{biota,\ sec\ pois}$ von 0,02 µg.L^{-1} für Uran (VI) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Laut Leitfaden Nr. 27 (EC, 2011) wurde der Gesamt AA-QS für Süßwasser von 0,02 µg.L^{-1} mit dem 90. Perzentil- (2,43 µg.L^{-1}) und dem Median-Hintergrundwert (0,33 µg.L^{-1}) für Oberflächengewässer der FOREGS Datenbank (2005) verglichen. Da die Hintergrundwerte höher sind als die Gesamt AA-QS, sollte bevorzugt der „Added Risk Approach (ARA)" verwendet werden (EC, 2011).

Vorläufige QN$_{water}$	Relevante Studie zur QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
MAC$_{freshwater,\ eco}$	*Chlorella sp.* / 72 h / UO_2^{2+} E$_r$C$_{50}$: 33.9 µg.L^{-1} (geometric mean, n=4, geringe Wasserhärte)	10	3.4 µg.L^{-1}
MAC$_{saltwaterwater,\ eco}$		100	0.34 µg.L^{-1}
AA-QS$_{freshwater,\ eco}$	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d / $UO_2(NO_3)_2$ NOEC : 4,35 µg.L^{-1} (geometric mean, n=3, geringe Wasserhärte)	10	0,44 µg.L^{-1}
AA-QS$_{saltwaterwater,\ eco}$		100	0,04 µg.L^{-1}
QS$_{sediment,\ freshwater}$	AA-QS$_{freshwater,\ eco}$: 0,44 µg.kg^{-1} $_{dw}$	EqP	1937 µg.kg^{-1} $_{dw}$
QS$_{biota,\ sec\ pois}$	Kaninchen / 91 d / oral LOAEL : 50 µg.kg^{-1}$_{bw}$ d^{-1} NOEC : 670 µg.kg^{-1}	90	7,4 µg.kg^{-1}$_{biota\ ww}$ **0,02 µg.L^{-1} Gesamt-UQN**

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie zur QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$QS_{biota,\ hh\ food}$	TDI : 0,6 µg.kg$^{-1}_{bw}$ d^{-1}	-	36,5 µg.kg^{-1} biota ww 0,07 µg.L^{-1}

29.4 MAC-QS Umweltqualitätsnormen

29.4.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ wurde anhand der vorhandenen Toxizitätsdaten akuter, aquatischer Studien durchgeführt. Die Ableitung der Umweltqualitätsnorm wurde jeweils einzeln für die verschiedenen Uranverbindungen vorgenommen. Für Uran zeigt sich, dass das Ion UO_2^{2+} die toxischste Form des Uran darstellt, auch wenn Studien daraufhin deuten, dass es Ausnahmen bei unterschiedlichen Umgebungs-pH-Werten gibt (Fortin et al., 2004, Fournier et al., 2004, Gilbin et al., 2003).

Die Ableitung erfolgte auf Grundlage der Daten zur akuten Toxizität von sechswertigem Uran auf Cyanobacterien, Algen, Makrophyte, Kleinkrebse, Fische, Insekten und Hydrozoa. Die niedrigste LC_{50} aus Fischstudien lag bei 1670 µg.L^{-1} aus einer Studie mit dem Sonnenbarsch (*Lepomis macrochirus*).

Im Bereich der Invertebraten (wirbellose Tiere) wurde ein EC_{50} von 60 µg.L^{-1} in einem Versuch mit *Ceriodaphnia dubia* ermittelt. Die Algen reagierten am sensitivsten auf sechswertiges Uran. In einer Stude mit *Chlorella sp.* ergab sich ein E_rC_{50} von 33,9 µg.L^{-1}. In dieser Studie wurde der Einfluss der Wasserhärte auf die Toxizität untersucht. Der angebene E_rC_{50} von 33,9 µg.L^{-1} stellt hierbei das Geomittel aus 3 ermittelten EC_{50} Werten dar.

Es lagen in diesem Fall Daten zu Akutstudien von mindestens drei trophischen Ebenen vor. Allerdings ist der spezifische Wirktyp von Uran nicht bekannt. Aufgrund der umfangreichen Datensammlung zur akuten Toxizität von Uran (7 taxonomische Gruppen, 18 Werte), der die sensitivsten Organismusgruppen umfassen sollte, wurde dennoch ein Bewertungsfaktor von 10 gewählt. Hieraus ergibt sich eine MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ für Uranverbindungen von 3,4 µg.L^{-1}.

Mit den Daten des sechswertigen Urans wurde zusätzlich eine SSD durchgeführt. Aufgrund dessen, dass nur Toxizitätsdaten für 7 taxonomische Gruppen statt 8 wie im TGD (EC, 2011) gefordert, wurde die SSD allerdings nur als Zusatzinformation angefertigt. Es ergab sich hierbei ein HC_5 von 66,1 µg.L^{-1}. Unter Berücksichtigung eines Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich hieraus eine MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 6,6 µg.L^{-1}, die den Wert, der über den Bewertungsfaktor bestimmt wurde, bestätigt.

Die höchste Toxizität wurde mit sechswertigem Uran festgestellt. Deshalb wurde die mit Uran (VI) abgeleitete MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ als representativ für alle Uranvebindungen in der aquatischen Umwelt angesehen.

29.4.2 Meeresumwelt

Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ lagen keine Daten aus Akutstudien vor. Aufgrund der geringen Anzahl an Akutstudien mit Salzwasserorganismen wurde die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ auf Basis des Datensatzes aus Akutstudien von Süßwasserorganismen durchgeführt, der schon für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ verwendet wurde. Die Alge *Chlorella sp.* reagierten am sensitivsten auf sechswertiges Uran. Es ergab sich eine mittlere E_rC_{50} von 33,9

µg.L^{-1}. In Anlehnung an das TGD für EQS (EC, 2011) wurde für die Ableitung ein Bewertungsfaktor von 100 für die E_rC_{50} für *Ceriodaphnia dubia*) verwendet. Hieraus ergab sich ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,34 µg.L^{-1}.

29.5 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

29.5.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ lagen Daten zur Wirkung von Uran in Langzeitstudien für Cyanobacterien, Algen, Makrophyten, Kleinkrebse, Anneliden, Fische und Hydrozoen vor. Die niedrigste E_rC_{10} für die Algen ergab sich für *Chlorella sp.* in weichem Wasser mit 9,2 µg.L^{-1} (geometrisches Mittel aus vier E_rC_{50} Werten). Bei den Fischen reagierte die Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) in einem Versuch über 30 Tage bei einer Wasserhärte von 6 am sensitivsten auf sechswertiges Uran. Es ergab sich eine NOEC von 260 µg.L^{-1}. Im Bereich der Invertebraten lagen dem geometrischen NOEC-Mittelwert von 4,35 µg.L^{-1} drei NOEC Werte für *Ceriodaphnia dubia* zugrunde. Ebenso wurde der Effekt von sechswertigem Uran auf die Hydrozoe *Hydra viridissima* untersucht. Es ergab sich eine NOEC von 112 µg.L^{-1} (geometrisches Mittel aus vier E_rC_{50} Werten).

Aufgrund der umfangreichen Datenlage wurde für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ ein Bewertungsfaktor von 10 verwendet. Die NOEC von 4,35 µg.L^{-1} aus den Versuchen mit der Daphnie *Ceriodaphnia dubia* wurde für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ genommen.

Hieraus ergibt sich eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Uranverbindungen von 0,44 µg.L^{-1}. Aufgrund dessen, dass das sechswertige Uran am toxischsten ist wurde die abgeleitete AA-$QS_{freshwater, eco}$ ebenso als Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten ausgewählt.

Mit den Daten des sechswertigen Urans wurde zusätzlich eine SSD durchgeführt. Aufgrund dessen, dass nur Toxizitätsdaten für 7 taxonomische Gruppen statt 8 wie im TGD (EC, 2011) gefordert, wurde die SSD allerdings nur als Zusatzinformation angefertigt. Es ergab sich hierbei ein HC_5 von 3,0 µg.L^{-1}. Unter Berücksichtigung eines Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich hieraus eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,3 µg.L^{-1}, die den Wert, der über den Bewertungsfaktor bestimmt wurde, bestätigt.

Die höchste Toxizität wurde mit sechswertigem Uran festgestellt. Deshalb wurde die mit Uran (VI) abgeleitete AA-$QS_{freshwater, eco}$ als representativ für alle Uranverbindungen in der aquatischen Umwelt angesehen.

29.5.2 Meeresumwelt

Für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ lagen keine Daten aus chronischen Studien vor. Aufgrund der geringen Anzahl an chronischen Studien mit Salzwasserorganismen wurde die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ auf Basis des Datensatzes aus Studien von Süßwasserorganismen durchgeführt, der schon für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet wurde.

Die Daphnien Spezies *Ceriodaphnia dubia* reagierte am sensitivsten auf sechswertiges Uran mit einer NOEC von 4,35 µg.L^{-1}. In Anlehnung an das TGD für EQS (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 100 auf die NOEC für *Ceriodaphnia dubia* für die Ableitung angewandt. Hieraus ergab sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,044 µg.L^{-1}.

29.6 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Ableitung des $QS_{sediment}$ wurde auf der Grundlage der Gleichgewichtsverteilungsmethode (Equilibrium partioning) durchgeführt, da die Datenlage chronischer und akuter Studien mit Sedimentorganismen nicht ausreichend für eine Ableitung der UQN auf Basis von Bewertungsfaktoren war (EC, 2011).

Die Gesamtumweltqualitätsnorm für Süßwasserorganismen ist die relevante Umweltqualitätsnorm und die $QS_{sediment}$ wurde auf Basis der Gesamtumweltqualitätsnorm abgeleitet. Uran und seine Verbindungen adsorbieren an Schwebstoffe (K_D zwischen 2000 und 4200 $L.kg^{-1}$) und Sedimente (K_D 4400 $L.kg^{-1}$). Nach dem Bewertungsansatz des RIVM (van de Plassche, 1992) kann die Umweltqualitätsnormen unter der Annahme einer Gleichgewichtsverteilung im Sediment aus der entsprechenden Konzentration in der Wasserphase und dem Verteilungskoeffizienten Wasser / Sediment berechnet werden.

Die $QS_{freshwater, eco}$ für Uranverbindungen liegt bei 0,44 $\mu g.L^{-1}$. Nach dem Ansatz des TGD (EC, 2011) ergibt sich für Uran bei einer $QS_{freshwater, eco}$ von 0,44 $\mu g.L^{-1}$ und einem gechätzten K_D von 4400 $L.kg^{-1}$ eine zulässige Sedimentkonzentration an Uran von 1931 $\mu g.kg^{-1}$ TG (711 $\mu g.kg^{-1}{}_{ww}$). Die $QS_{sediment}$ für Uranverbindungen liegt somit bei 1937 $\mu g.kg^{-1}$ TG.

Die Übertragung der EQS von der Wasserphase in eine entsprechende Konzentration an Schwebstoffe ist aufgrund der Schwankungen der K_D-Werte schwierig und somit immer mit einem hohen Maß an Unsicherheiten verbunden.

29.7 Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Der BCF für Uran liegt zwischen 0,0088 und 1033 (Labrot et al, 1999; Barilett et al, 2011). Im Fall von Uran muss beachtet werden, dass die Ableitung einer BCF für Metalle und die darauf basierende Interpretation der Bioakkumulation problematisch ist, da die BCF Werte von Metallen konzentrationsabhängig sind. .Auf Grundlage dieser Tatsache sind die BCF-Werte von Metallen mit großer Vorsicht zu betrachtet.

Die $QS_{biota, sec\ pois}$ wurde mit einem BCF von 495 (Mittelwert der 20 d BCF aus Barillet et al. 2011) durchgeführt, um ein „worst case“ Szenario darzustellen. Basierend auf einer Studie von Nielsen et al. (2008) wurde die $QS_{biota, sec\ pois}$ abgeleitet. In dieser Studie über 91 Tage mit Kaninchen ergab sich ein LOAEL von 0,05 $mg.kg^{-1}{}_{bw}.d^{-1}$. Dieser Wert wurde zunächst in die NOAEL (Umrechnungsfaktor von 3) und anschließend in die NOEC (Umrechnungsfaktor von 33.3) gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) umgewandelt. Es ergab sich hierbei eine NOEC von 0,67 $mg.kg^{-1}{}_{food}$. Auf die NOEC wurde ein Bewertungsfaktor von 90 (EC, 2011) angewandt, so dass sich eine $QS_{biota, sec\ pois}$ von 7,4 $\mu g.kg^{-1}{}_{biota}$ ergab.

Eine Umrechnung der $QS_{biota, sec\ pois}$ auf die Konzentration in der Wasserphase ist aufgrund der großen Unsicherheiten bezogen auf die BCF Werte kritisch zu betrachten. In der vorliegenden Arbeit ergibt sich unter der Annahme eines BCFs von 495 als „worst case“ eine $QS_{biota,\ sec\ pois}$ bezogen auf die Wasserphase von 0,015 $\mu g.L^{-1}$ (gerundet 0,02 $\mu g.L^{-1}$).

Dieser Wert von 0,02 $\mu g.L^{-1}$ ist niedriger als die Qualitätsnorm AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,44 $\mu g.L^{-1}$ des vorliegenden Berichts und wird deshalb als „Gesamt-UQN“ Wert für Süßwasser vorgeschlagen.

29.8 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Uran erfüllt die Kriterien für die Einstufung als krebserzeugend (Kategorie 2) nach CLP (2008) und erfüllt damit die Anforderungen zur Ableitung eines Biota Standards für den Menschen, der sich ausschließlich durch die potentiell gefährlichen Eigenschafen der Chemikalie begründet (EC, 2011).

Bei BCF Werten zwischen 0,0088 und 1033 (Labrot et al, 1999; Barilett et al, 2011) kann eine Auswirkung auf den Menschen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten nicht ausgeschlossen werden. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Ableitung eines BCF für Metalle und die darauf basierende Interpretation der Bioakkumulation für Metalle problematisch ist, da die Herleitung des BCF für organische Schadstoffe entwickelt wurde. Auf Grundlage dieser Tatsache sind die BCF-Werte von Metallen, die konzentrationsabhängig sind, mit großer Vorsicht zu betrachten.

Die Ableitung eines $QS_{biota,\ hh\ food}$ wurde auf Basis des TDI als „worst case" Szenario unter der Annahme eines BCF von 495 (Mittelwert der 20 d BCF aus Barillet et al. 2011) vorgenommen.

Der Ableitung lag ein TDI von 0,6 $\mu g.kg^{-1}{}_{bw}.d^{-1}$ zugrunde (WHO, 2012). Die Berechnung der $QS_{biota,\ hh\ food}$ erfolgte nach dem TGD für UQN (EC, 2011). Für eine Person mit 70 kg, die täglich 0,115 kg Fischereiprodukte zu sich nimmt, ergibt sich hieraus ein $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 36,5 $\mu g.kg^{-1}$ Fischereiprodukt.

Unter der Annahme eines „worst case" Szenarios wurde der BCF-Mittelwert von 495 (Barilett et al, 2011) für die Berechnung der entsprechenden Konzentration in der Wasserphase verwendet und ein $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 0,07 $\mu g.L^{-1}$ errechnet.

29.9 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser): keine Daten DT_{50} (Wasser/Sediment): keine Daten <u>Bioakkumulation</u> BCF = 0,0088 – 495 (Schwellenwert > 2000) Uran und seine Verbindungen sind mit R33 (Gefahr kumulativer Wirkung) gekennzeichnet (LAWA, 2010). <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen

	(Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Uran ist klassifiziert als akut toxisch Kategorie 2 (Inhalation H330 und Oral H300). Zusätzlich zeigt sich bei wiederholter Exposition eine spezifische Zielorgantoxizität der Kategorie 2 (H373). Es gibt Hinweise darauf, dass Uran karzinogen (Kategorie 2) und mutagen (Kategorie 3A) ist. Toxizitätkriterium erfüllt: Aquatische NOEC-Wert bezogen auf Uran < 10 µg.L^{-1}.
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nein

29.10 Existierende UQN-Vorschläge

$QS_{freshwater, eco}$		0,07 µg.L^{-1}	Dänemark	Miljøministeriet, 2011
$QS_{saltwater, eco}$		0,07 µg.L^{-1}		
$MAC_{freshwater, eco}$		2,3 µg.L^{-1}		
$MAC_{saltwater, eco}$		2,3 µg.L^{-1}		
$QS_{biota, sec pols}$		7,4 µg.kg^{-1} $_{food}$ (0,015 µg.L^{-1})		
$QS_{biota, hh food}$		10 µg.kg^{-1} $_{biota}$		
Oberflächen-gewässer	Zielwert	3 µg.L^{-1}	Deutschland	Anonymus, 2003
Oberflächen-gewässer, Grundwasser	Maximal erlaubte Zugabe	1 µg.L^{-1}	Niederlande	Van de Plassche et al., 1997
Oberflächen-gewässer, Grundwasser	Zielwert	0,01 µg.L^{-1}	Niederlande	Van de Plassche et al., 1997
Grundwasser	Grundwasser -kriterium	21 µg.L^{-1}	USA	Anonymus, 2002
Bewässerung	Richtlinie	10 µg.L^{-1}	Kanada	CCME, 2007
Bewässerung	Richtlinie	10 µg.L^{-1}	Australien	Environmental Protection Agency, 2002
Aquatische Lebensgemein-	Kurzzeit Exposition,	33 µg.L^{-1}	Kanada	CCME, 2011

schaft	Richtlinie			
Aquatische Lebensgemeinschaft	Langzeit Exposition, Richtlinie	15 µg.L^{-1}	Kanada	CCME, 2011
Aquatische Lebensgemeinschaft	Vorübergehendes Qualitätsziel Ontario	5 µg.L^{-1}	Kanada	Ontario, 1999
Aquatische Lebensgemeinschaft	Monitoring Jahresdurchschnitt	1 µg.L^{-1}	Deutschland	LAWA, 2010
Trinkwasser	Richtlinie	10 µg.L^{-1}	Deutschland	TrinkwV (2011)
Trinkwasser	Richtlinie	15 µg.L^{-1}	WHO	WHO, 2004
Trinkwasser	Richtlinie	30 µg.L^{-1}	WHO	WHO, 2012

30 Zink Zusammenfassung

30.1 Chemische Identität

Name	Zink
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Zink (min.)
CAS Name	Zink
Chemische Klasse	Metall
CAS Nummer	7440-66-6
EC Nummer	231-175-3
Summenformel	Zn
Strukturformel	-
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	65,38

Zink ist ein relativ häufiges Element und kommt in einer durchschnittlichen Konzentration von 76 $mg.kg^{-1}$ in der Erdkruste vor. In Böden findet man im allgemeinen Gehalte zwischen 50 und 100 $mg.kg^{-1}$. In Süßwasser sind die Hintergrundkonzentrationen meist zwischen 3 und 12 $\mu g.L^{-1}$ (Gesamtzink), in Sedimenten zwischen 70 und 90 $mg.kg^{-1}$. Natürliche Konzentrationen in Küstengewässern sind zwischen 0,5 und 1 $\mu g.L^{-1}$ berichtet. Die gelöste Hintergrundkonzentration im atlantischen Ozean ist mit 0,1±0,4 $\mu g.L^{-1}$ angegeben (European Union, 2010).

In der EU werden jährlich über zwei Millionen Tonnen Zink verwendet. Davon werden 38,8% zum Galvanisieren genutzt, 25,5% für die Messingproduktion, 12,4% für Gusslegierungen, 11,8 % für Zinkblech und Draht und 2,9% für Zinkpuder (European Union, 2010).

Zink ist ein essentielles Spurenelement für sämtliche Organismen.

30.2 Verhalten in der Umwelt

Zink ist ubiquitär und für sämtliche Organismen essentiell. Die Bioverfügbarkeit von Zink und seinen Verbindungen in Gewässern wird durch physiko-chemische Parameter (gelöster organischer Kohlenstoff, Calcium-Konzentration, pH-Wert) bestimmt. Im Süßwasserkompartiment ist eine Einschätzung der Bioverfügbarkeit mittels Biotic Ligand Model (BLM) möglich. BLM berücksichtigt die geringere Bioverfügbarkeit und die damit reduzierte Toxizität von komplex gebundenem Zink.

Zink und seine Verbindungen sind nicht flüchtig. Der Bioabbau ist für Metalle nicht relevant.

30.3 Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 10,9 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	'generische' HC5 von 10,9 µg.L^{-1} bioverfügbares Zn (UK Environment Agency, 2010)	ACR = 3	33 µg.L^{-1} bioverfügbares Zn
$MAC_{saltwater, eco}$	HC5 = 6,1 µg.L^{-1}	AF = 2 ACR = 3	9,0 µg.L^{-1} gelöstes Zn
AA-$QS_{freshwater, eco}$	'generische' HC5 von 10,9 µg.L^{-1} bioverfügbares Zn (UK Environment Agency, 2010)	1	10,9 µg.L^{-1} bioverfügbares Zn
AA-$QS_{saltwater, eco}$	HC5 = 6,1 µg.L^{-1}	2	3,0 µg.L^{-1} gelöstes Zn
$QS_{sediment, freshwater}$	*Hyalella azteca* 6 w NOEC = 488000 µg.kg^{-1}_{dw}	10	49000 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Keine Daten
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

ACR = acute chronic ratio

Der MAC-$QS_{freshwater}$ kann aus dem AA-$EQS_{freshwater}$ als akut/chronisch Extrapolation berechnet werden. Mit dem AA-QS_{water} von 10,9 µg.L^{-1} (UK Environment Agency 2010) und einem Verhältnis der akuten zu chronischen Tests von 3 (ACR) wird ein extrapolierter MAC-QS_{water} von 33 µg.L^{-1} bioverfügbares Zn erhalten.

Die Anwendung eines ACR von 3 auf den vorgeschlagenen AA-$EQS_{saltwater, eco}$ von 3,0 µg.L^{-1} (Bodar, 2007) ergibt einen extrapolierten MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 9,0 µg.L^{-1}.

1.20 AA-QS_{water} Umweltqualitätsnorm

1.20.1 Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur chronischen Toxizität von Zink gegenüber Süßwasserorganismen liegen in ausreichender Qualität für 25 Spezies aus acht taxonomischen Gruppen vor: Algen, Amphibien, Kleinkrebse, Fische, Insekten, Mollusken, Rädertiere und Schwämme. Spezies-spezifische NOECs wurden nach Normalisierung hinsichtlich der physiko-chemischen Wasserparameter, die eine hohe Bioverfügbarkeit von Zink begünstigen (0,52 mg.L^{-1} gelöster organischer Kohlenstoff, mittlere Ca Konzentration von 1,6 mg.L^{-1} und mittlerer pH von 6,29) in einer SSD verwendet. Dabei wurde eine

'generische' HC5 von 10,9 µg.L^{-1} bioverfügbares Zn berechnet, die 95% der sensitiven Regionen schützt (UK Environment Agency, 2010). Die Quantität der Daten, die taxonomische Diversität und die Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit sowie entsprechende Daten aus Freiland und Mesokosmen zeigen, dass ein Bewertungsfaktor >1 nicht benötigt wird. Damit ist der vorgeschlagene AA-$QS_{freshwater}$ 10,9 µg.L^{-1}.

1.20.2 Meeresumwelt

Daten zur chronischen Toxizität von Zink gegenüber marinen Spezies liegen in ausreichender Qualität für sechs taxonomische Gruppen vor: Algen, Anneliden, Hohltiere, Kleinkrebse, Stachelhäuter und Mollusken. Bodar (2007) nutzte 28 Spezies-spezifische NOECs um eine HC5 von 6,1 µg.L^{-1} gelöstes Zink in Salzwasser zu berechnen. Weil chronische Daten für marine Fische fehlen, diese aber anhand der akuten Toxizitätsdaten als wenig sensitiv eingeschätzt werden können, wird ein Bewertungsfaktor von 2 als ausreichend angesehen für die Ableitung des AA-$QS_{saltwater}$ von 3,0 µg.L^{-1}.

1.21 Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Der niedrigste chronische NOEC für die benthische Spezies *Hyallela azteca* (488000 µg.kg^{-1}(TG)) und ein Bewertungsfaktor von 10 resultiert für Süßwasser in einem $QS_{sediment}$ von 49000 µg.kg^{-1}(TG). Dieser Wert liegt jedoch im Bereich der geogenen Hintergrundkonzentration. In Deutschland wurde für unbelastete Bachsedimente ein Median von 93200 µg.kg^{-1}(TG) ermittelt (Birke et al., 2006).

Weiterhin ist zu klären ob der vorgeschlagene AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 10,9 µg.L^{-1} ausreichend protektiv für benthische Spezies ist oder ob zusätzlich ein EQS für Sediment und/oder Schwebstoffe benötigt wird.

1.22 Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Bioakkumulation und Anreicherung entlang von Nahrungsketten ist für Zink nicht relevant. Ein $QS_{biota, sec\ pois}$ wurde nicht abgeleitet.

1.23 Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Gemäß dem TGD für UQN (EC, 2011) wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Zink keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt wurden. Ein $QS_{hh, biota\ food}$ wurde nicht abgeleitet.

30.4 Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

<table>
<tr><td>Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)</td><td>Nicht aufgeführt</td></tr>
<tr><td>Altstoffverordnung (793/93/EC)</td><td>Anhang 1 listet Zink und einige seiner Verbindungen
<table>
<tr><th>Name</th><th>Formel</th><th>EU</th><th>CAS</th></tr>
<tr><td>Zink</td><td>Zn</td><td>231-175-3</td><td>7440-66-6</td></tr>
<tr><td>Zinkoxid</td><td>OZn</td><td>215-222-5</td><td>1314-13-2</td></tr>
<tr><td>Zinkchlorid</td><td>Cl_2Zn</td><td>231-592-0</td><td>7646-85-7</td></tr>
<tr><td>Zinkbromid</td><td>Br_2Zn</td><td>231-718-4</td><td>7699-45-8</td></tr>
<tr><td>Zinksulfat</td><td>$H_2O_4S.Zn$</td><td>231-793-3</td><td>7733-02-0</td></tr>
<tr><td>Zinkchromat</td><td>$CrH_2O_4.Zn$</td><td>236-878-9</td><td>13530-65-9</td></tr>
<tr><td>Trizinkbis(orthophosphat)</td><td>$H_3O_4P.3/2Zn$</td><td>231-944-3</td><td>7779-90-0</td></tr>
<tr><td>Naphthalinsäuren, Zinksalze</td><td></td><td>234-409-2</td><td>12001-85-3</td></tr>
<tr><td>Zinkdistearat</td><td>$C_{18}H_{36}O2.½Zn$</td><td>209-151-9</td><td>557-05-01</td></tr>
<tr><td>Triammoniumpentachlor-zinkat(3-)</td><td>$Cl_5Zn.3H_4N$</td><td>238-688-1</td><td>14639-98-6</td></tr>
<tr><td>Fritte, Chemikalien</td><td></td><td>266-047-6</td><td>65997-18-4</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC)</td><td>Anhang 1 listet Zink und einige seiner Verbindungen
<table>
<tr><th>Nummer</th><th>Name, ID Nummer</th><th>IUPAC Name</th></tr>
<tr><td>54</td><td>Propineb CAS No 12071-83-9 (monomer), 9016-72-2 (homopolymer)
CIPAC No: 177</td><td>Polymerisches Zink 1,2-Propylenbis(dithiocarbamat)</td></tr>
<tr><td>74</td><td>Ziram CAS No 137-30-4 CIPAC No 31</td><td>Zinkbis(dimethyldithio-carbamat)</td></tr>
<tr><td>115</td><td>Mancozeb CAS No 8018-01-7 (ehem. 8065-67-5)
CIPAC No 34</td><td>Mangan ethylenbis (dithiocarbamat) Polymer-komplex mit Zinksalz</td></tr>
<tr><td>115</td><td>Metiram CAS No 9006-42-2
CIPAC No 478</td><td>Zinkammoniat ethylenbis (dithiocarbamat) – poly [ethylenbis(thiuramdisulfid)]</td></tr>
<tr><td>319</td><td>Zinkphosphid
CAS No 1314-84-7
CIPAC No 69</td><td>Trizinkdiphosphid</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>EC Richtlinie 1107/2009</td><td>Nicht aufgeführt</td></tr>
<tr><td>Biozide (98/8/EC)</td><td>Anhang 1 listet Zink und einige seiner Verbindungen</td></tr>
<tr><td>PBT Substanzen</td><td>Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (European Union, 2011))</td></tr>
<tr><td>Stoffe mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)</td><td>Nein</td></tr>
<tr><td>POPs (Stockholm Konvention)</td><td>Nein</td></tr>
</table>

Endokrine Wirkung	Nicht belegt, basierend auf den verfügbaren Informationen

30.5 Existierende UQN Vorschläge für Zink

PNEC aquatic für gelöstes Zink in Süßwasser	7,8 µg.L^{-1}	European Union, 2010
AA-UQN-Rhein für Süßwasser	7,8 µg.L^{-1}	IKSR, 2009
AA-EQS für Süßwasser	10,9 µg.L^{-1}	UK Environment Agency, 2010
AA-EQS für Meerwasser	3 µg.L^{-1}	Bodar, 2007
AA-UQN-Rhein für Meerwasser	3 µg.L^{-1}	IKSR, 2009
MAC-EQS für Süßwasser	23,4 µg.L^{-1}	European Union, 2010
MAC-EQS für Süßwasser	33 µg.L^{-1}	UK Environment Agency, 2010
Zielwert für SPM (Oberflächenwasser)	400 mg.kg^{-1}	Anonymous, 2003
AA-UQN für SPM (Oberflächenwasser)	800 mg.kg^{-1}	OGewV, 2011

31 Literatur

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

Klimisch, H.J., Andreae, M. amd Tillmann, U. (1997). A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data. Regul Toxicol Pharmacol. 25(1):1-5.

Quellenangaben in den Zusammenfassungen der UQN-Ableitungen sind in den jeweiligen Datenblättern der Substanzen zu finden. Alle Datenblätter sind im Abschlussbericht (ca. 11 MB) enthalten, der über folgenden Link erhältlich ist:
http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24195
Die Datenblätter können jedoch auch einzeln abgerufen werden (s.u.).

Stoffname	CAS-Nr.	Titel mit Link zur Quelle und Download
2,4-D	94-75-7	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD 2,4 D ACID http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24235
Arsen	7440-38-2	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD ARSEN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24345
Bezafibrat	41859-67-0	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD BEZAFIBRATE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24265
Carbamazepin	298-46-4	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD CARBAMAZEPINE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24221
Carbendazim	10605-21-7	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD CARBENDAZIM http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24234
Chloressigsäure	79-11-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD CHLOROACETIC ACID http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24233
Chrom	7440-47-3	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD CHROMIUM http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24347
Dibutylzinn-Kation	14488-53-0	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD DIBUTYLTIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24260
Dimethoat	60-51-5	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD DIMETHODATE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24232
Dimoxystrobin	149961-52-4	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD DIMOXYSROBIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24231
Epichlorhydrin	106-89-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD EPICHLORHYDRIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24239
Erythromycin	114-07-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD ERYTHROMYCIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24269
Flufenacet	142459-58-3	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD FLUFENACET http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24355
Flurtamone	96525-23-4	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD FLURTAMONE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24238
Imidacloprid	138261-41-3	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD IMIDACLOPRID http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24228
Kupfer	7440-50-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD COPPER http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24356
Metoprolol	37350-58-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD METOPROLOL http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24268
Monobutylzinnkation	78763-54-9	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD MONOBUTYLTIN CATION http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24357
Monolinuron	1746-81-2	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD MONOLINURON http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24230

Stoffname	CAS-Nr.	Titel mit Link zur Quelle und Download
Nicosulfuron	111991-09-4	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD NICOSULFURON http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24229
Omethoat	1113-02-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD OMETHOATE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24227
Phosphorsäuretriphenylester	115-86-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD TRIPHENYLPHOSPHATE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24358
Phoxim	14816-18-3	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD PHOXIM http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24359
Roxythromycin	80214-83-1	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD ROXITHROMYCIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24360
Sulcotrion	99105-77-8	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD SULCOTRIONE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24222
Sulfamethoxazol	723-46-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD SULFAMETHOXAZOLE http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24270
Tetrabutylzinn	1461-25-2	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD TETRABUTYLTIN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24362
Triclosan	3380-34-5	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD TRICLOSAN http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24267
Uran	7440-61-1	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD URANIUM http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24363
Zink	7440-66-6	EQS DATASHEET: ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD ZINC http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=24266

32 Anhang - Vorschläge für Umweltqualitätsnormen, Datenblätter

Contents

Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Page
1	2,4-D	94-75-7	1
2	Arsen	7440-38-2	40
3	Bezafibrate	41859-67-0	90
4	Carbamazepin	298-46-4	112
5	Carbendazim	10605-21-7	149
6	Chloroacetic acid	79-11-8	189
7	Chromium	7440-47-3	215
8	Copper	7440-50-8	258
9	Dibutyltin	14488-53-0	334
10	Dimethoate	60-51-5	366
11	Dimoxystrobin	149961-52-4	398
12	Epichlorhydrin	106-89-8	423
13	Erythromycin	114-07-8	454
14	Flufenacet	142459-58-3	482
15	Flurtamone	96525-23-4	509
16	Imidacloprid	138261-41-3	533
17	Metoprolol	37350-58-6	565
18	Monobutyltin	78763-54-9	592
19	Monolinuron	1746-81-2	620
20	Nicosulfuron	111991-09-4	647
21	Omethoate	1113-02-6	673
22	Phosphorsäuretriphenylester	115-86-6	698
23	Phoxim	14816-18-3	728
24	Roxythromycin	80214-83-1	752
25	Sulcotrione	99105-77-8	775
26	Sulfamethoxazole	723-46-6	800
27	Tetrabutyltinn	1461-25-2	828
28	Triclosan	3380-34-5	852
29	Uranium	7440-61-1	894
30	Zinc	7440-66-6	942

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

2,4-D ACID

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk, Karsten Schlich
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

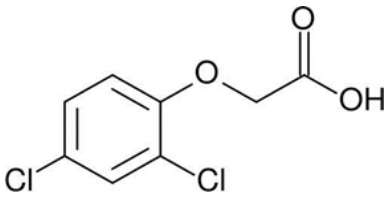
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard (QS) 12
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 13
5.1 Summary of uses and quantities 13
5.2 Summary of estimated environmental emissions 13
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 Environmental distribution 14
6.2 Abiotic and biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 16
7.2 Measured concentrations 16
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 17
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 17
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 30
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 30
8.4 Derivation of $QS_{Sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 31
8.5 Secondary poisoning 32
8.6 Human health 32
8.7 Mode of action 33
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 33
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 33
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 34

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, secpois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	2,4-D
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
IUPAC Name	2,4-D; (2,4-Dichlorphenoxy)essigsäure
Chemikalienklasse	Herbizid aus der Gruppe der synthetischen Auxine
CAS Nummer	94-75-7
EU Nummer	202-361-1
Summenformel	$C_8H_6Cl_2O_3$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	221,0

Verhalten in der Umwelt

2,4-D wird als Herbizid zur selektiven Bekämpfung von breitblättrigen Unkräutern eingesetzt. 2,4-D-Säure wird für Winter-und Sommergetreide, Gründüngungspflanzen, Grassamen, Brachland und an der Grenze zu Ackerland und Weiden (EC, 2001) verwendet. Die Hauptfreisetzung von 2,4-D als Herbizid ist in Böden zu erwarten. Ein Eintrag in Oberflächengewässer erfolgt durch das Aufbringen auf landwirtschaftliche Flächen oder im Run-off von diesen Flächen. Nach 100 Tagen waren 36 % des 2,4-D mineralisiert. In aeroben Böden zeigte sich eine Halbwertszeit (DT_{50}) zwischen 2 und 59 d bei 20 °C unter Laborbedingungen. In Feldstudien lag der DT_{50}-Werte zwischen 4,6 und 17,2 d (EC, 2001).

Aufgrund seines geringen Adsorptionspotentials (K_{oc} zwischen 5 - 212 L.kg^{-1}) kann es zu einer Auswaschung aus den Böden kommen, wenn die Substanz in Gebieten mit empfindlichen Böden und/oder Klimabedingungen angewendet wird (EC, 2001). Hierbei hat sich gezeigt, dass die Adsorption von 2,4-D in sauren Böden größer ist als in Böden mit neutralen oder alkalischen pH-Werten. Das geringe Adsorptionspotential deutet letztlich daraufhin, dass 2,4-D möglicherweise Oberflächengewässer und Grundwasser erreicht. Löst sich 2,4-D in Wasser, so adsorbiert es aufgrund seiner niedrigen K_{oc} wahrscheinlich nicht an Schwebstoffen und Sedimenten. Die DT_{50} für wässrige Photolyse unter Laborbedingungen bei 25 ºC liegt bei 13 d. In einem Wasser/Sediment-System wird 2,4-D in Wasser oder Sediment mit einer DT_{50} von 29 d abgebaut. Es ist somit keine Persistenz von 2,4-D in der Umwelt zu erwarten ist. Eine bedeutende Bioakkumulation von 2,4-D im Nahrungsnetz ist ebenso nicht zu erwarten, auch wenn der einzig vorhandene BCF-Wert nicht unter Standardbedingungen erstellt wurde. Dennoch deuten der niedrige K_{ow} im Bereich zwischen 0,18 und -1,01 bei pH-Werten zwischen 5 und 9 auf ein geringes Bioakkumulationspotential.

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.
Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,20 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen.
Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Myriophyllum spicatum* / 14 d, sediment-free	10	1,1 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 11 µg.L^{-1}	50	0,22 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Myriophyllum spicatum* / 14 d, sediment-free	10	0,20 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 2 µg.L^{-1}	100	0,02 µg.L^{-1}
$QS_{sediment}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-		Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

MAC-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen-/Oberflächengewässer

Daten zu der akuten Wirkung von 2,4-D zeigen, dass die niedrigste EC_{50} von 11 µg.L^{-1} in einem Versuch mit der Wasserpflanze Myriophyllum spicatum in einem sedimentfreien, axenischen System gefunden wurde. Der sensitivste Endpunkt war hierbei das Wurzelwachstum. Die EC_{50} ist der geometrische Mittelwert aus sechs Werten verschiedener Studien im Rahmen eines Ring-Tests. Der Wert von 11 µg.L^{-1} wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ genutzt. Zur Ableitung wurde ein Bewertungsfaktor von 10 gewählt, da die spezifische Wirkweise der Substanz bekannt ist und ein repräsentativer Datensatz an Arten von drei verschiedenen taxonomischen Gruppen (Fische, Daphnien und Algen), die drei trophische Ebenen abdecken, zur Verfügung stand. Dies führt zu einer MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 1,1 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ lagen mindestens ein L(E)C_{50} von drei trophischen Ebenen des Basisdatensatzes (Fisch, Invertebraten und Algen) und ein L(E)C_{50} für eine zusätzliche spezifische taxonomische Gruppe (Austern) vor. Darüber hinaus ist der spezifische Wirkmechanismus von 2,4-D bekannt und es ist ein Datensatz für die empfindlichste taxonomische Gruppe (*Myriophyllum spicatum*) vorhanden. Gemäß der TGD für UQN (EC, 2011) kann ein

Bewertungsfaktor von 50 auf den niedrigsten L(E)C_{50}-Wert zur Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewandt werden. Der L(E)C_{50} lag bei 0,22 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen-/Oberflächengewässer

Makrophyten stellen die sensitivste taxonomische Gruppe in Bezug auf die chronische Exposition gegenüber 2,4-D dar. Die Wurzellänge war der empfindlichste Endpunkt. Die niedrigsten NOEC von 2 µg.L^{-1} für die Wurzellänge von *Myriophyllum sibiricum* stammt aus einer chronischen Studie über 14 Tage. Dieser Wert wird durch die NOEC-Werte für die Wurzellänge von M. spicatum und M. aquaticum, die bei jeweils 4,7 µg.L^{-1} (Ratte und Ratte, 2011) und 7 µg.L^{-1} (Ebke et al., 2013) lagen, belegt.
Die 14 d NOEC von 2 µg.L^{-1} für die Wurzellänge von *Myriophyllum sibiricum* wurde für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ eingesetzt. Ein Bewertungsfaktor von 10 wurde gewählt, da langfristige Ergebnisse (NOEC) für Organismen von drei taxonomischen Gruppen (Fisch, Daphnien und Algen), die drei trophische Ebenen darstellen, zur Verfügung standen. Dies führt zu einer AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,2 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Langzeitstudien mit Salzwasserorganismen stand für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ nicht zur Verfügung. Es wurde daher für die Ableitung der Datensatz der Akutstudien genutzt. Die niedrigste L(E)C_{50} lag bei 0,22 µg.L^{-1}. Ein Bewertungsfaktor von 100 wurde für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet. Es ergibt sich hieraus eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,02 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{Sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

2,4-D hat nur ein geringes Potential an Schwebstoffe und/oder Sediment zu adsorbieren und hat nur ein geringes Akkumulationspotential. Aufgrund seiner geringen Persistenz und des geringen Bioakkumulationspotentials ergibt sich ein nur geringes Risiko für benthische Organismen. Es wurde keine Bewertung für Sedimentorganismen durchgeführt und somit kein $QS_{Sediment}$ abgeleitet.

Ableitung der Biota Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

In Anbetracht des niedrigen Bioakkumulationspotentials und der geringen Toxizität auf Säugetiere und Vögel wurde keine Bewertung für Biota durchgeführt. Es wurde keine $QS_{biota, sec\ pois}$ abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz gesteuert. Für 2,4-D wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

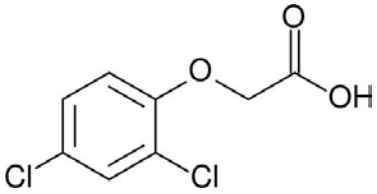
Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 2 – 59 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser/Sediment System) = 29 d <u>Bioakkumulation</u> BCF = 10 (Schwellenwert > 2000) Basierend auf dem log P_{ow} Wert (log P_{ow} of 0.18, -0.83, -1.01 jeweils bei pH 5, 7, 9) besitzt 2,4-D kein Akkumulationspotential (EC, 2001) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (SVHC) (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	O
Endokriner Disruptor	Potential für endokrine Aktivität in Fisch bei hohen Konzentrationen (nicht umweltrelevant). Derzeit ist nicht klar, ob 2,4-D einen endokrinen Disruptor darstellt.

Exisitierende Qualitätsstandards für 2,4-D

Trinkwasser-Standards für 2,4-D gibt es von der Bundesanstalt für Risikobewertung (BfR, 2013) und der Europäischen Union (EU-Richtlinie 98/83/EG; EU, 1998). Nach Angaben der BfR (2013) liegt der Trinkwasser Leitwert bei 175 µg.L^{-1} für 2,4-D, wobei der Trinkwasser Maßnahme Wert bei 10 µg.L^{-1} liegt. Nach der EU-Richtlinie 98/83/EG ergibt sich ein Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg.L^{-1}.

AA-EQS$_{freshwater, eco}$	0,2 µg.L^{-1}	Oekotoxzentrum, 2011
MAC-EQS$_{freshwater, eco}$	1,3 µg.L^{-1}	Oekotoxzentrum, 2011
AA-EQS$_{freshwater, eco}$	0,3 µg.L^{-1}	Crane et al., 2007
MAC-EQS$_{freshwater, eco}$	1,3 µg.L^{-1}	Crane et al., 2007
Drinking water limit, EU Directive	0,1 µg.L^{-1} (bevorzugter regulativer Standard)	Drinking water Directive 98/83/EC (EU, 1998)
LW_{TW} Trinkwasser Leitwert (guide value for drinking water)	175 µg.L^{-1}	BfR, 2013
MW_{TW} (UBA) Trinkwasser Maßnahmewert (action threshold for drinking water)	10 µg.L^{-1}	
ADI	50 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	BfR, 2013
AOEL	150 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1} AOEL systemisch	EC, 2001

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**2,4-D**
Chemical name (IUPAC)	(2,4-dichlorophenoxy) acetic acid
IUPAC name	Acetic acid, (2,4-dichlorophenoxy)
Chemical class	herbicide in the phenoxy or phenoxyacetic acid family
CAS number	94-75-7
EU number	202-361-1
Molecular formula	$C_8H_6Cl_2O_3$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	221.0

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Detailed evaluation of 2,4-D was performed under Council Directive 91/414/EEC. A risk assessment was prepared and a review report for the active substance 2,4-D was published by the European Commission in 2001 (EC, 2001).
From the US EPA human health and ecological risk findings and conclusions for the herbicide 2,4-dichlorophenoxyactic acid (2,4-D) are available (US EPA, 2004b). A proposal for an environmental quality standard for 2,4-D acid was published 2011 (Oekotoxzentrum, 2011).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Included in Annex I
Pesticides(91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils the T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)): <u>Persistence</u> DT_{50} (Soil) = 2 – 59 d (P threshold > 120 d) DT_{50} (Water/sediment system) = 29 d <u>Bioaccumulation</u> BCF = 10 (threshold > 2000) Based on the low log P_{ow} values (log P_{ow} of 0.18, -0.83, -1.01 at pH of 5, 7, 9, respectively) 2,4-D has no potential to accumulate (EC, 2001) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2) Toxicity criteria is met as follows: Long-term results (NOEC/EC_{10}) < 10 µg.L^{-1} for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	O
Endocrine disruptor	Potential for endocrine activity in fish at high, not

	environmentally relevant, concentrations. It is currently unclear whether 2,4-D is an endocrine disruptor.

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ for freshwater is selected as the "critical QS" for derivation of an Environmental Quality Standard.

In the products 2,4-D can be present as acid or as aminio- or sodium/potassium salt.

This document includes an assessment of potential risks to aquatic organisms resulting from the use of 2,4-D acid and its associated chemical forms including
2,4-D dimethylamine salt (2,4-D DMA, CAS 2008-39-1),
2,4-D-diethanolamine salt (2,4-D DEA. CAS 5742-19-8),
2,4-D sodium salt (2,4-Na, CAS 2702-72-9).

Acute and long-term toxicity results are available from three species across three trophic levels (fish, crustacean and aquatic plants including algae and macrophytes). The macrophyte *Myriophyllum sp*. was determined to be the most sensitive organism species.
The $QS_{freshwater, eco}$ were calculated from the lowest available long-term results (NOECs). It was possible to demonstrate with high probability that the most sensitive species had been examined and further long-term results (e.g. EC_{10} or NOECs) from a different taxonomic group would not be lower than the data already available.

The low potential to sorb to suspended matter and/or sediment as well as the low persistence and bioaccumulation potential indicate a low risk for benthic and sediment-dwelling organisms. Thus, no assessment for sediment was performed and QS for sediment was not derived.
Biota assessments have not been performed since no risks are expected through bioaccumulation or biomagnification.

No assessment for human health via consumption of fishery products is required.

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.2**	**Critical QS is $QS_{water, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.02**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**1.1**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.22**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.2	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.02	
Benthic community (freshwater)	-	Not required	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	-	Not required	
Predators (secondary poisoning)	-	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	-	Not required	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	175	

Short-term and long-term values (EC_{50} and NOEC) for aquatic plants including algae and macrophytes, invertebrates, and fish are available. The short- and long-term results for macrophytes revealed the most critical values, thus the macrophyta was considered the most sensitive species group. This data was applied for the $QS_{freshwater}$ derivation.

No Quality Standard has been derived for the sediment compartment because exposure of sediment is considered negligible. The organic carbon adsorption coefficient (K_{oc}) of 2,4-D is below the trigger value for sediment assessment of <500– 1000 L·kg^{-1}, thus the substance is not likely to be sorbed to sediment. Since a of log K_{oc} or log K_{ow} ≥ 3 is used as a trigger value for sediment effects assessment, a derivation of sediment QS values is not required.

An assessment for biota is not required, as a risk of secondary poisoning is neither expected for predators upon consumption of contaminated pray nor for humans from consumption of fishery products. As stated in the WHO Environmental Health Criteria (1984), there is no evidence that bioconcentration of 2,4-D occurs via the food chain. This has been demonstrated by large-scale monitoring for 2,4-D residues in soils, foods, feedstuffs, wildlife, and human beings, as well as from examinations of many routes of metabolism and degradation occurring in ecosystems (WHO, 1984).

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

2,4-D is used as post-emergence herbicide for selective control of broadleaf weeds. 2,4-D acid is used in winter and spring cereals, green manure crops, grass-seeds, fallow land, borders of arable land and pastures (EC, 2001).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

The intended use of 2,4-D foresees the application of the substance by spraying.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

As summarised in HSDB (2013), the Henry's Law constant indicates that 2,4-D can be expected to volatilize from water surfaces (Lyman et al., 1990). However, from the pKa of 2.73 (Tomlin, 1997), it can be concluded that this compound will primarily occur in the environment in the anion form. Since anions are not expected to volatilise volatilisation from moist soil and water surfaces is not considered to be an important fate process. 2,4-D is not expected to volatilise from dry soil surfaces due to its vapour pressure of 1.1×10^{-5} Pa (8.3×10^{-8} mm Hg) at 20 °C (Tomlin, 1997).

The main release of 2,4-D is expected to be into the soil as it is mainly used as a herbicide; subsequent entry into surface waters can be expected due to spray-drift and run-off. 2,4-D is stable to photodegradation on soil. Mineralisation of 2,4-D in soil was 36 % after 100 days. In aerobic soil biodegradation studies in the laboratory the dissipation half-life DT_{50} values ranged between 2 and 59 d (20 °C), DT_{50} values between 4.6 and 17.2 were found in field studies (EC, 2001).
Due to its low adsorption potential (K_{oc} 5-212 $L.kg^{-1}$) there is a potential for leaching into the groundwater, when the active substance is applied in regions with vulnerable soil and/or climatic conditions (EC, 2001). It has been reported that the adsorption of 2,4-D is greater in acidic soils than at neutral or alkaline pH values.

The above information indicates that 2,4-D potentially reaches the aquatic compartment. If released into water, 2,4-D is not likely to adsorb to suspended solids and sediment due to its low K_{oc} range. 2,4-D is not hydrolysed. The aqueous photolysis (DT_{50}) was reported to be 13 d at 25 °C under laboratory conditions. In a water /sediment system 2,4-D dissipated from the whole system with a DT_{50} of 29 d. Thus no persistence of 2,4-D in the environment is expected.

A significant bioaccumulation of 2,4-D in the food web is not expected. Though the only BCF value available was not obtained under standard conditions, the low octanol-water partition coefficient ranging between log K_{ow} 0.18 and -1.01 at pH values between 5 and 9 support a low bioaccumulation potential.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	311000 ± 4000 $\mu g.L^{-1}$, pH 1 buffered at 25°C 20031000 ± 1149000 $\mu g.L^{-1}$, pH 5 buffered: at 25°C 29934000 ± 2957000 $\mu g.L^{-1}$, pH 5 unbuffered 23180000 ± 590000 $\mu g.L^{-1}$, pH 7 buffered at 25°C 44558000 ± 674000 $\mu g.L^{-1}$, pH 7 unbuffered 34196000 ±1031000 $\mu g.L^{-1}$, pH 9 buffered at 25°C 41314000 ± 335000 $\mu g.L^{-1}$, pH 9 unbuffered	EC, 2001 Appendix I
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	$1.9x10^{-5}$ at 25°C $1.1x9x10^{-5}$ at 20°C	EC, 2001 Appendix I Tomlin, 1997
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	$1.3x10^{-5}$ at 25°C	EC, 2001 Appendix I
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient K_{oc} ($L.kg^{-1}$)	K_{oc} 5-212 $L.kg^{-1}$ (mean 56) Wide range of soils differing in texture, pH and clay content. At low pH values (e.g. 4-6), the adsorption of 2,4-D is greater than at neutral or alkaline pH.	EC, 2001 Appendix II
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	Equation for organic acids: log K_{oc} = 0.60 log K_{ow} +0.32 = -0.178 using LogK_{ow} at pH 7. 5.6 (calculated using mean K_{oc} 56)	Calculated according to EC, 2011

Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	pH 1: 2.70 at 25°C pH 5: 0.18 at 25°C pH 7: - 0.83 at 25°C pH 9: -1.01 at 25°C	EC, 2001 Appendix II
BCF (measured)	BCF = 10 (3-day fish & algae test)	EC, 2001 Appendix II

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	2,4-D is not hydrolysed at 24.9 ± 0.1°C and pH values 5, 7 and 9.	EC, 2001 Appendix II
Photolysis	DT_{50} (aqueous) 13 d at 24.8 ± 0.7 °C 2,4-D is stable to soil photodegradation.	EC, 2001 Appendix II
Biodegradation	No data provided for ready biodegradability Water/sediment system: DT_{50} 29 d (This value can be used either for water or for sediment.) Accumulation in water and/or sediment is not expected. Soil: DT_{50lab} (20 °C, aerobic): 2 - 59 d, (Average: 13.67 d) DT_{90lab} (20 °C, aerobic): 67.7 d Field study: DT_{50f} from soil dissipation studies 4.6 - 17.2 d (Sweden) (Average: 9.9 d)	EC, 2001 Appendix II

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		-
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		-

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

Besides from the open literature data was extracted from the List of Endpoints included the European Commission “Review report for the active substance 2,4-D. Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 2 October 2001 in view of the inclusion of 2,4-D in Annex I of Directive 91/414/EEC. 7599/VI/97-final. 1 October 2001” (EC, 2001).
Study results with the respective validity classifications (e.g. Klimisch codes) were also retrieved from the EQS proposal for an environmental quality standard for 2,4-D acid (Oekotoxzentrum, 2011) and the science report of the UK Environmental Agency (Crane et al., 2007). The US EPA human health and ecological risk findings and conclusions for the herbicide 2,4-dichlorophenoxyactic acid (2,4-D) were also available classifying the studies as „Core“ or „Supplementary“ (US EPA, 2005).

The assessments and the associated data have already undergone thorough peer review by the respective authors and are considered as valid. Generally, results from studies considered as valid (Klimisch codes 1 and 2 or equivalent classification schemes) were used. However, if no valid results were available, data classified as “additional information” (Klimisch code 4 or Supplementary) were also presented.

This document includes an assessment of potential risks to aquatic organisms resulting from the use of 2,4-D acid and its associated chemical forms including:

2,4-D dimethylamine salt	(2,4-DMA)	CAS 2008-39-1
2,4-D diethanolamine salt	(2,4-DEA)	CAS 5742-19-8
2,4-D sodium salt	(2,4-Na)	CAS 2702-72-9
2,4-D isopropylamine	(2,4-IPA)	CAS 5742-17-6

If released into water 2,4-D acid and the alkali or amine salts will immediate dissociate to form the 2,4-D carboxylate anion. The physicochemical properties of the esters (other technical forms, not assessed in this report) differ from those of the acid form, but they are converted into the 2,4-D anion. Therefore, the 2,4-D anion is the most widespread form of 2,4-D in natural waters (Crane et al., 2007).
The concentrations of the 2,4-D salts are expressed in terms of 2,4-D equivalents. It is assumed that published values are similarly expressed because this was stated in almost all reports.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute and long-term toxicity results are available for several species across three trophic levels (fish, crustaceans including amphipods and aquatic plants including algae and macrophytes, amphipods). The aquatic plant *Myriophyllum* was determined to be the most sensitive organism towards 2,4-D acid with root length as the most sensitive parameter for both, short- and long-term exposure. For the 2,4-D salts only data for *Lemna* were available.
However, whereas the floating macrophyte *Lemna* is less sensitive towards 2,4-D acid than *Myriophyllum, Lemna* is of higher sensitivity towards 2,4-D acid than the algal species. The effect data for 2,4-D acid and the 2,4-D salts are comparable.

In summary, the lowest effect data were obtained in short-term and long-term tests with the acid form of 2,4-D. Therefore, the presented derivation of the environmental quality standards (EQS) using the assessment factor-method was done with the lowest values from the tests with 2,4-D acid, and the EQS values are considered to cover the effects posed by the salt forms of 2,4-D.

The following table shows the taxonomic groups for which data for the assessed substances were available.

Exposure	Substance form	Taxonomic group with data
Short-term freshwater	2,4-D acid	algae, macrophytes, crustaceans, amphipod, insects, fish
	2,4-DMA	algae, fish, macrophytes
	2,4-DEA	algae, fish, macrophytes
	2,4-D Na	fish
	2,4-IPA	algae, fish
Short-term salt water	2,4-D acid	algae, mollusca, crustaceans, fish
	2,4-DMA	algae, fish, crustaceans, mollusca
	2,4-DEA	mollusca, crustaceans, fish
	2,4-D Na	fish
	2,4-IPA	fish, mollusca, crustaceans
Long-term freshwater	2,4-D acid	algae, macrophytes, crustaceans, insect, fish
	2,4-DMA	algae, macrophytes, crustaceans, fish
	2,4-DEA	algae, macrophytes, crustaceans, fish
	2,4-D Na	-
	2,4-IPA	algae
Long-term salt water	2,4-D acid	-
	2,4-DMA	algae
	2,4-DEA	algae
	2,4-D Na	-
	2,4-IPA	-

The lowest long-term test result for the most sensitive species is the 14-day NOEC of 2 µg.L^{-1} for *Myriophyllum spicatum* cultured in an axenic sucrose containing system with inert sediment surrogate. This value was used to derive the AA-$QS_{freshwater, eco}$. This effect value is supported by the NOEC values obtained for the root length of *M. spicatum* and *M. aquaticum* namely 4.7 µg.L^{-1} (sediment-free system, Ratte and Ratte, 2011) and 7 µg.L^{-1} (sediment system, Ebke et al., 2013), respectively.

Regarding the acute effect data the lowest EC_{50} of 11 µg.L^{-1} was obtained for the root length of the aquatic plant *Myriophyllum spicatum* exposed to 2,4-D acid in a sediment-free, axenic system. This EC_{50} represents a geometric mean of six values from different studies obtained in a ring-test. The value of 11 µg.L^{-1} was used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation.

For macrophytes, the most sensitive taxonomic group, studies in saltwater are not available. For aquatic plants, one short-term effect value is available for a marine diatom which showed sensitivity comparable to that of the fresh water diatom and the fresh water cyanobacteria. Data regarding effects on salt water invertebrates (shrimp and oyster) and a saltwater fish species show that the sensitivity of these species is comparable to the sensitivity of the respective freshwater organisms.

In studies with rats 2,4-D turned out to alter levels of metabolism and sex hormones. Therefore, the substance is suspected of being an endocrine-disrupting chemical. However, it is currently unclear whether 2,4-D is to be classified an endocrine disruptor. (Crane et al., 2007)

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	**2,4-D acid**	
		Myriophyllum spicatum / 14 d, axenic system with sucrose Root length EC_{50} : 11 (geometric mean of 6 values)	Ratte and Ratte, 2011
		Myriophyllum sibiricum / 14 d, axenic system with sucrose and artifical rooting substrate Root length EC_{50} : 13.1	Roshon, 1997; Roshon et al., 1999
		Myriophyllum aquaticum / 7 d, with sediment. 28 days adapted to submerged state: Root length EC_{50} : 46.9	Ebke et al., 2013
		Myriophyllum aquaticum / 14 d, axenic system with sucrose and artifical rooting substrate Root length EC_{50} : 50	Turgut and Fomin, 2002
		Myriophyllum aquaticum / 7 d, with sediment. 7 days adapted to submerged state: Root length EC_{50} : 158	Ebke et al., 2013
		Myriophyllum aquaticum / 14 d, with sediment Yield Fresh weight EC_{50} : 1949	Dören, 2011
		Ranunculus aquatilis / 28 d, sediment-free Root length EC_{50} : 92	Belgers et al., 2007
		Ranunculus circinatus / 28 d, sediment-free Root length EC_{50} : 100	Belgers et al., 2007
		Elodea nuttallii / 28 d, sediment-free Root length EC_{50} : 574 Biomass and relative growth: > 3000	Belgers et al., 2007

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		Potamogeton crispus / 28 d, sediment-free Root length EC_{50} : 290	Belgers et al., 2007
		Ranunculus peltatus / 28 d, sediment-free Shoot length EC_{50}: 140	Belgers et al., 2007
		Potamogeton lucens / 28 d, sediment-free Root length EC_{50} : 181	Belgers et al., 2007
		Mentha aquatica / 14 d, with sediment Shoot length EC_{50} : 668 Root length EC_{50}: 1.299	Dören, 2011
		Vallisneria spiralis / 14 d, with sediment Root length EC_{50}: 3971	Dören, 2011
		Lemna gibba / 14 d EC_{50} : 580	EC, 2001
		Lemna gibba / 14 d EC_{50} : 695	Hughes et al., 1997
		Lemna gibba / 14 d EC_{50} fronds number : 28350	Dören, 2011
		Navicula pelliculosa / 5 d EC_{50} : > 2130	Hughes et al., 1994a
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h EC_{50} : 24 200	EC, 2001; Hughes, 1989c
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Lemna gibba / 14 d EC_{50} : 480	Hughes, 1989a

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		Navicula pelliculosa / 5 d EC_{50} : 3880	Hughes, 1990a
		Pseudokirchneriella subcapitata EC_{50} : 42 500	Hughes, 1989b
		2,4-DEA (as acid equivalent)	
		Lemna gibba / 14 d EC_{50} : 299	Thompson et al., 1993b
		Pseudokirchneriella subcapitata / 5 d EC_{50} : 7480	Thompson et al., 1993a
		Navicula pelliculosa / 5 d EC_{50} : > 66 000	Thompson et al., 1993c
		2,4-IPA (as acid equivalent)	
		Pseudokirchneriella subcapitata / 5 d EC_{50} : 34 300	Hughes, 1990b
	Marine	**2,4-D acid**	
		Skeletonema costatum / 5 d EC_{50} : 2020	Hughes et al., 1994b
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Skeletonema costatum / 5 d E_BC_{50} : 96 200	Hughes, 1990d
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	**2,4-D acid**	
		Gammarus fasciatus / 48 h LC_{50} : 3200	Sanders, 1970
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 25 000	Alexander et al., 1983a
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 100 000	EC, 2001

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		Culex pipiens fatigans / 48 h LC_{50} : 302 000	Farah et al., 2004
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 3320	Sanders, 1970
		Cypridopsis vidua / 48 h EC_{50} : 6640	Sanders, 1970
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 153 000	Alexander et al., 1983b
		2,4-DEA (as acid equivalent)	
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : > 68 000	Graves et al., 1991a
		2,4-IPA (as acid equivalent)	
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 461 000	Alexander et al., 1983c
	Marine	**2,4-D acid**	
		Crassostrea virginica / 96 h / shell deposition EC_{50}: 57 000	Ward et al., 1993
		Ampelisca araucana / 48 h / survival LC_{50}: 91 200	Soto et al., 2000
		Penaeus duorarum / 96 h LC_{50}: 467 000	Vaishnav et al., 1990a
		2,4-DEA (as acid equivalent)	
		Crassostrea virginica / 96 h / shell deposition EC_{50}: > 76 200	Graves et al., 1991b
		Penaeus duorarum / 96 h LC_{50}: >67 700	Graves et al., 1991c

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Crassostrea virginica / 96 h / shell deposition EC_{50}: 84 700	Ward, 1991a
		Americamysis bahia / 96 h EC_{50}: 152 700	Alexander et al. 1983b
		Palaemonetes pugio / 96 h LC_{50}: 104 500	Vilkas, 1977
		2,4-IPA (as acid equivalent)	
		Crassostrea virginica / 96 h / shell deposition EC_{50}: 49 600	Dionne, 1990
		Penaeus duorarum / 96 h LC_{50}: 478 000	Sousa, 1990a
	Sediment	Not required, due to low toxicity to *Daphnia magna* and low adsorption potential to sediment	EC, 2001
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	**2,4-D acid**	
		Heteropneustes fossilis / 96 h LC_{50}: 81 000	Farah et al., 2004
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 110 000	US EPA OPP Ecotoxicity Pesticide Database
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 358 000	Alexander et al., 1983a
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50} : 100 000	EC, 2001
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50} : 320 000	Alexander et al., 1983a
		Lepomis machrochirus / 96 h	Alexander et al.,

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		LC_{50} : 263 000	1983a
		Claria batrachus / 96 h LC_{50} : 122 000	Farah et al., 2004
		Channa punctatus / 96 h LC_{50} : 107 000	Farah et al., 2004
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 139 700	Alexander et al., 1985b
		Lepomis machrochirus / 96 h LC_{50} : 207 500	Alexander et al., 1985b
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50} : 264 000	Graves et al., 1991d
		2,4-DEA (as acid equivalent)	
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50} : 234 000	Graves et al., 1991g
		Lepomis machrochirus / 96 h LC_{50} : > 82 300	Graves et al., 1991d
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : > 81 600	Graves et al., 1991e
		2,4-Na (as acid equivalent)	
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : > 91 000	McCann et al., 1973
		2,4-IPA (as acid equivalent)	
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 2224	MRID No. 01338869, 1983, cited in US EPA, 2004b

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		Lepomis machrochirus / 96 h LC_{50} : 1343	MRID No. 01338869, 1983, cited in US EPA, 2004b
		2,4-D acid	
		Cyprinodon variegatus / 96 h LC_{50} : > 131 000	US EPA OPP Ecotoxicity Pesticide Database
		Menidia beryllina / 96 h LC_{50} : 57 200	US EPA OPP Ecotoxicity Pesticide Database
		Menidia beryllina / 96 h LC_{50} : 175 000	Vaishnav et al., 1990b
		2,4-DEA (as acid equivalent)	
	Marine	*Menidia beryllina* / 96 h LC_{50} : > 80 240	Graves et al., 1991f
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Cypronodon variegatus / 96 h LC_{50} : 465 000	Vilkas, 1978
		2,4-IPA (as acid equivalent)	
		Menidia beryllina / 96 h LC_{50} : 187 000	Sousa, 1990b
		2,4-NA (as acid equivalent)	
		Albumus albumus / 48 h LC_{50} : 12 900	Biró, 1979
	Sediment	Not required, due to low toxicity to *Daphnia magna* and low adsorption potential to sediment	EC, 2001
Other taxonomic groups		No data	

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	**2,4-D acid**	
		Myriophyllum sibiricum, 14 d, axenic system with sucrose and artifical rooting substrate Root length NOEC : 2 Root length EC_{25} : 5.1	Roshon, 1997; Roshon et al., 1999
		Myriophyllum sibiricum / 60 d, outdoor enclosures with sediment, 100 and 10 µg.L^{-1} NOEC fresh weight: 10	Forsyth et al., 1997
		Myriophyllum aquaticum, 7 d with sediment. 28 days adapted to submerged state: Root length EC_{10} : 9.2 Root length NOEC : 7	Ebke et al., 2013
		Myriophyllum aquaticum, 7 d with sediment. 7 days adapted to submerged state: Root length EC_{10}: 303 Root length NOEC: 31.3	Ebke et al., 2013
		Myriophyllum aquaticum, 14 d with sediment. 3 days adapted to submerged state: Yield fresh weight EC_{10}: 347	Dören, 2011
		Myriophyllum spicatum, 14 d axenic system with sucrose Root length EC_{20}: 6 Root length NOEC: 4.7 (geometric mean of 6 values)	Ratte and Ratte, 2011
		Mentha aquatica, 14 d, with sediment EC_{10} yield shoot length: 103.9 EC_{10} root length : 64.8	Dören, 2011

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
		Lemna gibba / 14 d NOEC : 270	EC, 2001
		Lemna gibba / 14 d NOEC : 58	Hughes et al. 1997
		Potamogeton pectinatus / 60 d, outdoor enclosures with sediment, 100 and 10 µg.L^{-1} NOEC fresh weight : 10	Forsyth et al., 1997
		Chlorella vulgaris / 5 d NOE_rC : 201	Saygideger, and Okkay, 2008
		Spirulina pratensis / 5 d NOE_rC : 201	Saygideger and Okkay, 2008
		Scenedesmus quadricauda / no further information. NOE_rC : 2000	Wong, 2000
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Lemna gibba / 14 d NOEC : 230	Hughes, 1989a
		Navicula pelliculosa / 5 d NOE_BC : 1410	Hughes, 1990a
		Myriophyllum sibiricum / 60 d, outdoor enclosures with sediment, 100 and 10 µg.L^{-1} (nominal) LOEC leaf distortion: 8300	Forsyth et al., 1997
		Potamogeton pectinatus / 60 d, outdoor enclosures with sediment, 100 and 10 µg.L^{-1} (nominal) LOEC leaf distortions: 8300	Forsyth et al., 1997
		2,4-DEA (as acid equivalent)	
		Lemna gibba / 14 d NOEC : 48	Thompson and Swiger, 1993b

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
		Pseudokirneriella subcapitata / 3 d NOEC: 340	Thompson and Swiger, 1993c
		Navicula pelliculosa / 5 d NOEC : 66 000	Thompson and Swiger, 1993c
		2,4-IPA (as acid equivalent)	
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h NOEC : 10 980	Hughes et al. 1995
	Marine	**2,4-D acid** (as acid equivalent)	
		No data	
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Skeletonema costatum / 5 d NOEC : 79 900	Hughes, 1989b
		2,4-DEA (as acid equivalent)	
		Skeletonema costatum / 5 d NOEC : 64 600	Thompson and Swigert, 1993d
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	**2,4-D acid**	
		Daphnia magna / 21 d NOEC : 46 200	EC, 2001, Annex III
		Daphnia magna / 21 d NOEC : 79 000	Ward and Boeri, 1991b
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Daphnia magna / 21 d / survival NOEC : <75 700	Ward, 1991b
		2,4-DEA (as acid equivalent)	
		Daphnia magna / 21 d / survival and reproduction NOEC : 16 500	Holmes and Peters, 1991
	Marine	No data	

CHRONIC EFFECTS			Master reference
	Sediment	Not required, due to low toxicity to *Daphnia magna* and low adsorption potential to sediment	EC, 2001, Annex II
		Chironomus riparius / 32 d / 4th instar larvae (0.1, 1, 10 µg 2,4-D/L) Sex ratio NOEC: 1 Survival NOEC: ≥ 10	Park et al., 2010
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	**2,4-D acid**	
		Oryzias latipes / *28* d NOEC survival, growth : 27 200	Holcombe et al., 1995
		Pimephales promelas / Fish Short-term Reproduction Assay (FSTRA) NOEC reproduction : 34 000	Coady et al., 2013
		Oncorhynchus mykiss / 30 d NOEC larval growth : 54 000	Fairchild et al. ,2009
		Pimephales promelas / ELS 32 d NOEC larval survival : 63 400	EC, 2001; Mayes et al., 1990
		2,4-DEA (as acid equivalent)	US EPA, 2004a
		Pimephales promelas / ELS 32 d NOEC larval survival : 19 800	Graves et al., 1991g
		2,4-DMA (as acid equivalent)	
		Pimephales promelas / ELS 31 d NOEC length : 14 200	Dill et al., 1990
	Marine	No data	
	Sediment	Not required, due to low toxicity to *Daphnia magna* and low adsorption potential to sediment	EC, 2001, Annex II

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Regarding the acute effect data the lowest EC_{50} of 11 µg.L^{-1} was obtained for the root length of the aquatic plant *Myriophyllum spicatum* exposed to 2,4-D acid in a sediment-free, axenic system. This EC_{50} represents a geometric mean of six values from different studies obtained in a ring-test.
Data from studies with other *Myriophyllum* species showed comparable results with root length as the most sensitive parameter: EC_{50} = 13.1 – 50 µg.L^{-1} for *M. sibiricum* in an axenic system, EC_{50} = 46.9 µg.L^{-1} for *M. aquaticum* cultured with sediment and adapted to submerse conditions for 14 days.
The value of 11 µg.L^{-1} was used for the derivation of MAC-QS applying an assessment factor of 10. This assessment factor has been chosen, as the mode of toxic action of the substance is known and representative species of taxonomic groups (fish, daphnids and algae) representing three trophic levels are available.
The quality standard derivation results in a MAC-QS$_{freshwater, eco}$ value of 1.1 µg.L^{-1}.

Marine environment

For the derivation of MAC-QS$_{saltwater, eco}$ at least one short-term L(E)C_{50} for three trophic levels of the base set (fish, crustaceans and algae) and one short-term L(E)C_{50} for an additional specific saltwater taxonomic group (oyster) is available. Furthermore, the mode of toxic action of the substance is known and representative species for the most sensitive taxonomic group (*Myriophyllum*) are included in the data set. Therefore, an assessment factor of 50 can be applied to the lowest EC_{50} value resulting in a MAC-QS$_{saltwater, eco}$ of 0.22 µg.L^{-1}.
As long-term studies with salt water organisms were not available, the assessment factor 100 was applied for AA-QS$_{saltwater, eco}$ resulting in an EQS of 0.02 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Macrophytes were the most sensitive taxonomic group regarding the exposure towards 2,4-D acid. Out of the measured parameters root length was the most sensitive growth endpoint. The lowest long-term test result was the 14 d NOEC of 2 µg.L^{-1} for the root length of *Myriophyllum sibiricum*. This effect value is supported by the NOEC values for the root length of *M. spicatum* and *M. aquaticum* which is 4.7 µg.L^{-1} (Ratte and Ratte, 2011) and 7 µg.L^{-1} (Ebke et al., 2013), respectively.
The 14 d NOEC of 2 µg.L^{-1} for the root length of *Myriophyllum sibiricum* was used for the derivation of AA-QS. The assessment factor 10 was applied as long-term results (NOECs) were available for the three taxonomic groups fish, daphnids and algae representing three trophic levels. This leads to an AA-QS$_{freshwater, eco}$ of 0.2 µg.L^{-1}.

Marine environment

No long-term results for saltwater taxonomic groups were available, thus an assessment factor 10-times higher than the factor used for deriving the freshwater AA-QS (100) was applied for AA-QS$_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.02 µg.L^{-1}.

Tentative QS_{water}	Relevant study for the derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Myriophyllum spicatum* / 14 d, sediment-free	10	1.1 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 11 µg.L^{-1}	50	0.22 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Myriophyllum spicatum* / 14 d, sediment-free	10	0.2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 2 µg.L^{-1}	100	0.02 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, fw.}$	-	-	Not required
AA-$QS_{sediment, sw}$	-	-	Not required

Endocrine-disrupting effects

The UK Environmental Agency (Crane et al., 2007) summarised the findings concerning the endocrine disrupting potential of 2,4-D as follows:

"The list of purported endocrine disruptors compiled by the Institute of Environmental Health (IEH 2005) lists 2,4-D as having evidence of potential endocrine-disrupting effects.

The Japanese National Institute of Health Science (NIHS 1999) lists 2,4-D as a suspected endocrine disrupter since, it had been shown to alter levels of metabolism and sex hormones in studies with rats, (Liu 1996).

The information given in a report by BKH Consulting Engineers (BKH, 2000) reports inhibition of shell growth in the eastern oyster (Crassostrea virginica) and delayed spawning of female bluegill sunfish (Lepomis macrochirus) at exposure concentrations of 2,000 and 5,000 µg L^{-1}, respectively, although it is unclear whether these effects are mediated via endocrine disruption.

Referring to this information it is currently unclear whether 2,4-D is an endocrine disruptor."

In 2012 the Institute of Environmental Health (Bevan et al, 2012) concluded that there is limited, inconclusive evidence of thyroid and androgen interaction of 2,4-D, but potency is not adequately characterised.

2,4-D is likely to be thyroid-inactive in the Amphibian Metamorphosis Assay (AMA). The $NOEC_{reproduction}$ of 34 000 µg.L^{-1} in the Fish Short-term Reproduction Assay (FSTRA) (Coady et al., 2013) was found at high concentrations which are not considered environmentally relevant.

8.4 Derivation of $QS_{Sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The low potential to sorb to suspended matter and/or sediment as well as the low persistence and bioaccumulation potential indicate a low risk for benthic and sediment-dwelling organisms. Thus, no assessment for sediment was performed and a QS for sediment was not derived.

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rat LD_{50} oral: 425 000 -764 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EC, 2001
	Lowest relevant oral NOAEL / NOEL: 15 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EC, 2001
Avian oral toxicity	Acute toxicity to birds, oral / mortality LD_{50}: > 500 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$ Reproductive toxicity to birds: NOEC : 1000 ppm	EC, 2001

Considering the low bioaccumulation potential and the low intrinsic toxicity to mammals and birds, the assessment for biota was not performed. No $QS_{biota, sec pois}$ was derived.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	Not required	-	-

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Not required	-
CMR	No CMR properties	-

The substance is not carcinogenic, germ cell mutagenic, or toxic for reproduction. There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure. Due to the low bioaccumulation potential and the low intrinsic toxicity to mammals the assessment for human health was not performed in this project, since the requirements were laid down in the Guidance Document (EC, 2011) were not fulfilled. No $QS_{biota, hh food}$ was derived.

The current “Trinkwasser-Leitwert (LW_{TW} des BfR)” (C) which has been derived by The Federal Institute for Risk Assessment (BfR 2012) is 175 µg.L^{-1}.

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for the derivation of $QS_{biota, hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$	
	-	-	**Human health**	Not required

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)		
Drinking water limit, EU Directive	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EU, 1998
LW_{TW} Trinkwasser Leitwert (guide value for drinking water)	175 µg.L^{-1}	BfR, 2013
MW_{TW} (UBA) Trinkwasser Maßnahmewert (action threshold for drinking water)	10.0 µg.L^{-1}	
ADI	50 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	BfR, 2013
AOEL	150 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}, AOEL systemic	EC, 2001

8.7 Mode of action

2,4-D mimics natural auxin (indole acetic acid) in its auxin-type mode of action. At herbicidal concentrations, growth but not cell division is disrupted and becomes uncontrolled. The plants are killed as a result (HSDB).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSs DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSs DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Alexander, H., Mayes, M. and Gersich, F. (1983a). The acute toxicity of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid to representative aquatic organisms: Project study ID: ES-DR-0002-2297-4. Unpublished study prepared by Dow Chemical U.S.A., 26 p. Cited in US EPA (2005).

Alexander, H., Mayes, M. and Gersich, F. (1983b). The acute toxicity of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid dimethylamine salt to representative aquatic organisms: Project study ID: ES-DR-0008-3556-2. US EPA No. 41158311. Unpublished study prepared by Dow Chemical U.S.A. 24 p. Cited in US EPA (2005).

Alexander, H., Mayes, M., Gersich, F. (1983c). The acute toxicity of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid isopropylamine salt to representative aquatic organisms: ES-626. (Unpublished study received Jan 18, 1984 under 464-596; submitted by Dow Chemical U.S.A., Midland, MI; CDL:252291-D). Cited in US EPA (2005).

Belgers, J.D.M., van Lieverloo R. J., van der Pas L.J.T., and van den Brink P.J. (2007). Effects of the herbicide 2,4-D on the growth of nine aquatic macrophytes. Aquatic Botany 86 (3), 260-268.

Bevan, R., Harrison, P., Youngs, L., Whelan, M., Goslan, E., Macadam, J., Holmes, P. and Persich, T. (2012). Institute of Environmental Health. A review of latest endocrine disrupting chemicals research implications for drinking water. Final Report DWI:70/2/266, March 2012. Institute of Environment and Health, Cranfield University, Bedfordshire, MK43 OAL UK (www.cranfield.ac.uk/health/ieh).

Biró, P. (1979). Acute effects of the sodium salt of 2,4-D on the early developmental stages of bleak, *Alburnus alburnus*. Journal of Fish Biology 14 (1), 101–109. Cited in Crane et al. (2007).

BfR (2013). Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte. Aktualisierte Information Nr. 030/2013 des BfR vom 3. Dezember 2013.

BKH (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption – preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting. Study Report. Delft, The Netherlands: BKH Consulting Engineers. Cited in Crane et al. (2007).

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011

Coady, K., Marino, T., Thomas, J., Sosinski, L., Neal, B. and Hammond L. (2013). An evaluation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in the amphibian metamorphosis assay and the fish short-term reproduction assay. Ecotoxicology and Environmental Safety 90, 143-150.

Crane, M., Maycock, D., Watts, C. D., Atkinson, C. and Johnson, I. (2007). Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D). Science report – HOEP670085/SR15. Published by: Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol, BS32 4UD (http:// www.environment-agency.gov.uk).

Dill, C., Gorzinski, S., and Potter, R. (1990). 2,4-dichloro-phenoxyacetic acid dimethylamine salt: Evaluation of the toxicity to early life stages of the fathead minnow, *Pimephales promelas* Rafinesque: Lab project number: ESDR-0008-3556-4. Unpublished study prepared by Dow Chemical Co., Environmental Toxicology and Chemistry Research, 39 p. Cited in US EPA (2005).

Dionne, E. (1990). Acute toxicity to eastern oyster (*Crassostrea virginica*) under flow-through conditions: (2,4-D IPA): Lab project number: 89-11-3134: 236.0689.6101.504: ES-2227.

Unpublished study prepared by Springborn Laboratories, Inc., 39 p. Cited in US EPA (2005).

Dören, L. (2011). Entwicklung von in vivo-Biotests mit submersen und emersen Makrophyten. Fakultät für Biologie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Breisgau, Germany.

Ebke, K. P., Felten, C. and Dören, L. (2013). Impact of heterophylly on the sensitivity of *Myriophyllum aquaticum* biotests. Environmental Sciences Europe 2013, 25:6. http://www.enveurope.com/content/25/1/6

EC (2001). European Commission. Review report for the active substance 2,4-D. Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 2 October 2001 in view of the inclusion of 2,4-D in Annex I of Directive 91/414/EEC. 7599/VI/97-final. 1 October 2001. List of Endpoints.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Fairchild, J. F., Feltz, K. P., Allert, A.L., Sappington, L.C., Nelson, K.J. and Valle, J.A. (2009). An ecological risk assessment of the exposure and effects of 2,4-D acid to rainbow trout (*Onchorhyncus mykiss*). Archives of Environmental Contamination and Toxicology 56, 754-760.

Farah, M. A., Ateeq, B., Ali M.N., Sabir R. and Ahmad, W. (2004). Studies on lethal concentrations and toxicity stress of some xenobiotics on aquatic organisms. Chemosphere 55 (2), 257-265.

Forsyth, D. J., Martin P.A. and Shaw, G.G. (1997). Effects of herbicides on two submersed aquatic macrophytes, *Potamogeton pectinatus* L. and *Myriophyllum sibiricum* Komarov, in a prairie wetland. Environmental Pollution 95 (2), 259-268.

Graves, W. and Peters, G. (1991a). Diethanolamine salt of 2,4-D: A 48-hour flow-through acute toxicity test with the cladoceran (*Daphnia magna*): Final report: Lab project number: 281A-107. Unpublished study prepared by Wildlife International, 37 p. Cited in US EPA (2005).

Graves, W. and Peters, G. (1991b). Diethanolamine salt of 2,4-D: A 96-hour shell deposition test with the eastern oyster (*Crassostrea virginica*): Lab project number: 281A/115. Unpublished study prepared by Wildlife International Ltd., 39 p. Cited in US EPA (2005).

Graves, W. and Peters, G. (1991c). Diethanolamine salt of 2,4-D: A 96-hour flow-through acute toxicity test with the pink shrimp (*Penaeus duorarum*): Final report: Lab project number: 281A-104A. Unpublished study prepared by Wildlife International, 37 p. Cited in US EPA (2005).

Graves, W. and Peters, G. (1991d). Diethanolamine salt of 2,4-D: A 96-hour flow-through acute toxicity test with the bluegill (*Lepomis macrochirus*): Final report: Lab project number: 281A-105A. Unpublished study prepared by Wildlife International, 37 p. Cited in US EPA (2005).

Graves, W. and Peters, G. (1991e). Diethanolamine salt of 2,4-D: A 96-hour flow-through acute toxicity test with the rainbow trout *(Oncorhynchus mykiss*): Final report: Lab project number: 281A- 101A. Unpublished study prepared by Wildlife International. 37 p. Cited in US EPA (2005).

Graves, W. and Peters, G. (1991f). Diethanolamine salt of 2,4-D: A 96-hour flow-through acute toxicity test with the alantic silverside (*Menidia menidia*): Final report: Lab project number:

281A/ 102A. Unpublished study prepared by Wildlife International Ltd., 37 p. Cited in US EPA (2005).

Graves, W. and Peters, G. (1991g). Diethanolamine salt of 2,4-D: An early life-stage toxicity test with the fathead minnow (*Pimephale promelas*): Final report: Lab project number: 281A/103A. Unpublished study prepared by Wildlife International Ltd., 55 p. Cited in US EPA (2005).

Holcombe, G., Benoit, D., Hammermeister, D., Leonard, E. and Johnson, R. (1995). Acute and long-term effects of nine chemicals on the Japanese medaka (*Oryzias latipes*). Archives of Environmental Contamination and Toxicology 28 (3), 287-297.

Holmes, C. and Peters, G. (1991). Diethanolamine salt 2,4-D: A flow- through life-cycle toxicity test with the cladoceran (*Daphnia magna*): Final report: Lab project number: 281A/106. Unpublished study prepared by Wildlife International Ltd. 51 p. Cited in US EPA (2005).

HSDB (2013). Hazardous Substances Data Bank (HSDB) (2006) *Toxicology Data Network (TOXNET®): Hazardous Substances Data Bank (HSDB®)* [http://toxnet.nlm.nih.gov]. Accessed May 2013.

Hughes, J. (1989a). The toxicity of 2,4-D, dimethylamine salt to *Lemna gibba*: Lab project number: 0460-05-1100-7. Unpublished study prepared by Malcolm Pirnie, Inc., 33 p. Cited in US EPA (2005).

Hughes, J. (1989b). The toxicity of 2,4-D, dimethylamine salt to *Selenastrum capricornutum*: Lab project number: 0460-05-1100-3. Unpublished study prepared by Malcolm Pirnie, Inc., 33 p. Cited in US EPA (2005).

Hughes J.S. (1989c). The toxicity of 2,4-D to *Selenastrum capricornutum* ROP, AGR, NUF, AHM, DOE, BAS. Malcolm Pirnie, Project ID 0460-05-1100-1; unpublished. Cited in EC, 2001.

Hughes, J. (1990a) The Toxicity of 2,4-D, Dimethylamine Salt to *Navicula pelliculosa*: Lab Project Number: 0460-05-1100-5. Unpub- lished study prepared by Malcolm Pirnie, Inc. 32 p. Cited in US EPA (2005).

Hughes, J. (1990b) The Toxicity of 2,4-D, Isopropylamine Salt to *Selenastrum capricornutum*: Lab Project Number: B460-10-1. Un- published study prepared by Malcolm Pirnie, Inc. 34 p. Cited in US EPA (2005).

Hughes, J. (1990). The Toxicity of 2,4-D, Dimethylamine Salt to *Skeletonema costatum*: Lab Project Number: 0460-05-1100-6. Un- published study prepared by Malcolm Pirnie, Inc. 34 p. Cited in US EPA (2005).

Hughes, J. Williams, T. and Alexander, M. (1995). The toxicity of isopropyl ester of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid to *Selenastrum capricornutum*: Lab project number: 17-01-1. Unpublished study prepared by Carolina Ecotox, Inc., 56 p. Cited in US EPA (2005).

Hughes, J., Williams, T. and Conder, L. (1994a). The toxicity of 2,4-D to *Navicula pelliculosa*: Lab project number: 10/01/2. Unpublished study prepared by Carolina Ecotox, Inc., 55 p. Cited in US EPA (2005).

Hughes, J., Williams, T. and Conder, L. (1994b). The toxicity of 2,4-D to *Skeletonema costatum*: Lab project number: 10/01/3. Unpublished study prepared by Carolina Ecotox, Inc., 57 p. Cited in US EPA (2005).

Hughes, J., Williams, T. and Conder, L. (1997). Effect of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on the growth and reproduction of *Lemna gibba* G3: (Final report): Lab project number: 10-05-1. Unpublished study prepared by Carolina Ecotox, Inc., 72 p. Cited in US EPA (2005).

Liu, R. C. (1996) The direct effects of hepatic peroxisome proliferators on rat Leydig cell function in vitro. Fundamental Applied Toxicology, 30, 102–108. Cited in Crane et al. (2007).

Lyman, W. J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. (1990). Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Washington, DC: American Chemical Society, 15-1 to 15-29.

Mayes, M., Gorzinski, S., Potter, R. (1990). 2,4-Dichloro-phenoxyacetic acid: Evaluation of the toxicity to early life stages of the fathead minnow, *Pimephales promelas* Rafinesque: Lab project number: ES-DR-0002-2297-10. Unpublished study prepared by The Dow Chemical Co., 48 p., Cited in US EPA (2005).

McCann, J. A. and Pitcher, F. (1973). Aquacide: Rainbow trout (*Salmo gairdneri*): Test No. 546. (U.S. Environmental Protection Agency, Pesticides Regulation Div., Animal Biology Laboratory, unpublished study; CDL:128584-A). Cited in US EPA (2005).

NIHS (1999). National Institute of Health Studies (NIHS). List of endocrine disrupting pesticides. Tokyo: NIHS (www.nihs.go.jp). Cited in Crane et al. (2007).

Oekotoxzentrum (2011). Schweizerisches Zentrum für angewandte Oekotoxikologie – Eawag-EPFL. EQS-Vorschlag des Ökotoxzentrums für 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D). 3.11.2011. Available at request. (http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index).

Park, K., Park, J., Kim, J. and Kwak, I-S. (2010). Biological and molecular responses of *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae) to herbicide 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid). Comparative Biochemistry and Physiology, Part C 151 (2010) 439–446.

Ratte, M. and Ratte, T. (2011). Abschlussbericht zu Umweltbundesamt-Vorhaben Z 6 – 97 327/4, FKZ: 363 01 294: Organisation eines Laborvergleichstests und eines Workshops – Entwicklung und methodische Optimierung eines Prüfverfahrens mit höheren Wasserpflanzen.

Roshon, R. D., McCann, J.H., Thompson, D.G. and Stephenson G.R. (1999). Effects of seven forestry management herbicides on *Myriophyllum sibiricum*, as compared with other nontarget aquatic organisms. Canadian Journal of Forest Research 29 (7), 1158-1169.

Roshon, R. D. (1997). A toxicity test for the effects of chemicals on the nontarget submersed aquatic macrophyte, *Myriophyllum sibiricum* Komarov. Ph.D. thesis, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada.

Sanders, H. O. (1970). Toxicities of some herbicides to six species of freshwater crustaceans. Water Pollution Control Federation, 1544-1550. Cited in Oekotoxzentrum (2011).

Saygideger, S. D. and Okkay, O. (2008). Effect of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on growth, protein and chlorophyll-a content of *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* cells. Journal of Environmental Biology 29 (2), 175-178.

Soto, E., Larrain, A. and Bay-Schmith, E. (2000). Sensitivity of *Ampelisca araucana* juveniles (Crustacea: Amphipoda) to organic and inorganic toxicants in tests of acute toxicity. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 64, 574-578.

Sousa, J. (1990a). Acute toxicity to pink shrimp (*Penaeus duorarum*) under flow-through conditions: (2,4-D IPA): Lab project number: 89-11-3154: 236. 0689. 6101. 516: ES-2229. Unpublished study prepared by Springborn Laboratories, Inc., 40 p. Cited in US EPA (2005).

Sousa, J. (1990b). Acute toxicity to tidewater silversides (*Menidia beryllina*) under flow-through conditions: (2,4-D IPA): Lab project number: 89-11-3140: 236.0689.6101.506: ES-2231. Unpublished study prepared by Springborn Laboratories, Inc., 35 p. Cited in US EPA (2005).

Thompson, S., Swigert, J. (1993a). Diethanolamine salt of 2,4-D: A 5-day toxicity test with the freshwater alga (*Selenastrum capricornutum*): Final report: Lab project number: 281A-117A. Unpublished study prepared by Wildlife International, Ltd., 39 p. Cited in US EPA (2005).

Thompson, S. and Swigert, J. (1993b) Diethanolamine salt of 2,4-D: A 14-day toxicity test with duckweed (*Lemna gibba* G3): Final report: Lab project number: 281A-116. Unpublished study prepared by Wildlife International, Ltd., 45 p. Cited in US EPA (2005).

Thompson, S. and Swigert, J. (1993c). Diethanolamine salt of 2,4-D: A 5-day toxicity test with the freshwater diatom (*Navicula pelliculosa*): Final report: Lab project number: 281A-120. Unpublished study prepared by Wildlife International, Ltd., 39 p. Cited in US EPA (2005).

Thompson, S. and Swigert, J. (1993d). Diethanolamine salt of 2,4-D: A 5-day toxicity test with the marine diatom (*Skeletonema costatum*): Final report: Lab project number: 281A-119. Unpublished study prepared by Wildlife International, Ltd., 38 p. Cited in US EPA (2005).

Tomlin, C. D. S. (ed) (1997). The Pesticide Manual World Compendium, 11th ed. Surrey, England: British Crop Protection Council, p. 323.

Turgut, C. and Fomin, A. (2002). Sensitivity of the rooted macrophyte *Myriophyllum aquaticum* (Vell.) Verdcourt to seventeen pesticides determined on the basis of EC_{50}. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 69, 601–608.

US EPA (2004a). 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid analysis of risks to endangered and threatened salmon and steelhead. December 1, 2004. Shannon Borges, Cara Dzubow, Greg Orrick, Ann Stavola, Environmental Field Branch Office of Pesticide Programs (http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.168.6632&rep=rep1&type=pdf).

US EPA (2004b). Environmental Fate and Effects Division's risk assessment for the reregistration eligibility document for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). Mark Corbin, William Evans, James Hetrick, The Environmental Fate and Effects Division (EFED) of the Office of Pesticide Programs (OPP). (http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/24d/attachment-b.pdf).

US EPA (2005). United States Environmental Protection Agency: Reregistration eligibility decision for 2,4-D. EPA 738 R-05-002, June 2005. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7508C) (http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/24d_red.pdf). Accessed March 2013.

US EPA OPP Ecotoxicity Pesticide Database (http://www.ipmcenters.org/Ecotox/).

Vaishnav, D., Yurk, J.and Wade, B. (1990a). 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: Acute toxicity to pink shrimp (*Penaeus duorarum*) under flow-through conditions: Lab project number: 3903008000-0200- 3140. Unpublished study prepared by Environmental Science and Engineering Inc., 37 p. Cited in US EPA (2005).

Vaishnav, D., Yurk, J. and Wade, B. (1990b). 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: Acute toxicity to tidewater silverside (*Menidia beryllina*) under flow-through conditions: Lab project number: 3903008000- 0210-3140. Unpublished study prepared by Environmental Science and Engineering Inc., 37 p. Cited in US EPA (2005).

Vilkas, A.G. (1977). As cited by US EPA (2004b). (No further information).

Vilkas, A.G. (1978). As cited by US EPA (2004b). (No further information).

Ward, G. (1991a). 2,4-D, dimethylamine salt: Acute effect on new shell growth of the eastern oyster, *Crassostrea virginica* under flow-through conditions: Lab project number: J9002003C. Unpublished study prepared by Toxikon Environmental Sciences, 41 p. Cited in US EPA (2005).

Ward, G. (1991b). 2,4-D, dimethylamine salt: Chronic toxicity to the waterflea, *Daphnia magna*, under flow-through test conditions: Lab project number: J9002003D. Unpublished study prepared by Toxikon Environmental Sciences, 45 p. Cited in US EPA (2005).

Ward, T. and Boeri, R. (1991b). Chronic toxicity of 2,4-D to the daphnid *Daphnia magna*: Lab project number: 9040-D. Unpublished study prepared by Resource Analysts, Inc./EnviroSystems Div., 38 p. Cited in US EPA (2005).

Ward, T., Magazu, J. and Boeri, R. (1993). 2,4-D: Acute flow-through mollusc shell deposition test: Lab project number: 286-DE. Unpublished study prepared by T. R. Wilbury Labs, Inc., 38 p. Cited in US EPA (2005).

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

WHO (1984). Environ Health Criteria 29: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). Geneva, Switzerland: World Health Org., p. 32 [retrieved from HSDB database].

Wong, P. K. (2000). Effects of 2,4-D, glyphosate and paraquat on growth, photosynthesis and chlorophyll-a synthesis of *Scenedesmus quadricauda* Berb 614. Chemosphere 41, 177-182.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

ARSENIC

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

1 ZUSAMMENFASSUNG 5
2 CHEMICAL IDENTITY 12
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 12
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 14
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 14
4.2 Specific Quality Standard (QS) 14
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 15
5.1 Summary of uses and quantities 15
5.2 Summary of estimated environmental emissions 15
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 16
6.1 Environmental distribution 16
6.2 Abiotic and biotic degradations 18
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 18
7.1 Estimated concentrations 18
7.2 Measured concentrations 18
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 20
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 20
8.2 Derivation of the AA-QS_{WATER} 24
8.3 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 27
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 30
8.5 Proposal for QS values 31
8.6 Secondary poisoning 32
8.7 Human health 32
8.8 Mode of action 33
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 33
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 33
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 34
12 ANNEX 1 - CHRONIC DATA OF FRESHWATER AND MARINE-ORGANISMEN 41
13 ANNEX 2 - ACUTE DATA, FRESHWATER AND MARINE ORGANISMEN 45

List of Tables

Table 1: Summary of the “species mean” LC_{50} or EC_{50} values (total risk approach) in µg $As.L^{-1}$ as used for the SSD modelling. 21

Table 2: Summary of the individual and “species mean” NOECs or EC_{10} values (total risk approach) in µg $As.L^{-1}$ as used for the SSD modelling. 23

Table 3: Statistical characteristics for the SSD for freshwater and saltwater NOEC/EC_{10} values 25

Table 4: NOEC/EC_{10} range “species mean” (total As, total risk approach) that are used as input values for deriving the HC_5 values for freshwater and saltwater 26

Table 5: Statistical characteristics for the SSD for freshwater and saltwater L/EC_{50} values 29

Table 6: L/EC_{50} range “species mean” (total As, total risk approach) that are used as input values for deriving the HC_5 values for freshwater or saltwater 29

Table 7 Chronic aquatic toxicity data for fresh water organisms exposed to arsenic 41

Table 8 Chronic aquatic toxicity data for saltwater organisms exposed to arsenic 44

Table 9 Acute aquatic toxicity data for fresh water organisms exposed to arsenic 45

Table 10 Acute aquatic toxicity data for saltwater organisms exposed to arsenic 50

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AVS	Acid Volatile Sulfur : Säureflüchtiger Schwefel
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMDL	Benchmarkdosis. Der Wert des unteren (in der Regel 90%- oder 95 %-) Vertrauensbereichs der „Benchmark Dose“ wird als „Benchmark Dose Lower Bound“ (BMDL) bezeichnet.
bw	body weight
DOC	Dissolved organic carbon
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR), Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn (ICBR).
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: Lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOEC	No Observed Effect Concentration: Highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
SSD	Species Sensitivity Distribution
TG	Trockengewicht
TOC	Total organic carbon
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHAM	Windermere Humic Aqueous Model
WHO	World Health Organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Arsen**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Arsen
CAS Name	Arsen
Chemikalienklasse	Halbmetall
CAS Nummer	7440-38-2
EC Nummer	-
Summenformel	As
Molare Masse (g.mol^{-1})	74,91

Das Halbmetall Arsen ist ein natürlich vorkommendes Element und kommt in geringen Konzentrationen in praktisch allen Böden vor. Arsenverbindungen sind in verschiedenen Konzentrationen somit in allen Umweltmedien vorhanden. Anorganische Arsenverbindungen wie Arsentrioxid - As(III) und Arsenpentoxid – As(V) stammen sowohl aus geogenen Quellen als auch aus industriellen Emissionen und sind im Hinblick auf ihre chronische Toxizität und kanzerogene Wirkung relevant.

Verhalten in der Umwelt

Die häufigsten natürlich vorkommenden As-Spezies in Gewässern sind Arsenit (As(III)) und Arsenat (As(V)). Die Mobilität dieser Spezies wird durch den pH-Wert, die Redoxspannung, die Gegenwart von Fe(III)-, Al(III)-, Mn(III/IV)-Oxiden und -Hydroxiden sowie Huminstoffen und Tonmineralien stark beeinflusst (Bissen und Frimmel, 2003). In aeroben Gewässern liegt Arsen in der Oxidationsstufe 5 vor (As(V)). Unter stark sauren Bedingungen (pH < 2) kommt As als H_3AsO_4 vor, im pH-Wert Bereich zwischen 2 und 11 dissoziiert die Arsensäure zu $H_2AsO_4^-$ and $HAsO_4^{2-}$. Niedriges Redoxpotential führt zur Oxidationsstufe 3 (As(III)), wobei wiederum je nach pH die undissoziierte Säure oder die Hydrogenarsenit vorliegen (Bissen and Frimmel, 2003). Die Zusammenhänge sind in Abbildung 1 veranschaulicht.

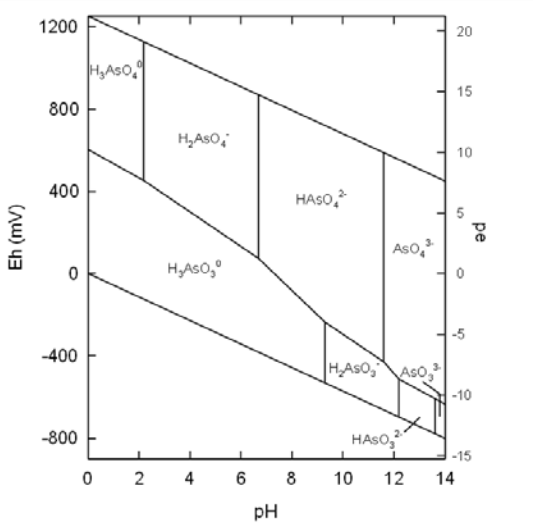


Abbildung 1: Arsen Speziation (Arsenit und Arsenat) in Abhängigkeit des pH Wertes (Smedley and Kinniburgh (WHO, 2001))

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Daten zur Ableitung der Umweltqualitätsnormen wurden dem Bericht von Lepper et al. (2007) entnommen und durch Literaturrecherchen in öffentlich zugänglichen Datenbanken ergänzt. Die Bewertung baut auch auf Informationen zu Arsen auf, die durch die internationale Kommission zum Schutz des Rheins veröffentlicht wurden (IKSR, Bericht 164).
Weiterhin lagen Berichte über die Gefährdung durch Arsen vom U.S. Fish and Wildlife Service (Eisler, 1988) und der U.S. Environmental Protection Agency von 1984 (USEPA, 1984) vor.
Da Arsen je nach Umweltbedingungen in verschiedenen Oxidationsstufen und Formen vorliegen kann, wurden Daten zu untenstehenden Verbindungen recherchiert (CAS Nummer Eingabe bei ECOTOX Datenbank). Die Ableitung der UQN erfolgte auf der vereinten Datenbasis von As(III) und As(V).

CAS Nummer	**Formel**	**Chemischer Name**
1303-28-2	As_2O_5	Arsenpentoxid
1327-53-3	As_2O_3	Arsentrioxid
7440-38-2	As	Arsen
7631-89-2	NaH_2AsO_4	Natriumdihydrogenarsenat
7786-36-9	H_3AsO_4	Arsensäure
7778-39-4	H_3AsO_3	Arsenige Säure
7778-43-0	Na_2HAsO_4	Dinatriumhydrogenarsenat
7784-46-5	$NaAsO_2$	Natriumarsenit
13464-38-5	Na_3AsO_4	Trinatriumarsenat
15502-74-6	$AsO_3^{(3-)}$	Arsenit Ion
7784-34-1	$AsCl_3$	Arsentrichlorid
7778-44-1	$Ca_3As_2O_4$	Calciumarsenat
10048-95-0	$Na_2HAsO_4 \times 7\ H_2O$	Dinatriumhydrogenarsenat Heptahydrat
10103-60-3	NaH_2AsO4	Natriumdihydrogenarsenat
15120-17-9	Na_3AsO_4	Natriumarsenat

Zum Schutz aquatischer Organismen in Binnenoberflächengewässern wurde nach der Wasserrahmenrichtlinie, Anhang 5 (WFD 2000/60/EC) die niedrigste der Qualitätsnormen ($AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$: 1,3 µg.$L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen.
Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**		**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN***
$MAC_{freshwater,\ eco}$	SSD $HC_{5\ fw\ and\ sw\ data}$	66,6 µg.	10	6,6 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater,\ eco}$			10	6,6 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$	SSD $HC_{5\ fw\ and\ sw\ data}$	6,6 µg.	5	1,3 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater,\ eco}$			5	1,3 µg.L^{-1}
$QS_{sediment,\ freshwater,\ EqP}$	$AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$	1,3 µg.L^{-1}	EqP[1]	8590 – 263 000 µg.$kg^{-1}{}_{dw}$
$QS_{sediment,\ saltwater,\ EqP}$				3304 – 101 150 µg.$kg^{-1}{}_{dw}$

[1] es wurden berechnete $Kp_{Sediment\text{-}water}$ (6607 L.kg^{-1}) und $Kp_{Schwebstoffe\text{-}Wasser}$ (10000 L.kg^{-1}) Werte (Lepper et al., 2007) und ein gemessener $Kd_{natural\ sediment\text{-}water}$ (450 L.kg^{-1}) (Mamindy-Pajany et al. 2013) verwendet.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Bewertung der Langzeiteffekte in Süß- und Salzwasser liegen neben dem Grunddatensatz auch Ergebnisse für zusätzliche spezifische taxonomische Gruppen vor (Bakterien, Makrophyten, Mollusken und Amphibien). Das niedrigste Langzeittestergebnis ist die LOEC von 5 $\mu g.L^{-1}$, die mit As(V) und der Goldalge *Stichogloea doederleinii* erhoben wurde. Das Testergebnis wurde einem Übersichtsartikel über die Anwendbarkeit der verschiedenen internationalen Algen-Testrichtlinien entnommen, verfasst von Hörnström (1990), einem Mitarbeiter des National Environmental Protection Board, Schweden. Wenn auch die Validität des Ergebnisses nicht überprüft werden kann, so wird davon ausgegangen, dass der Test nach den entsprechenden Richtlinien durchgeführt wurde und deren Validitätskriterien erfüllt wurden. Die LOEC wird im Rahmen der UQN Ableitung einer EC_{10} gleichgesetzt, vergleichbar mit NOEC/EC_{10} Werte der gleichen Größenordnung (< 10 $\mu g.L^{-1}$) und vergleichbar mit LOEC Werten von 10 und 13 $\mu g.L^{-1}$, die auch für marine Kieselalgen und Seeigelembryos gefunden wurden. Diese Daten bestätigen die hohe Toxizität von Arsen gegenüber einigen Spezies.

Nach dem Sicherheitsfaktoren-Konzept würde sich unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 auf die niedrigste NOEC nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,5 µg $As.L^{-1}$ ergeben.

Da unter Einbeziehung von Testergebnissen aus Veröffentlichungen, die mangels Verfügbarkeit der Testrohdaten (typisch bei Veröffentlichungen) nicht als „valide“ im Sinne der Klimisch Codierungen 1 und 2 eingestuft wurden, aber als „zusätzliche/unterstützende Informationen“ (Klimisch 4) gewertet werden konnten, stand eine relativ große Datenbasis zur Verfügung. Die vereinte Datenbasis aus Süßwasser- und Salzwasser-Organismen (keine unterschiedliche Sensitivität nach EC, 2011) enthielt 43 NOEC/EC_{10} Werte aus acht taxonomischen Gruppen. Mit diesen Daten wurde eine Artenempfindlichkeitsverteilung (SSD) zur Ableitung der Umweltqualitätsnorm durchgeführt. Der HC_5 Wert der vereinten Datenbasis aus Süßwasser- und Salzwasser-Organismen betrug 6,62 µg $As.L^{-1}$.

Unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 5 nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 1,3 µg $As.L^{-1}$, der als Qualitätsstandard vorgeschlagen wird.
Dieser Wert ist ungefähr 2-fach höher als der mediane Messwert in Oberflächengewässern nach FOREGS (2005).

Meeresumwelt

Zusätzlich zu den taxonomischen Gruppen des Süßwassers sind für drei weitere typisch marine Gruppen Kurzzeitergebnisse verfügbar (Stachelhäuter, Muschel, Makroalge). Nach dem Sicherheitsfaktoren Konzept würde sich unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 auf den niedrigsten NOEC (5 $\mu g.L^{-1}$) der vereinten Daten nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,5 µg $As.L^{-1}$ ergeben.

Der bevorzugte SSD-Ansatz unter Verwendung des kombinierten Süß- und Salzwasser-Datensatzes resultiert unter Verwendung des Bewertungsfaktors 5 auf den HC_5 Wert von 6,62 µg $As.L^{-1}$ in der gleichen Konzentration für den Qualitätsstandard wie für die Binnenoberflächengewässer: AA-$QS_{saltwater,eco}$ von 1,3 µg $As.L^{-1}$ und wird als Qualitätsstandard vorgeschlagen.
Da Langzeitdaten für mindestens zwei typische marine taxonomische Gruppen vorliegen, ist ein erhöhter Bewertungsfaktor zur Berücksichtigung der Unsicherheit bei der Extrapolation auf das marine Ökosystem nicht erforderlich.

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für eine Bewertung der akuten Wirkung auf pelagische Organismen liegen für mindestens drei Trophieebenen Kurzzeit-Toxizitätsdaten vor (Basisdatensatz). Zusätzlich stehen Daten zu Bakterien, Protozoen, Makrophyten, Insekten und Amphibien zur Verfügung.

Der niedrigste akute Wert ist eine E_rC_{50} von 14,1 µg.L^{-1} für die Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii*, die mit As(V) in Phosphat-limitiertem Medium erhoben wurde (Wang et al., 2013). Nach dem Sicherheitsfaktoren-Konzept würde sich unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein MAC-QS von 1,41 µg As.L^{-1} ergeben.

Unter Einbeziehung von Testergebnissen, die mangels Verfügbarkeit der Testrohdaten (typisch bei Veröffentlichungen) nicht als „valide“ im Sinne der Klimisch Codierungen 1 und 2 klassifiziert wurden, aber als „zusätzliche/unterstützende Informationen“ (Klimisch 4) gewertet wurden, ergab sich eine relative große Datenbasis. Die vereinte Datenbasis aus Süßwasser- und Salzwasser-Organismen (keine unterschiedliche Sensitivität bei den empfindlichsten Organismengruppen Algen und Crustacea, nach EC, 2011) enthielt 69 NOEC/EC_{10} Werte aus elf taxonomischen Gruppen.
Mit diesen Daten wurde eine Artenempfindlichkeitsverteilung (SSD) zur Ableitung der Umweltqualitätsnorm durchgeführt. Der HC_5 Wert der vereinten Datenbasis aus Süßwasser- und Salzwasser-Organismen betrug 66,6 µg As.L^{-1}.
Unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ergibt sich ein MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 6,6 µg As.L^{-1}, der als Qualitätsstandard vorgeschlagen wird.

Dieser Wert ist 2,7-fach höher als der 90-perzentil Messwert in Oberflächengewässern nach FOREGS (2005).

Meeresumwelt

Zusätzlich zu den taxonomischen Gruppen des Süßwassers sind für zwei weitere typisch marine Gruppen Kurzzeitergebnisse verfügbar (Echinodermen, Polychaeten). Die niedrigste recherchierte EC_{50} von 3 µg.L^{-1} wird für die Nutzung im Sicherheitsfaktorenkonzept als nicht valide erachtet, da nur eine Kurzfassung verfügbar ist. Der Konzentrationsbereich des nächsthöheren verlässlichen LC_{50} Wertes von 11 µg.L^{-1} aus einem Test mit dem Copepoden *Strongylocentrotus purpuratus* liegt in Bereich der EC_{50} Werte von *Skeletonema costatum* (Geometrischer Mittelwert aus zwei Werten = 15 µg.L^{-1}) und von der Seegurke *Strongylocentrotus purpuratus* und wird für die Ableitung der UQN verwendet.
Nach dem Sicherheitsfaktoren-Konzept würde sich unter Verwendung des Sicherheitsfaktors von 10 auf die niedrigste valide E/LC_{50} von 11 µg As.L^{-1} nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 1,1 µg As.L^{-1} ergeben.
Da Kurzzeitdaten für mindestens zwei typische marine taxonomische Gruppen vorliegen, ist ein erhöhter Bewertungsfaktor zur Berücksichtigung der Unsicherheit bei der Extrapolation auf das marine Ökosystem nicht erforderlich.

Der bevorzugte SSD-Ansatz unter Verwendung aller kombinierten Süß- und Salzwasser-Daten resultiert unter Verwendung des Bewertungsfaktors 10 auf den HC_5 Wert von 66,6 µg As.L^{-1}. in der gleichen Konzentration für den Qualitätsstandard wie für die Binnenoberflächengewässer: MAC-$QS_{saltwater.eco}$ von 6,6 µg As.L^{-1} und wird als Qualitätsstandard vorgeschlagen.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien zur Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind nach Lepper et al. (2007) erfüllt (estimated log $K_{sediment-water}$ > 3). Es lagen nur wenige Sedimenttest-ergebnisse vor. Nur in einer Studie wurde die Wirkung von Arsen auf Sedimentorganismen untersucht (Liber et al., 2011). Hierbei ergaben sich LC_{50} Werten aus 10 Tage Tests mit 7 -14 d alten *Hyalella azteca* und 8 d alten *Chironomus dilutus*, die aufgestocktem Sediment ausgesetzt waren. Da die Testdurchführung nicht denen der allgemein anerkannten Richtlinien entsprach (Tiere bei Teststart zu alt, und die Testdauer von 10 d zu kurz für einen chronischen Test) können die Tests als ergänzende Informationen zur akuten Toxizität gewertet werden.
Für *H. azteca* betrug die LC_{50} 532 000 µg As(III).kg^{-1} Sediment TG und für *C. dilutus* 642 000 µg As(III).kg^{-1} Sediment TG. Bezogen auf die Porenwasserkonzentration waren die entsprechenden Werte 27 750 und 45 290 µg.L^{-1} Porenwasser.
Für *H. azteca* betrug die NOEC für Überleben und Wachstum 462 000 µg As(III).kg^{-1} Sediment TG. Für *C. dilutus* betrugen die NOEC Werte für Überleben 39 000 und für Wachstum < 39 000 µg As(III).kg^{-1} Sediment TG. Bei diesen NOEC Konzentrationen lagen die gemessenen Arsenkonzentrationen im Porenwasser bei 16 430 bzw. 420 µg.L^{-1}.

Die $QS_{sediment, EqP}$ wurde anhand der Gleichgewichtsverteilung nach dem Leitfaden (EC, 2011) aus der AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 1,3 µg.L^{-1} und den Kp Werten für Sediment-Wasser (6607 L.kg^{-1}) und Schwebstoff-Wasser von 10 000 L.kg^{-1} abgeschätzt. Die berechneten Sedimentkonzentrationen für die $QS_{sediment, EqP, dw}$ lagen zwischen 8590 und 13000 µg As.kg^{-1} Sediment TG bzw. für die $QS_{sediment, EqP, ww}$ zwischen 3304 und 5000 µg As.kg^{-1} Sediment FG. Unter Verwendung des höchsten gemessenen Kd Wertes (450 L.kg^{-1}) von Mamindy-Pajany et al. (2013), der mit natürlichem Sediment bestimmt wurde, ergibt sich eine $QS_{sediment, EqP, dw}$ von 263 000 µg As.kg^{-1} Sediment TG (101 154 µg As.kg^{-1} Sediment FG).

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Nach Lepper et al. (2007) liegen keine Hinweise auf eine signifikante Biomagnifikation in der aquatischen Nahrungskette vor. Es wird kein signifikantes Risiko für Räuber, z.B. Säugetiere und Vögel, durch sekundäre Vergiftung erwartet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Nach EFSA (2014)) lässt sich der Kenntnisstand wie folgt zusammenfassen:
Anorganische Arsenverbindungen sind giftiger als organische Arsenverbindungen. Obwohl beide Formen des anorganischen As potenziell schädlich für die menschliche Gesundheit sind, wirkt As(III) giftiger als As (V) (Hughes et al., 2011). Die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC) klassifizierte Arsen und anorganische As-Verbindungen als "krebserregend für den Menschen" (Gruppe 1) auf der Grundlage ausreichender Hinweise auf Kanzerogenität beim Menschen (IARC, 1973, 1980). Im Jahr 2010 zog der Gemeinsame FAO / WHO-Sachverständigenausschuss für Lebensmittelzusatzstoffe (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives JECFA) die vorläufige duldbare wöchentliche Aufnahme (PTWI) von 15 µg.kg^{-1} Körpergewicht für anorganisches Arsen zurück. Basierend auf epidemiologischen Studien identifizierte JECFA 3,0 µg.kg^{-1} Körpergewicht pro Tag als die untere Vertrauensgrenze der Benchmark-Dosis für eine 0,5 % erhöhte Inzidenz von Lungenkrebs ($BMDL_{0.5}$) (bzw. 2-7 µg.kg^{-1} Körpergewicht pro Tag basierend auf dem Bereich der geschätzten Gesamtnahrungs-Exposition) (WHO, 2011b).
Zuvor hatte die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) im Oktober 2009 eine Stellungnahme zu Arsen in Lebensmitteln veröffentlicht und darin den von dem JECFA-Gremium der WHO/FAO aufgestellten PTWI Wert (vorläufige duldbare wöchentliche Aufnahme) von 15 µg.kg^{-1} Körpergewicht für anorganisches Arsen als nicht mehr angemessen beurteilt. Das

Gremium legte ein $BMDL_{0.1}$ zwischen 0,3 und 8 $\mu g.kg^{-1}$ Körpergewicht pro Tag für ein erhöhtes Risiko für Krebserkrankungen der Lunge, der Haut und Blase, sowie Hautläsionen (EFSA CONTAM-Panel, 2009) fest. Derzeit gibt es keine Höchstgehalte (MLs) für Arsen in Lebensmitteln auf EU-Ebene. In einigen Mitgliedstaaten sind in der nationalen Gesetzgebung zur Zeit MLs festgelegt (EFSA; 2014). In der Trinkwasserverordnung (Richtlinie 98/83/EG) ist ein parametrischer Wert von 10 $\mu g.L^{-1}$ ohne Unterscheidung der Arsen-Formen festgelegt. Bei natürlichen Mineralwässern (Richtlinie 2003/40/EG der Kommission) beträgt der maximal zulässige Wert ebenfalls 10 $\mu g.L^{-1}$, bezogen auf Gesamtarsen (EFSA, 2014).

In Deutschland dürfen nach der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung (Min/TafelWV, 2006) diese Wässer für Säuglingsernährung nur gewerbsmäßig in den Verkehr gebracht werden, wenn der Gesamtarsengehalt von 5 $\mu g.L^{-1}$ nicht überschritten wird.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Richtlinie der Kommission 2006/139/EG zur Änderung der Richtlinie 76/796/EWG in Bezug auf Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung von Arsenverbindungen zwecks Anpassung ihres Anhangs I an den technischen Fortschritt. Diese Richtlinie schränkt die Verwendung von Arsenverbindungen als Biozid für die Behandlung von Holz und legt Regeln für die Vermarktung und Verwendung von Arsen behandeltem Holz fest.
PBT Substanzen	Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII: Die PBT und vPvB Kriterien des Anhang XIII sind nicht auf Metalle anwendbar. <u>Persistenz</u> Das Kriterium ist nicht relevant für Metalle oder Metalloide und ihre anorganischen Verbindungen. <u>Bioakkumulation</u> Das Kriterium ist nicht relevant für Metalle oder Metalloide und ihre anorganischen Verbindungen. <u>Toxizität</u> Arsensäure (CAS 7778-39-4): Acute Tox. 3 H301: Giftig beim Verschlucken. Acute Tox. 3 H331: Giftig beim Einatmen. Carc. 1A H350: Kann Krebs erzeugen. Aquatic Chronic 1 H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

	Kriterium für “T-Kriterium” erfüllt: Carc. 1A H350: Kann Krebs erzeugen. NOEC/EC_{10} < 10 µg.L^{-1} für Wasserorganismen
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Arsenic acid (EC Number 231-901-99, CAS 7778-39-4) included in candidate list of SVHC (date 2011/12/19)
POPs (Stockholm Konvention)	No
Endokrine Wirkung	There are no indications based on available information

Existierende Qualitätsstandards für Arsen

Weitere verfügbare Qualitätsanforderungen können u.a. im Informationssystem ETOX (http://webetox.uba.de/webETOX) recherchiert werden.

JD-$UQN_{Binnengewässer}$ [1]	Hintergrundwert + 0,5 µg.L^{-1}	IKSR, Bericht 164, 2009
JD-$UQN_{Salzwasser}$ [1]	Hintergrundwert + 0,6 µg.L^{-1}	IKSR, Bericht 164, 2009
ZHK-$UQN_{Binnengewässer}$ [2]	Hintergrundwert + 8 µg.L^{-1}	IKSR, Bericht 164, 2009
ZHK-$UQN_{Salzwasser}$ [2]	Hintergrundwert + 1,1 µg.L^{-1}	IKSR, Bericht 164, 2009
$Qualitätsziel_{Süßwasser}$	24 µg.L^{-1}	Österreich (IKSR, Bericht 164)
$Qualitätsziel_{Süßwasser}$	32 µg.L^{-1}	Niederlande, IKSR, Ber. 164, 2009
AA-$QS_{Süßwasser}$	50 µg.L^{-1}	UK TAG Final, 2008
AA-$QS_{Salzwasser}$	25 µg.L^{-1}	UK TAG Final, 2008
$UQN_{Sediment/Schwebstoff}$	40 mg.kg^{-1} Schwebstoff/Sediment	Deutschland OGewV
$Zielvorgabe_{Sediment}$	40 mg.kg^{-1} Sediment	IKSR, Bericht 164, 2009
$Qualitätsziel_{Sediment}$	55 mg.L^{-1}	Niederlande, IKSR, Ber. 164, 2009

[1] Jahresdurchschnitt – höchstzulässige Konzentration (gleichwertig dem AA-QS)

[2] Maximale Konzentration Durchschnitt – höchstzulässige Konzentration (gleichwertig dem MAC-QS)

Umweltkonzentrationen

Statistische Daten für Arsen aus dem geochemischen Atlas für Europa (FOREGS, 2005).

Media	Para-meter	Ein-heit	Anzahl	Minim um	Median	Mittel-wert	Std. Abw.	90er Perzen -til	Maxi-mum
Oberflächengewässer	As	µg/l	807	<0,01	**0,63**	1,24	2,25	**2,45**	27,3
Flusssediment	As	mg/kg	852	<1,0	6,00	10,1	15,6	22,0	241
Flusssediment	As (AR)	mg/kg	845	<5,0	6,00	9,50	14,8	19,0	231

AR=aqua regia digestion; Std. Abw. = Standard Abweichung

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Arsenic**
Chemical name (IUPAC)	Arsenic
CAS name	Arsenic
Chemical class	Inorganic substance, metalloid
CAS number	7440-38-2
EC number	231-148-6
Molecular formula	As
Molecular structure	-
Molecular weight (g.mol^{-1})	74.91

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not included
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included
Biocides (98/8/EC)	Commission Directive 2006/139/EC amending Council Directive 76/796 /EEC as regards restrictions on the marketing and use of arsenic compounds for the purpose of adapting its Annex I to technical progress. This directive restricts the use of arsenic compounds as biocides for the treatment of wood and lays down rules for the marketing and use of arsenic treated wood.
PBT substances	Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII: The PBT and vPvB criteria of Annex XIII to the Regulation do not apply to inorganic. <u>Persistence</u> criterion is not relevant for metals or metalloids and its inorganic compounds <u>Bioaccumulation</u> criterion is not relevant for metals or metalloids and its inorganic compounds <u>Toxicity</u> Arsenic acid (CAS 7778-39-4): Acute Tox. 3 H301: Toxic if swallowed. Acute Tox. 3 H331: Toxic if inhaled. Carc. 1A H350: May cause cancer Aquatic Chronic 1 H410: Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

	Toxicity criteria is met as follows: Carc. 1A H350: May cause cancer Long-term results (NOEC/EC_{10}) < 10 µg.L^{-1} for aquatic organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	Arsenic acid (EC Number 231-901-99, CAS 7778-39-4) included in candidate list of SVHC (date 2011/12/19)
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	There are no indications based on available information

Existing EQS proposals

Other available quality objectives can be searched in the information system ETOX (http://webetox.uba.de/webETOX).

JD-UQN $_{freshwater}$ [1]	Background value + 0,5 µg.L^{-1}	IKSR, Report 164, 2009
JD-UQN $_{saltwater}$ [1]	Background value + 0,6 µg.L^{-1}	IKSR, Report 164, 2009
ZHK-UQN $_{freshwater}$ [2]	Background value + 8 µg.L^{-1}	IKSR, Report 164, 2009
ZHK-UQN $_{saltwater}$ [2]	Background value + 1,1 µg.L^{-1}	IKSR, Report 164, 2009
Quality objective $_{fw}$	24 µg.L^{-1}	Austria (IKSR, Report 164, 2009
Quality objective $_{fw}$	32 µg.L^{-1}	The Netherlands, IKSR, Rep. 164, 2009
AA-$QS_{freshwater}$	50 µg.L^{-1}	UK TAG Final, 2008
AA-$QS_{saltwater}$	25 µg.L^{-1}	UK TAG Final, 2008
Quality objective$_{sediment}$	55 mg.L^{-1}	The Netherlands, IKSR, Rep. 164, 2009
$EQS_{sediment}$	40 mg.kg^{-1} particulate matter/ sediment	Germany OGewV
Quality objective$_{sediment}$	40 mg.kg^{-1} sediment	IKSR, Report 164, 2009

[1] annual average – maximum permissible concentration (equivalent AA-QS)

[2] maximum concentration, mean value – maximum permissible concentration (equivalent MAC-QS)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{generic,\ freshwater,\ eco}$) of the thresholds (1.3 µg.L^{-1}) is proposed as an 'overall' $EQS_{freshwater}$. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**1.3***	**Critical QS is $QS_{freshwater,\ eco}$** **See section 0**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**6.6 ****	**See section 8.3**

* derived from a SSD HC_5 (6.5 µg.L^{-1}) with combined freshwater and marine data using an assessment factor of 5

** derived from a SSD HC_5 (66.6 µg.L^{-1}) with combined freshwater and marine data using an assessment factor of 10

4.2 Specific Quality Standard (QS)*

Protection objective	**Unit**	**Value**	**Comments**
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	1.3	See section 8.2 and 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	1.3	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	8590 – 263 000	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	3304 – 101 150	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	Not relevant	See section 8.6
Human health via consumption of fishery products	-	$BMDL_{0.1}$ between 0.3 and 8 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$] $BMDL_{0.5}$ 3.0 (2-7)	See section 8.7

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

Protection objective	Unit	Value	Comments
		$\mu g.kg^{-1}{}_{bw}.d^{-1}$]	
Human health via consumption of water	[$\mu g.L^{-1}$]	10	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Arsenic is an ubiquitous element and its compounds are present in nearly all environmental compartments. Inorganic arsenic compounds like arsenic(III)oxide and arsenic(V)oxide enter the environment from geogenic sources as well as from industrial emissions. The arsenic compounds are of concern due to their chronic toxicity and cancerogenicity.

In the aqueous environment the inorganic arsenic species arsenite (As(III)) and arsenate (As(V)) are the most abundant species. The mobility of these species is influenced by the pH value, the redox potential, and the presence of adsorbents such as oxides and hydroxides of Fe(III), Al(III), Mn(III/IV), humic substances, and clay minerals (Bissen and Frimmel, 2003).

Under aerobic conditions arsenic is found in the oxidation state of +5. At low pH values (ph <2) As(V) appears as H_3AsO_4, in the pH range from 2 to 11 H_3AsO_4 dissociates to $H_2AsO_4^-$ and $HAsO_4^{2-}$. At low redox potentials (low Eh values) arsenic is found in the oxidation state +III as H_3AsO_3. Depending on the pH values the non dissociated form (< pH 9) or the dissociated form dominates. At higher pH values As appears as $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, and AsO_3^{3-}. The relationship is shown in Table 1.

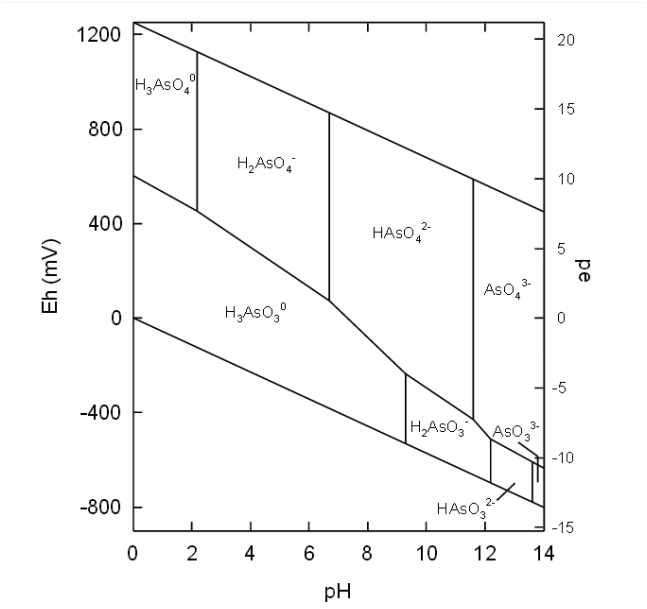


Figure 1: Arsenic speciation (arsenite and arsenate) against pH (Smedley and Kinniburgh, WHO)

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not considered in this evaluation.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (g.L^{-1})	as metal: insoluble	HSDB, 2005
	Arsenical salts exhibit a range of aqueous solubilities depending on the pH and the ionic environment.	WHO, 2001
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	as metal: 7.5 x 10^{-3} mm Hg at 280°C;	HSDB, 2005
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	Not applicable	
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient K_{oc} (L/kg)	Not applicable	
Sediment – water partition coefficient ($K_{sediment-water}$)	The extent of arsenic adsorption (Kp) depends strongly upon the pH of the water, the arsenic oxidation state and the temperature. In acidic and neutral waters, As(V) is extensively adsorbed, while As(III) is relatively weakly adsorbed. In waters with a high pH, K_p values are considerably lower for both oxidation states: Log $K_{p\ (sediment-water)}$ estimated 3.82	Lepper et al., 2007
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	Log $K_{p\ (susp.-\ water)}$ estimated 4.0	Lepper et al., 2007
	K_d natural sediment predominantly As(III) 450 L.kg^{-1} K_d natural sediment predominantly As(V) 55 L.kg^{-1}	Mamindy-Pajany et al., 2013
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	Not applicable for a metalloid	
BCF (calculated)	Arsen (III) and (VII): *Chlorella vulgaris* 1.4 – 330 isolated from an arsenic contaminated site	Maeda et al., 1985

	Pooled insect samples from Red River 0.04-0.06	Lynch and Jacobi, 1988
	Crassostrea virginica, 112 d exposure to 5 µg As(III).L^{-1} contribution of diet probably higher than seawater concentration 350	Zaroogian and Hoffman, 1982; US EPA, 1988
	Marine organisms normally contain arsenic residues ranging from <1 to >100 mg.kg^{-1}, predominantly as organic arsenic species such as arsenosugars (macroalgae) and arsenobetaine (invertebrates and fish). Bioaccumulation of organic arsenic compounds, after their biogenesis from inorganic forms, occurs in aquatic organisms. BCFs in freshwater invertebrates and fish for arsenic compounds are lower than for marine organisms (see below). Biomagnification in aquatic food chains has not been observed.	Lepper et al. 2007
	Estuarine phytoplankton, *Thalassiosira pseudomonas, Skeletonema costatum* and *Dunaliella tertiolecta* BCF 1462 - 3688 Green alga, *Chlorella vulgaris* 200 - 300 200–300 Aquatic plant: *Hydrilla verticillata* 140 - 1120 Fish: *Lepomis macrochirus* 4 Snail 17 BAF (Fisch) 146 L./kg^{-1} BAF (Muschel, Süßwasser) 607 - 1078 L./kg^{-1}	Lindsay and Sanders, 1990 Mance et al., 1984 Lee et al., 1991 Brockbank et al., 1988 Barrrow et al., 1980 Ikemoto et al. 2008 Ravera et al., 2003, 2007

6.2 Abiotic and biotic degradations

Abiotic and biotic degradation are not relevant parameters for the environmental fate of metals and metalloids.

		Master reference
Hydrolysis	Not applicable	
Photolysis	Not applicable	
Biodegradation	Not applicable	

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	**Predicted environmental concentration (PEC)**	**Master reference**
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

The EQS were compared with the available background concentrations of total arsenic to check the plausibility of the EQS.
Information was available regarding measured concentrations of arsenic in surface waters and stream sediments. The measured background concentrations of surface waters ranged between <0.01 – 27.3 µg.L^{-1} (FOREGS, 2005). The median value was 0.63 µg.L^{-1}.
Sediment concentrations between <1.0 – 241 mg.kg^{-1} were determined resulting in a median value of 6.00 mg.kg^{-1} (FOREGS, 2005).

7.2 Measured concentrations

Compartment	**Measured environmental concentration (MEC)**	**Master reference**
Freshwater, Germany (µg.L^{-1})	<0.01 = min 0.63 = median 1.24 = mean 2.45 = 90th percentile 27.3 = max n = 807	FOREGS, 2005
Marine waters (coastal and/or transitional)		

Compartment	**Measured environmental concentration (MEC)**	**Master reference**
WWTP effluent		
Sediment, stream (mg.kg^{-1})	<1.00 = min 6.00 = median 10.1 = mean 22.0 = 90th percentile 241 = max n = 852	FOREGS, 2005
Sediment, stream (mg.kg^{-1}) Cu (AR = aqua regia digestion)	<5.00 = min 6.00 = median 9.50 = mean 19.0= 90th percentile 231 = max n = 845	
Biota		
Biota (marine predators)		

AR=aqua regia digestion,

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Depending on the environmental conditions arsenic is present in the environment in different oxidation states and forms. The data search focussed on the compounds listed below (CAS number used in the ECOTOX database):

CAS Number	Formula	Chemical name
1303-28-2	As_2O_5	Arsenic pentoxide
1327-53-3	As_2O_3	Arsenic trioxide
7440-38-2	As	Arsenic
7631-89-2	NaH_2AsO_4	Sodium dihydrogen arsenate
7778-39-4	H_3AsO_4	Arsenic acid
7778-43-0	Na_2HAsO_4	Disodium hydrogen arsenate
7784-46-5	$NaAsO_2$	Sodium arsenite
13464-38-5	Na_3AsO_4	Arsenic acid, trisodium
15502-74-6	$AsO_3^{(3-)}$	Arsenite
7784-34-1	$AsCl_3$	Arsenic trichloride
7778-44-1	$Ca_3As_2O_4$	Calcium arsenate
10048-95-0	$Na_2HAsO_4 \times 7\ H_2O$	Disodium hydrogen arsenate heptahydrate
10103-60-3	NaH_2AsO4	Sodium dihydrogen arsenate
15120-17-9	Na_3AsO_4	Sodium arsenate

The presented data and information were extracted from the sources below:
An intensive evaluation of freshwater and marine short and long-term data for total dissolved arsenic was performed by the UK Technical Advisory Group (UKTAG) and published in a preconsulation report regarding the proposal for EQS values (Lepper et al. 2007).
The arsenic hazard to fish, wildlife and invertebrates was reviewed by the U.S Fish and Wildlife Service (Eisler, 1988). The U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) conducted an assessment for the derivation of aquatic life ambient freshwater quality criteria for arsenic and the report was published 1984 (USEPA, 1984). The assessment also used information published by the International Commission for the Protection of the Rhine (ICPR, IKSR Report 164). The quality checked data of the reports and quality checked test results retrieved from the ETOX Database of the German Environment agency (UBA) were used. Additionally, a further data and literature search for freshwater acute data was carried out using the US EPA database ECOTOX. The reliability of the data retrieved from the ECOTOX database is considered comparable with Klimisch code 2 or 4. The search was focused on the years 2007 - 2013.

A substantial amount of acute and chronic freshwater and saltwater toxicity data is available from the reports mentioned above. The latest data review and evaluation was performed by Lepper et al. (2007). A search for data which has been published after 2007 was performed. Some additional short-term and chronic freshwater values were found and included in the data set for the SSD calculation.

In the following tables the most sensitive L/EC_{50} or NOEC/EC_{10} value per taxonomic group is shown. For acute species means see 1 and for individual data please refer to point 13 Annex 2 For chronic species means see Table 2 and for individual data please refer to 12 Annex 1.

The proposed quality standards refer to total arsenic (total risk approach), since neither As(V) nor As(III) seems to be consistently more toxic than the other to aquatic organisms.

ACUTE EFFECTS

Table 1: Summary of the "species mean" LC_{50} or EC_{50} values (total risk approach) in µg As.L^{-1} as used for the SSD modelling.

Freshwater (fw) and saltwater (sw) data				
Taxonomic group	**Scientific name**	**Common name**	**"Species mean" L/EC_{50} [µg As.L^{-1}]**	**fw / sw**
Algae	*Chlamydomonas reinhardtii*	Green alga	14.1	fw
Algae	*Skeletonema costatum*	Diatom	15	sw
Algae	*Ankistrodesmus falcatus*	Green alga	256	fw
Algae	*Monoraphidium arcuatum*	Green alga	879	fw
Algae	*Chlorella sp.*	Green alga	25300	fw
Algae	*Desmodesmus quadricauda*	Green alga	35380	fw
Algae	*Desomdesmus subspicatus*	Green alga	60300	fw
Algae	*Scenedesmus obliquus*	Green alga	64862	fw
Amphibia	*Rana hexadactyla*	Frog	249	fw
Amphibia	*Limnodynastes peroni*	Frog	34600	fw
Amphibia	*Rhinella arenarum (formerly Bufo arenarum)*	Frog	50000	fw
Amphibia	*Adelotus brevis*	Frog	54800	fw
Amphibia	*Xenopus laevis*	Frog	60000	fw
Amphibia	*Bufo marinus*	Frog	71000	fw
Bacteria	*Vibrio fisheri*	Luminescent bacteria	5996	fw
Crustacea	*Penaeus chinensis*	Shrimp	3	sw
Crustacea	*Tigriopus brevicornis*	Harpacticoid copepod	11	sw
Crustacea	*Cancer magister*	Dungeness crab	232	sw
Crustacea	*Acartia clausi*	Calanoid copepod	907	sw
Crustacea	*Corophium insidiosum*	Amphipod	1100	sw
Crustacea	*Americamysis bahia*	Opossum shrimp	1865	sw
Crustacea	*Nitocra spinipes*	Harpacticoid copepod	3000	sw
Crustacea	*Gammarus fossarum*	Gammarid, epigean	200	fw
Crustacea	*Hyalella azteca*	Scud	584	fw
Crustacea	*Gammarus pseudolimnaeus*	Amphipod	874	fw
Crustacea	*Niphargus rhenorhodanensis*	Gammarid, hypogean	3970	fw
Crustacea	*Bosmina longirostris*	Water flea	461	fw
Crustacea	*Diacyclops thomasi*	Calanoid Copepod	1000	fw
Crustacea	*Ceriodaphnia reticulata*	Water flea	1270	fw
Crustacea	*Simocephalus serrulatus*	Water flea	1400	fw
Crustacea	*Ceriodaphnia dubia*	Water flea	1448	fw
Crustacea	*Simocephalus vetulus*	Water flea	1700	fw
Crustacea	*Daphnia pulex*	Water flea	1900	fw
Crustacea	*Daphnia magna*	Water flea	5910	fw
Crustacea	*Asellus aguaticus*	Isopod	2310	fw
Echinodermata	*Lytechinus variegatus*	Sea urchin	1330	sw
Echinoderms	*Strongylocentrotus purpuratus*	Purple sea urchin	15	sw
Fish	*Carassius auratus*	Goldfish	490	fw
Fish	*Therapon jarbua*	Tigerfish	1030	sw
Fish	*Therapon jarbua*	Tigerfish	3380	fw
Fish	*Thymallus arcticus*	Arctic grayling	4760	fw
Fish	*Colisa fasciatus*	Giant gaurami	6100	fw
Fish	*Morone saxatilis*	Striped bass	8659	sw
Fish	*Oncorhynchus gorbuscha*	Pink salmon	9500	sw
Fish	*Channa punctata*	Snake-head catfish	10900	fw

Freshwater (fw) and saltwater (sw) data				
Taxonomic group	**Scientific name**	**Common name**	**"Species mean" L/EC_{50} [µg As.L^{-1}]**	**fw / sw**
Fish	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	12600	fw
Fish	*Barbus sophore*	Two-spot barb	14000	fw
Fish	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	14100	fw
Fish	*Jordanella floridae*	Flagfish	14400	fw
Fish	*Oryzias latipes*	Japanese medaka	14600	fw
Fish	*Barbus javanicus*	Barb	24170	fw
Fish	*Danio rerio*	Zebra fish	28100	fw
Fish	*Oreochromis mossambicus*	Tilapia	28680	fw
Fish	*Lepomis macrochirus*	Bluegill	29168	fw
Fish	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow Trout	29974	fw
Insects	*Heptagenia sulphurea*	Mayfly	1600	fw
Insects	*Chironomus tentans*	Midge	2197	fw
Insects	*Hydropsyche pellucidula*	Mayfly	2400	fw
Insects	*Chironomus sp.*	Midge	27648	fw
Insects	*Chironomus zealandicus*	Midge	93655	fw
Macrophyta	*Lemna gibba*	Duckweed	10870	fw
Mollusca	*Crassostrea gigas*	Oyster	920	sw
Mollusca	*Crassostrea gigas*	Oyster	1370	sw
Mollusca	*Physia fontinalis*	Snail	2200	fw
Mollusca	*Crassostrea gigas*	Pacific oyster	326	sw
Annelida, Polychaeta	*Ophryotrocha labronica*	Worm	1500	sw
Annelida, Polychaeta	*Capitella capitata*	Worm	2050	sw
Protozoa	*Tetrahymena thermophila*	Ciliated protozoan	7179	fw

CHRONIC EFFECTS

Table 2: Summary of the individual and "species mean" NOECs or EC_{10} values (total risk approach) in µg $As.L^{-1}$ as used for the SSD modelling.

Freshwater (fw) and saltwater (sw) data				
Taxonomic group	**Scientific name**	**Common name**	**"Species mean" NOEC/EC_{10} [µg $As.L^{-1}$]**	**fw / sw**
Algae	*Stichogloea doederleinii*	Chrysophyte	5	fw
Algae	*Ankistrodesmus falcatus*	Green alga	10	fw
Algae	*Scenedesmus obliquus*	Green alga	10	fw
Algae, macro,	*Fucus serratus*	Brown alga	20	sw
Algae	*Skeletonema costatum*	Diatom	21.8	sw
Algae	*Chlorella vulgaris*	Green alga	30	fw
Algae	*Several algal species*	Algae	50	fw
Algae	*Champia parvula*	Red alga	60	sw
Algae	*Melosira granulata*	Diatom	75	fw
Algae	*Ochromonas vallesiaca*	Chrysophyte	75	fw
Algae	*Pseudokirchneriella subcapitata*	Green alga	161	fw
Algae	*Other algal species*	Algae	500	fw
Algae	*Desmodesmus quadricauda*	Green alga	26200	fw
Algae	*Desmodesmus subspicatus*	Green alga	34700	fw
Amphibia	*Gastrophryne carolinensis*	Narrow- mouthed toad	40	fw
Bacteria	*Vibrio fischeri*	Luminescent bacteria	3700	fw
Crustaceans	*Palaemonetes pugio*	Grass shrimp	25	sw
Crustaceans	*Daphnia pulex*	Water flea	31.6	fw
Crustaceans	*Daphnia magna*	Water flea	440	fw
Crustaceans	*Ceriodaphnia dubia*	Water flea	1068	fw
Crustaceans	*Tigriopus japonicus*	Copepode	100	sw
Crustaceans	*Eurytemora affinis*	Copepode	100	sw
Crustaceans	*Americamysis bahia*	Opossum shrimp	631	sw
Crustaceans	*Nitocra spinipes*	Harpacticoid copepod	1400	sw
Cyanobacteria	*Anabaena flos aquae*	Cyanobacteria	128	fw
Cyanobacteria	*Microcystis aeruginosa*	Cyanobacteria	7491	fw
Echinodermata	*Strongylocentrotus purpuratus*	Purple sea urchin	6.3	sw
Echinodermata	*Arbacia puntulata*	Purple-spined sea urchin	2110	sw
Fish	*Oryzias latipes*	Japanese medaka	25	fw
Fish	*Oncorhynchus kisutch*	Coho salmon	300	fw
Fish	*Oncorhynchus mykiss* (parr)	Rainbow trout	359	fw
Fish	*Clarias batrachus*	Walking catfish	1000	fw
Fish	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	1921	fw
Fish	*Jordanella floridae*	Flagfish	2130	fw
Fish	*Oncorhynchus gorbuscha*	Pink salmon	2650	sw
Macrophytes	*Rorippa nasturtium-aquaticum*	Watercress	74.9	fw
Macrophytes	*Lemna gibba*	Duckweed	980	fw
Macrophytes	*Azolla pinnata*	Water velvet	1000	fw
Macrophytes	*Myriophyllum spicatum*	Eurasian watermilfoil	2600	fw
Mollusca	*Biomphalaria glabrata*	Freshwater snail	100	fw
Mollusca	*Helisoma campanulatum*	Ramshorn snail	961	fw
Mollusca	*Lymnaea emarginata*	Pond snail	961	fw
Mollusca	*Crassostrea gigas*	Oyster	1123	sw

8.2 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

Assessment factor approach

For the assessment of chronic effects test data on freshwater organisms are available for the base data set (algae, crustaceans, fish) and for additional taxonomic groups (bacteria, macrophytes, molluscs and amphibians).
Algae appear to be the most sensitive taxonomic group in the presented freshwater data set with the lowest threshold concentration (LOEC) of 5 µg.L^{-1}, obtained with As(V) and the chrysophyta *Stichogloea doederleinii*. The test result was taken from a review article of Hörnström (1990) on a critical examination of international standard algal test methods (EPA, OECD, ISO). The author was a member of the National Environmental Protection Board, Sweden, and it is assumed that the tests were conducted according to the described standard methods fulfilling the respective validity criteria. Especially for the use in a sensitivity distribution approach, the LOEC is equated with an EC_{10} concentration. Comparable NOEC/EC_{10} values were found for marine diatoms and sea urchin embryos (> 10 µg.L^{-1} to 13 µg.L^{-1}), confirming the high chronic toxicity of arsenic compounds.

Using the assessment factor (AF) approach, an AF of 10 can be applied to the lowest threshold value of 5 µg.L^{-1} leading to the quality standard AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.5 µg As.L^{-1}.

Species sensitivity distribution (SSD) approach

Considering all presented data, including the test results classified as „additional information (Klimisch code 4), the data base was sufficient to perform a Species Sensitivity Distribution (SSD) approach to obtain a HC_5 concentration for deriving an AA-QS.
The sensitivities of the freshwater and saltwater organisms were comparable (not statistically different according to the procedure described in the Guidance Document No. 27 (EC, 2011)) and the freshwater and saltwater data were combined and used to derive both freshwater and saltwater quality standards, but with different assessment factors, if required.

The combined dataset contained 43 NOEC/EC_{10} values from eight different taxonomic groups (bacteria/cyanobacteria, algae, macrophytes, crustaceans, mollusca, fish, amphibians and echinodermata).
The data were first aggregated to one toxicity value per species (geometric mean of the values or most sensitive value per species).
Table 2 shows the species mean or individual data used as input values for deriving the HC_5 value in a Species Sensitivity Distribution (SSD) approach. The individual test results are summarised in section 12, Annex 1.

The cumulative frequency distributions of the species mean values towards As is presented in Figure 1. The ETX 2.0 software (Van Vlaardingen, 2003) was used for the HC_5 calculation.

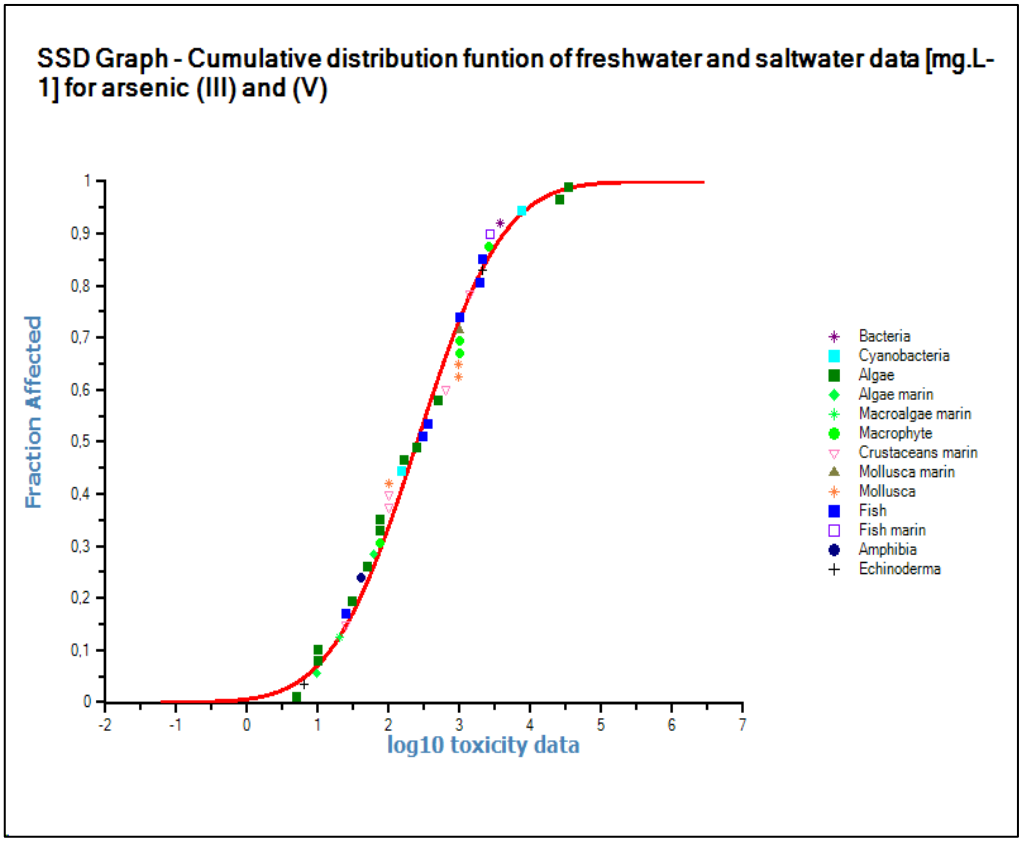


Figure 1: The cumulative frequency distributions of the species mean NOEC/EC_{10} values from the As toxicity tests in the dataset of freshwater and marine organisms (log normal curve fitting, ETX programme).

The assumption of normal distribution of the input data is accepted at all significance levels using the Anderson-Darling (data shown), Kolmogorov-Smirnov and Cramer-Mesis tests. Details of the calculations are shown below.
The median HC_5 for long-term effects was estimated to be 6.62 µg.L^{-1}.

Table 3: Statistical characteristics for the SSD for freshwater and saltwater NOEC/EC_{10} values

Hazardous concentrations: HC_5 results					
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**		
LL HC5	2.47	0.392	lower estimate of the HC5		
HC5	6.62	0.821	median estimate of the HC5		
UL HC5	14.3	1.155	upper estimate of the HC5		
sprHC5	5.79	0.763	spread of the HC5 estimate		
Goodness of Fit Toxicity data					
Anderson-Darling test for normality					
Sign. level	**Critical**	**Normal?**		**AD Statistic:**	**n:**
0.1	0.631	Accepted		0.480	43
0.05	0.752	Accepted			
0.025	0.873	Accepted			
0.01	1.035	Accepted			

Table 4: NOEC/EC_{10} range "species mean" (total As, total risk approach) that are used as input values for deriving the HC_5 values for freshwater and saltwater. Median 5th percentile values with 90% confidence bound (HC_5 with 90 % CI) for freshwater ecosystem in case of statistical extrapolation and using the assessment factor approach.

	Scenario total As, total risk approach		
	Interval of "species mean" NOEC values	**HC_5 with (90 % CI)**	**AF = 5**
(n =43)	5.0 - 34700 µg.L^{-1}	6.62 (2.47 – 14.3) µg.L^{-1}	**1.3**

Following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an assessment factor between 1 and 5 can be applied to the HC_5 value of 6.6 µg As/L^{-1} obtained with a SSD method. Due to the partly high intraspecies variability of the NOEC values and regarding possible uncertainties due to the combined As(III) and As(V) data and an assessment factor of 5 is considered appropriate for the derivation of a QS resulting in a preliminary AA-$EQS_{freshwater, eco}$ of 1.3 µg As/L^{-1} in terms of total As concentration.

The SSD derived AA-$EQS_{freshwater, eco}$ of 1.3 µg As/L^{-1} in terms of total As concentration is proposed as quality standard.

This value is about 2-times the median surface water concentration measured in Germany (FOREGS, 2005).
The AA-$EQS_{freshwater, eco}$ of 1.3 µg As.L^{-1} is protective for the species listed above concerning long-term exposure towards arsenic since the EQS is lower than the lower estimate of the HC_5 value and below the lowest algal NOEC/EC_{10} of 5.0 µg As/L^{-1}.

Marine environment

Assessment factor approach

Data were available for three additional marine taxonomic groups other than algae, crustaceans and fish: echinodermata, mollusca and macroalgae).
The sensitivities of the freshwater and saltwater organisms were comparable (statistically not different according to the procedure described in the Guidance Document No. 27 (EC, 2011)) and the freshwater and saltwater data were combined and used to derive both freshwater and saltwater quality standards.
Using the assessment factor (AF) approach, an AF of 10 can be applied to the lowest threshold value of 5 µg.L^{-1} obtained with a freshwater alga, since two long-term results from additional marine taxonomic groups were available, leading to the quality standard AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.5 µg As.L^{-1}.

Species sensitivity distribution (SSD) approach

As described above (see 8.2.1, SSD approach, Table 2 and Figure 1) the combined dataset contained 43 NOEC/EC_{10} values from eight different taxonomic groups (bacteria/cyanobacteria, algae, macrophytes, crustaceans, mollusca, fish, amphibians and echinodermata).
The median HC_5 for long-term effects was estimated to be 6.62 µg.L^{-1}.

Following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an assessment factor between 1 and 5 can be applied to the HC_5 value of 6.6 µg As/L^{-1} obtained with a SSD method. Due to the partly high intraspecies variability of the NOEC values and regarding possible uncertainties due to the combined As(III) and As(V) data and an assessment factor of 5 is considered appropriate for

the derivation of a QS. To account for the additional uncertainties with extrapolation for the marine ecosystem, a higher AF is not justified since at least long-term results from at least two additional marine taxonomic groups were available.
The application of an AF of 5 resulted in a AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 1.3 µg As/L^{-1} in terms of total As concentration, as for the freshwater ecosystem.

The SSD derived AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 1.3 µg As/L^{-1} in terms of total As concentration is proposed as quality standard.

The AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 1.3 µg As.L^{-1} is protective for the species listed above concerning long-term exposure towards arsenic since the EQS is lower than the lower estimate of the HC_5 value and below the lowest marine NOEC of 6.3 µg As.L^{-1} (*Strongylocentrotus purpuratus)* and the lowest individual diatom (saltwater) NOEC of 7.0 µg As/L^{-1}.

8.3 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

Effect data on freshwater organisms are available for the base data set (algae, crustaceans, fish) and for additional taxonomic groups (bacteria, protozoa, macrophytes, insecta and amphibians).
Data on additional specific marine taxonomic groups (echinodermata, annelida and marine mollusca) are also available. The sensitivities of the most sensitive freshwater and saltwater organism groups (algae and crustacean) were comparable (not statistically different according to the procedure described in the Guidance Document No. 27 (EC, 2011)) and the freshwater and saltwater data were combined and used to derive both freshwater and saltwater quality standards, but with different assessment factors, if required. The species means are shown in 1 and the individual data are shown in Annex 2 (section 13).

From the combined dataset the lowest EC_{50} values of 11 µg.L^{-1}, 14 µg.L^{-1} and 15 µg.L^{-1} were obtained with the marine copepod *Tigriopus brevicornis,* the freshwater green alga *Chlamydomonas reinhardtii* in phosphate limited growth media (Wang et al., 2013) and the marine diatom *Skeletonema costatum.*
However, the two mentioned algal species and crustaceans appear to be the most sensitive organism groups with EC_{50} values ranging from 11 to 5910 µg.L^{-1} (n = 19).
According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an assessment factor of 10 can be applied when the most sensitive taxonomic group is included in the data set and the mode of toxic action of the substance is known.
The primary mechanism of arsenite toxicity is considered to result from its binding to protein sufhydryl groups. Arsenate is known to affect oxidative phosphorylation by competition with phosphate (Lepper et al., 2007).
Using the assessment factor (AF) approach, an AF of 10 can be applied to the lowest freshwater EC_{50} value of 11 µg.L^{-1} leading to a quality standard MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 1.1 µg As.L^{-1}.

Species sensitivity distribution (SSD) approach

Considering all presented data, including the test results classified as „additional information (Klimisch code 4), the data base was sufficient to perform a Species Sensitivity Distribution (SSD) approach to obtain a HC_5 concentration for deriving the MAC-$QS_{freshwater}$.

A substantial amount of fresh- and saltwater short-term data was available covering 69 LC_{50}/EC_{50} datapoints of 11 organism groups (bacteria, protozoa, algae, macrophyta, crustacea, fish, insecta, echinodermata, amphibia, mollusca and annalida). The criteria for applying a species sensitivity distribution (SSD) were fulfilled.
The data were first aggregated to one toxicity value per species (geometric mean of the values or most sensitive value per species).
1 shows the species mean or individual data used as input values for deriving the HC_5 value in a Species Sensitivity Distribution (SSD) approach. The individual test results are summarised in section 13, Annex 2.
The ETX 2.0 software (Van Vlaardingen, 2003) was used for the HC_5 calculation. The cumulative frequency distribution (SSD) of the mean L/EC_{50} values towards As is presented in 1.

The assumption of normal distribution of the input data is accepted at all significance levels using the Anderson-Darling (data shown), Kolmogorov-Smirnov and Cramer-Mesis tests are shown below in Table 5.
The generic median HC_5 for short-term effects was estimated to be 66.6 µg.L^{-1}.

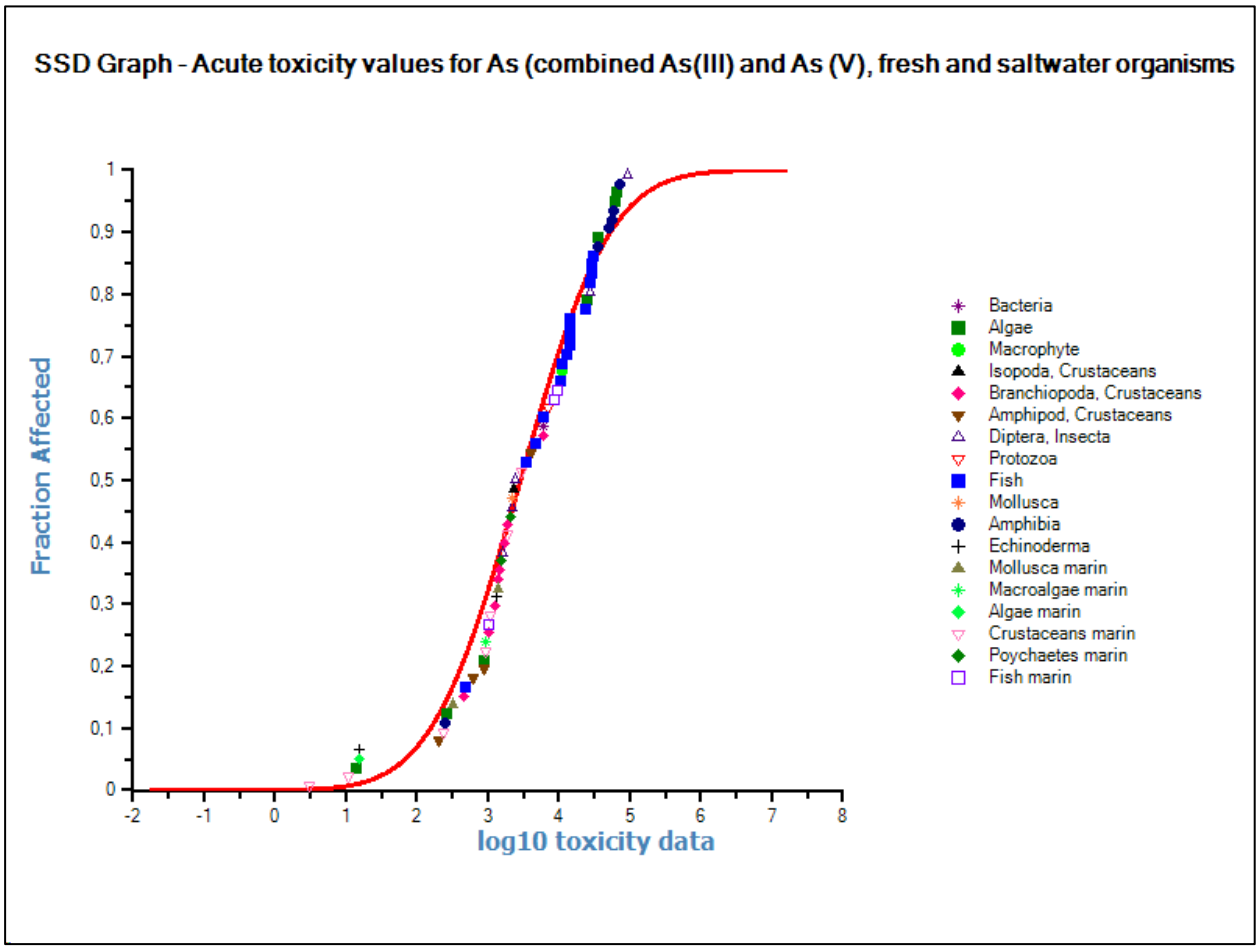


Figure 2: The cumulative frequency distributions of the species mean L/EC_{50} values from the As toxicity tests in the dataset of freshwater and marine organisms (log normal curve fitting, ETX programme).

The assumption of normal distribution of the input data is accepted at the significance levels ≤ 0.05 using the Cramer-Mesis test for normality. Details of the calculations are shown below.
The median HC_5 for long-term effects was estimated to be 66.6 µg.L^{-1}.

Table 5: Statistical characteristics for the SSD for freshwater and saltwater L/EC_{50} values

Hazardous concentrations: HC_5 results					
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**		
LL HC5	30.7	1.487	lower estimate of the HC5		
HC5	66.6	1.823	median estimate of the HC5		
UL HC5	126	2.101	upper estimate of the HC5		
sprHC5	4.11	0.614	spread of the HC5 estimate		
Goodness of Fit Toxicity data					
Cramer von Mises test for normality					
Sign. level	**Critical**	**Normal?**		**AD Statistic:**	**n:**
0.1	0.104	Rejected		0.122	69
0.05	0.126	Accepted			
0.025	0.148	Accepted			
0.01	0.179	Accepted			

Table 6: L/EC_{50} range "species mean" (total As, total risk approach) that are used as input values for deriving the HC_5 values for the freshwater or saltwater. Median 5th percentile values with 90% confidence bound (HC_5 with 90 % CI) for freshwater ecosystem in case of statistical extrapolation and using the assessment factor approach.

	Scenario total As, total risk approach		
	Interval of "species mean" NOEC values	**HC_5 with (90 % CI)**	**AF = 10**
(n =69)	3.0 –93655 µg.L^{-1}	66.6 (30.7 – 126) µg.L^{-1}	**6.6**

Following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an assessment factor of 10 should be applied to the short-term HC_5 value of 667 µg As/L^{-1} obtained with a SSD method resulting in a proposed MAC-$EQS_{freshwater, eco}$ of 6.6 µg As/L^{-1} in terms of total As concentration.

The SSD derived AA-$EQS_{freshwater, eco}$ of 6.6 µg As/L^{-1} in terms of total As concentration is proposed as quality standard.

This value is 2.7 times the 90-percentil concentration found in German surface waters (FOREGS, 2005).
The AA-$EQS_{freshwater, eco}$ of 6.6 µg As.L^{-1} is protective for the freshwater species listed above concerning short-term exposure towards arsenic since the EQS is below the lowest algal E_rC_{50} for *Chlamydomonas reinhardtii* 14 µg As/L^{-1}.

Marine environment

Assessment factor approach

Data were available for three additional marine taxonomic groups other than algae, crustaceans and fish: echinodermata, mollusca and annelida).
The sensitivities of the most sensitive freshwater and saltwater organism groups (algae and crustacean) were statistically not different according to the procedure described in the Guidance

Document No. 27 (EC, 2011)) and the freshwater and saltwater data were combined and used to derive both freshwater and saltwater quality standards.
Using the assessment factor (AF) approach, an AF of 10 can be applied to the lowest reliable threshold value of 11 µg.L^{-1} (saltwater copepod *Tigriopus brevicornis)* since two long-term results from additional marine taxonomic groups were available, leading to the quality standard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ of 1.1 µg As.L^{-1}.

Species sensitivity distribution (SSD) approach

As described above (see 8.3.1, SSD approach) the combined dataset contained 69 L/EC_{50} values from eleven different taxonomic groups (bacteria, protozoa, algae, macrophyta, crustacea, fish, insecta, echinodermata, amphibia, mollusca and annelida).
The median HC_5 for long-term effects was estimated to be 66.6 µg.L^{-1}.

Following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an assessment factor of 10 should be applied to the short-term HC_5 value of 66.6 µg As/L^{-1} obtained with a SSD method. To account for the additional uncertainties with extrapolation for the marine ecosystem, a higher AF is not justified since long-term results from at least two additional marine taxonomic groups are available.
The application of an AF of 10 resulted in a MAC-$EQS_{saltwater, eco}$ of 6.6 µg As.L^{-1} in terms of total As concentration, as for the freshwater ecosystem.

The MAC-$EQS_{saltwater, eco}$ of 6.6 µg As.L^{-1} is protective for the species listed above concerning short-term exposure towards arsenic except for the lowest EC_{50} of 3 µg.L^{-1} obtained with the saltwater shrimp *Penaeus chinensis.* This lowest invertebrate value, cited in the ECOTOX database, was a report of a 96 h LC_{50} of 3 µg.L^{-1} As(III) for the prawn, *Penaeus chinensis* (Chen and Chen, 1990). This value was taken from an English abstract of a Chinese publication and it has not been possible to verify its reliability. The value was used as additional information and included in the SSD modelling. Therefore, the obtained MAC-$EQS_{saltwater, eco}$ of 6.6 µg As.L^{-1} can be considered as worst-case concentration. Without the LC_{50} of 3 µg.L^{-1} a MAC-$EQS_{saltwater, eco}$ of 9.3 µg As.L^{-1} would be derived, very close to the lowest reliabel LC_{50} of 11 µg.L^{-1} (*Tigriopus brevicornis*).

The SSD derived MAC-$EQS_{saltwater, eco}$ of 6.6 µg As/L^{-1} in terms of total As concentration is proposed as quality standard.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

As summarised from WHO (2001) in Lepper et al. (2007), the extent of arsenic adsorption (Kp) depends strongly upon the pH of the water, the arsenic oxidation state and the temperature. In acidic and neutral waters, As(V) is extensively adsorbed, while As(III) is relatively weakly adsorbed. In waters with a high pH, Kp values are considerably lower for both oxidation states:

- Log Kp (sediment/water) – estimated 3.82
- Log Kp (particulate matter/water) – estimated 4.00

Liber et al. (2011) published 10-day studies with 7 -14 d old *Hyalella azteca* und 8 d old *Chironomus dilutus* exposed to sediment spiked with As(III).
For *H. azteca* the LC_{50} was 532 000 µg As(III).kg^{-1} sediment dw and for *C. dilutus* LC_{50} 642 000 µg As(III).kg^{-1} sediment dw. The measured As concentrations in the pore water were 27 750 and 45 290 µg.L^{-1}. The NOEC values (survival and growth) obtained after the 10 d exposure were 462 000 µg As(III).kg^{-1} sediment dw for *H. azteca*. The NOEC values for survival and growth of *C. dilutus* were 39 000 and < 39 000 µg As(III).kg^{-1} sediment dw, respectively.

Respective arsenic concentrations in pore water were measured to be 16 430 and 420 µg $As.L^{-1}$.
The test results were not used for the derivation of a sediment quality standard, since the test design differs significantly from that of the international test guidelines. The age of the animals at test start was higher than used in standard guidelines and therefore it is assumed that the animals showed low sensitivity; the test duration of 10 d was too short for a chronic test (*Chironomus,* chronic test duration is 28 d). The tests can be used as additional information regarding short-term effects of arsenic in sediment on benthic organisms.

The $QS_{sediment, EqP}$ was therefore calculated using the equilibrium portioning method (EqP) according to the Guidance Document (EC, 2011) based on the AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 1.3 µg.L^{-1} and the estimated Kp values for sediment-water (6607 L.kg^{-1}) and particulate matter-water (10 000 L.kg^{-1}) (Lepper et al., 2007). The calculated sediment concentrations for the $QS_{sediment, EqP, dw}$ ranged between 8590 and 13 000 µg As.kg^{-1} sediment dw or for the $QS_{sediment, EqP, ww}$ between 3304 and 5000 µg As.kg^{-1} sediment ww.
Using the highest of the measured K_d values (450 L.kg^{-1}) determined with natural sediment by Mamindy-Pajany et al. (2013) the $QS_{sediment, EqP, dw}$ was calculated to be 263 000 µg As.kg^{-1} sediment dw (101 154 µg As.kg^{-1} sediment ww).

8.5 Proposal for QS values

Tentative QS_{water}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	SSD acute data,	10	6.6 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$	HC_5 : 66.6 µg.L^{-1}		
AA-$QS_{freshwater, eco}$	SSD chronic data,	5	1.3 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	HC_5 : 6.6 µg.L^{-1}		
$QS_{sediment, freshwater, EqP}$	AA-$QS_{freshwater, eco}$ 1.3 µg.L^{-1}	EqP[1]	8590 - 263000 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater, EqP}$			3304 – 101150 µg.kg^{-1}_{dw}

[1] estimated $Kp_{sediment-water}$ (6607 L.kg^{-1}) and $Kp_{particulate\ matter-water}$ (10000 L.kg^{-1}) (Lepper et al., 2007) and a measured $Kd_{natural\ sediment-water}$ (450 L.kg^{-1}) (Mamindy-Pajany et al., 2013) were used

8.6 Secondary poisoning

According to Lepper et al. (2007): “There is no evidence of biomagnification of arsenic in food chains, with the possible exception of algae and higher plants. Secondary poisoning of predators, e.g. mammals and birds, is not considered a significant risk and PNECs for secondary poisoning are not proposed”.

Secondary poisoning of top predators		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Not considered in this report	
Avian oral toxicity	Not relevant	

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment Factor**	**Tentative QS**
No assessment required	Not relevant		

8.7 Human health

According to EFSA (2014):
“Inorganic As is more toxic than organic arsenic compounds. Although both forms of inorganic As are potentially harmful to human health, As(III) is considered more toxic than As(V) (Hughes et al., 2011). The International Agency for Research on Cancer (IARC) classified arsenic and inorganic As compounds as ‘carcinogenic to humans’ (Group 1) based on sufficient evidence of carcinogenicity in humans (IARC, 1973, 1980). In 2010 the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) withdrew the provisional tolerable weekly intake (PTWI) of 15 µg/kg b.w. Based on epidemiological studies, JECFA identified a benchmark dose lower confidence limit for a 0.5 % increased incidence of lung cancer ($BMDL_{0.5}$) of 3.0 µg/kg b.w. per day (2-7 µg/kg b.w. per day based on the range of estimated total dietary exposure) (WHO, 2011b).

Prior to that, in its Scientific Opinion on Arsenic in Food the EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM Panel) had concluded that the PTWI of 15 $\mu g.kg^{-1}_{bw}$ was no longer appropriate as the Panel established a $BMDL_{0.1}$ between 0.3 and 8 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ for an increased risk of cancer of the lung, skin and bladder, as well as skin lesions (EFSA CONTAM Panel, 2009).
Currently, there are no maximum levels (MLs) established for arsenic in food at EU level, although MLs are laid down in national legislation in some Member States (MSs) (EFSA; 2014). For water intended for human consumption (Council Directive 98/83/EC) a parametric value of 10 µg/L is established without distinguishing forms of arsenic, while for natural mineral waters (Commission Directive 2003/40/EC) a ML of 10 $\mu g.L^{-1}$ is laid down for total arsenic (tAs).”

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Not considered in this report	-
CMR	yes	IARC, 1973, 1980

Due to the cancerogenic properties of arsenic the assessment of its effects on human health via consumption of fishery products is not justified.

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$	Assess-ment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$
Human health	$BMDL_{0.1}$ between 0.3 and 8 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ for an increased risk of cancer of the lung, skin and bladder, as well as skin lesions (EFSA CONTAM 2009) $BMDL_{0.5}$) of 3.0 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (2-7 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ based on the range of estimated total dietary exposure) (WHO, 2011)	-	-

BMDL0.X = benchmark dose lower confidence limit for a 0.X % increased incidence of cancer

Human health via consumption of drinking water			Master reference
Existing drinking water standard(s)	total arsenic, parametric value	10 $\mu g.L^{-1}$	Directive 98/83/EC (EU, 1998)
	mineral water, total arsenic	10 $\mu g.L^{-1}$	Directive 2003/40/EC (EC, 2003)
	Germany: mineral water, total arsenic	5 $\mu g.L^{-1}$	Min/TafelWV, 2006

8.8 Mode of action

The primary mechanism of arsenite (As(III)) toxicity is considered to result from its binding to protein sufhydryl groups. Arsenate (As(V)) is known to affect oxidative phosphorylation by competition with phosphate (Lepper et al., 2007).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

The quality standard for sediment was derived using the Equilibrium partitioning approach. Due to the varying Kd values a wide range of sediment concentrations were calculated. A valid chronic toxicity study according to current guidelines would support the derivation of a reliable $QS_{sediment}$.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Ansaldo, M., Nahabedian, D.E., Di Fonzo, C. and Wider, E.A. (2009). Effect of cadmium, lead and arsenic on the oviposition, hatching and embryonic survival of biomphalaria glabrata. Science of The Total Environment 407, 1923-1928.

EFSA (2014). European Food Safety Authority. Dietary exposure in inorganic arsenic in the European population EFSA Journal 12 (3).

Barrows, M.E., Petrocelli, S.R., Macek, K.J. and Carroll, J.J. (1980). Bioconcentration and elimination of selected water pollutants by bluegill sunfish (Lepomis macrochirus). In Dynamics, Exposure and Hazard Assessment of Toxic Chemicals (ed. R Haque), 379–392. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science.

Birge, W.J. (1978). Aquatic toxicology of trace elements of coal and fly ash. In Department of Energy (DOE) Symposium Series Energy and Environmental Stress in Aquatic Systems (Augusta, GA. (1977), edited by J.H. Thorp and J.W.Gibbons, 48, 219–240. Springfield, VA: DOE.

Birge, W.J., Black, J.A. and Westerman, A.G. (1979). Evaluation of aquatic pollutants using fish and amphibian eggs as bioassay organisms. In Proceedings of Symposium on Animals as Monitors of Environmental Pollutants (1977), edited by CT Storrs, S W Nielsen, G Migaki, and D G Scarpelli, 108–118. Washington, DC: National Academy of Sciences.

Birge, W.J., Hudson J.E., Black J.A. and Westerman, A.G. (1978). Embryo-larval bioassays on inorganic coal elements and in situ biomonitoring of coal-waste effluents. In Proceedings of US Fish and Wildlife Service Symposium on Surface Mining and Fish/Wildlife Needs in Eastern United States, edited by D E Samuel, J R Stauffer, C H Hocutt and W T Mason, 97–104. Washington, DC: US Fish and Wildlife Service.

Bissen, M. and Frimmel, F.H. (2003). Arsenic - a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica 31, 9-18.

Bogaerts, P., Bohatier, J. and Bonnemoy, F. (2001). Use of the ciliated protozoan tetrahymena pyriformis for the assessment of toxicity and quantitative structure–activity relationships of xenobiotics: Comparison with the microtox test. Ecotoxicology and Environmental Safety 49, 293-301.

Borgmann, U., Couillard, Y., Doyle, P. and Dixon, D.G. (2005). Toxicity of sixty-three metals and metalloids to hyalella azteca at two levels of water hardness. Environmental Toxicology and Chemistry 24, 641-652.

Brockbank, C.I., Batley, G.E. and Low, G.C. (1988). Photochemical deposition of arsenic species in natural waters. Environmental Technology Letters 9, 12, 1361–1366.

Brodeur, J.C., Asorey, C.M., Sztrum, A. and Herkovits, J. (2009). Acute and subchronic toxicity of arsenite and zinc to tadpoles of rhinella arenarum both alone and in combination. Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues 72, 884-890.

Buhl, K.J. and Hamilton S.J. (1990). Comparative toxicity of inorganic contaminants released by placer mining to early life stages of salmonids. Ecotoxicology and Environmental Safety 20, 325–342.

Burton, G., Lazorchak, J.M., Waller, W.T. and Lanza, G.R. (1987). Arsenic toxicity changes in the presence of sediment. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 38, 491-499.

BVL (2010). Herausgeber: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Dienststelle Berlin, Mauerstraße 39 – 42, D-10117 Berlin. Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2010. ISBN 978-3-0348-0265-9 Springer Basel AG.

Call, D.J., Brooke, L.T., Ahmad, N. and Richter, J.E. (1983). Toxicity and metabolism studies with EPA priority pollutants and related chemicals in freshwater organisms. EPA 600/3-83-095. Duluth, MN: US EPA.

Canivet, V., Chambon, P. and Gibert, J. (2001). Toxicity and bioaccumulation of arsenic and chromium in epigean and hypogean freshwater macroinvertebrates. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 40, 345–354.

Chen, B., and Chen, M. (1990). Acute toxicity of arsenic, phenol, mercury and chromium to the larvae of Penaeus orientali [In Chinese; English abstract]. Marine Sciences/Haiyang Kexue 3, 51–53

Chen, C.Y., Sillett, K.B., Folt, C.L., Whittemore, S.L and Barchowsky, A. (1999) Molecular and demographic measures of arsenic stress in Daphnia pulex. Hydrobiologia 401, 229–238.

Chen, F., Chen, W. and Dai, S. (1994). Toxicities of four arsenic species to Scenedesmus obliguus and influence of phosphate on inorganic arsenic toxicities. Toxicology and Environmental Chemistry 41, No. 1/2, 1–7.

De Foe, D.L. (1982). Arsenic (V) test results US EPA, Duluth, MN. Memo to R L Spehar, US EPA, Duluth, MN, as cited in ECOTOX database.

Den Dooren de Jong, L.E. (1965). Tolerance of Chlorella vulgaris for metallic and non- metallic ions. Antonie van Leeuwenhoek Journal of Microbiology and Serology 31, 301–313.

EC (2003). Commission Directive 2003/40/EC of 16 May 2003 establishing the list, concentration limits and labelling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions for using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral waters and spring waters. OJ L 126, 22/05/2003, p. 34–39.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

Dwyer, F.J., Burch, S.A, Ingersoll, C.G. and Hunn, J.B. (1992). Toxicity of trace element and salinity mixtures to striped bass (Morone saxatilis) and Daphnia magna. Environmental Toxicology and Chemistry 11, 513–520.

EFSA (2014). European Food Safety Authority Scientific report: Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. EFSA Journal 2014; 12(3):3597 [68 pp.]. doi:10.2903/j.efsa.2014.3597.

Eisler, R. (1988). Arsenic hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. . U.S. FFish and Wildlife Service. Biological Report. 85(1.12).

Elnabarawy, M.T., Welter, A.N. and Robideau, R.R. (1986). Relative sensitivity of three Daphnid species to selected organic and inorganic chemicals. Environmental Toxicology and Chemistry 5, 393–398.

OPP (2000). U.S. Environmental Protection Agency and Office of Pesticide Programs. . Pesticide Ecotoxicity Database (Formerly: Environmental Effects Database (EEDB)). Environmental Fate and Effects Division, U.S.EPA, Washington, D.C.

Ettajani, H., AmiardTriquet, C., Jeantet, A.Y. and Amiard, J.C. (1996). Fate and effects of soluble or sediment-bound arsenic in oysters (Crassostrea gigas Thun). Archives of Environmental Contamination and Toxicology 31, 38–46.

FOREGS (2005). Geochemical atlas of Europe - Statistical data of analytical results. http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/articles/Statistics.pdf.

Forget, J., Pavillon, J.F., Menasria, M.R. and Bocquene, G. (1998). Mortality and LC50 values for several stages of the marine copepod Tigriopus brevicornis (Muller) exposed to the metals arsenic and cadmium and the pesticides atrazine, carbofuran, dichlorvos, and malathion. Ecotoxicology and Environmental Safety 40, 239–244.

Fulladosa, E., Murat, J.C., Martinez, M. and Villaescusa, I. (2004). Effect of pH on arsenate and arsenite toxicity to luminescent bacteria (Vibrio fischeri). Archives of Environmental Contamination and Toxicology 46, 176–182.

Garman, G.D., Anderson, S.L and Cherr, G.N. (1997). Developmental abnormalities and DNA-protein crosslinks in sea urchin embryos exposed to three metals. Aquatic Toxicology 39, 247–265.

Geiszinger, A., Goessler, W., Pedersen, S.N. and Francesconi, K.A. (2001). Arsenic biotransformation by the brown macroalga Fucus serratus. Environmental Toxicology and Chemistry 20, 2255–2262.

Gong, Y., Chou, H.N., Tu, C.D., Liu, X., Liu, J. and Song, L. (2009). Effects of arsenate on the growth and microcystin production of Microcystis aeruginosa isolated from Taiwan as influenced by extracellular phosphate. Journal of Applied Phycology 21, 225-231.

Gupta, A.K. and Chakrabarti, P. (1993). Toxicity of arsenic to freshwater fishes Mystus vittatus (Bloch) and Puntius javanicus (Blkr). Environmental Ecology 11, 808–811.

Hansen, L.J., Whitehead, J.A. and Anderson, S.L. (2002). Solar UV radiation enhances the toxicity of arsenic in Ceriodaphnia dubia. Ecotoxicology 11, 279–287.

Hoang, T.C., Gallagher, J.S. and Klaine, S.J. (2007). Responses of daphnia magna to pulsed exposures of arsenic. Environmental Toxicology 22, 308-317.

Holland, G.A., Lasater, J.E., Neumann, E.D. and Eldridge, W.E. (1960). Toxic effects of organic and inorganic pollutants on young salmon and trout. State of Washington Department of Fish (Seattle, WA) Research Bulletin No. 5, 263.

Hörnström, E. (1990). Toxicity test with algae – a discussion on the batch method. Ecotoxicology and Environmental Safety 20, 343–353.

HSDB (2005). Hazardous Substances Data Bank [online]. Division of Specialized Information Services (SIS) of the US National Library of Medicine (NLM), Toxicology Data Network (TOXNET®): Bethesda, MD: SIS. http://toxnet.nlm.nih.gov/. Last Revision Date: 2005-08-23. [Accessed May 2014]

IARC (1973). International Agency for Research on Cancer Arsenic and Inorganic Arsenic Compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 2, 48. Lyon, France: IARC.

IARC (1987). International Agency for Research on Cancer. Arsenic and Arsenic Compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7, 100. Lyon, France: IARC.

Ikemoto, T., Phuc Cam Tu, N., Okuda, N., Iwata, A., Omori, K., Tanabe, S., Cach, Tuyen, B. and Takeuchi, I. (2008). Biomagnification of trace elements in the aquatic food web in the Mekong delta, South Vietnam using stable carbon and nitrogen isotope analysis. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 54: 504-515.

IKSR (2009). Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR), Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn (ICBR). Ableitung von Umweltqualitätsnormen für die Rhein-relevanten Stoffe.

Ishaque, A.B., Tchounwou, P.B., Wilson, B.A. and Washington, T. (2004). Developmental arrest in Japanese medaka (Oryzias latipes) embryos exposed to sublethal concentrations of atrazine and arsenic trioxide. Journal of Environmental Biology 25, 1–6.

Jana, S., Sahana, S.S., Choudhuri, M.A. and Choudhuri, D.K. (1986). Heavy metal pollutant induced changes in some biochemical parameters in the freshwater fish Clarias batrachus L. Acta Physiologica Academiae Scientiarum Hungaricae 68, 39– 43.

Jeyasingham, K. and Ling, N. (2000). Acute toxicity of arsenic to three species of new zealand chironomids: Chironomus zealandicus, chironomus sp. A and polypedilum pavidus (diptera, chironomidae). Bull. Environ. Contam. Toxicol. 64, 708-715.

Khangarot, B.S. and Ray, P.K. (1989). Sensitivity of midge larvae of Chironomus tentans Fabricius (Diptera Chironomidae) to heavy metals. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 42, 325–330.

Khangarot, B.S., Sehgal, A. and Bhasin, M.K. (1985). Man and biosphere – studies on the Sikkim Himalayas. Part 5: acute toxicity of selected heavy metals on tadpoles of Rana hexadactyla. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica 13, 259–263.

Klauda, R.J. (1986). Acute and chronic effects of waterborne arsenic and selenium on the early life stages of striped bass (Morone saxatilis). Report No. JHU/APL PPRP-98. Report to Maryland Power Plant Siting Program. Laurel, MD: John Hopkins University.

Kramárová, Z., Fargašová, A., Molnárová, M. and Bujdoš, M. (2012). Arsenic and selenium interactive effect on alga Desmodesmus quadricauda. Ecotoxicology and Environmental Safety 86, 1-6.

Krishnakumari, L., Varshney, P.K., Gajbhiye, S.N., Govindan, K. and Nair, V.R. (1983). Toxicity of some metals on the fish Therapon jarbua (Forsskal 1775). Indian Journal of Marine Sciences 12, 64–66.

Lee, C.K., Low, K.S. and Hew, N.S. (1991). Accumulation of arsenic by aquatic plants. Science of the Total Environment 103 (2/3), 215–227.

Lee, K.-W., Raisuddin, S., Hwang, D.-S., Park, H.G., Dahms, H.-U., Ahn, I.-Y. and Lee, J.-S. (2008). Two-generation toxicity study on the copepod model species tigriopus japonicus. Chemosphere 72, 1359-1365.

Lepper, P., Sorokin, N., Maycock, D., Crane, M., Atkinson, C., Hope, S.-J. and Comber, S. (2007). Preconsultation report: Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: arsenic (total dissolved). Published by: Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol, BS32 4UD (www.environment-agency.gov.uk).

Levy, J.L., Stauber, J.L., Adams, M.S., Maher, W.A., Kirby, J.K. and Jolley, D.F. (2005). Toxicity, biotransformation, and mode of action of arsenic in two freshwater microalgae (chlorella sp. And monoraphidium arcuatum). Environmental Toxicology and Chemistry 24, 2630-2639.

Liao, C.M., Tsai, J.W., Ling, M.P., Liang, H.M., Chou, Y.H. and Yang, P.T. (2004). Organ- specific toxicokinetics and dose-response of arsenic in tilapia Oreochromis mossambicus. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 47, 502– 510.

Liber, K., Doig, L.E. and White-Sobey, S.L. (2011). Toxicity of uranium, molybdenum, nickel, and arsenic to hyalella azteca and chironomus dilutus in water-only and spiked-sediment toxicity tests. Ecotoxicology and Environmental Safety 74, 1171-1179.

Lima, A.R., Curtis, C., Hammermeister, D.E., Markee, T.P., Northcott, C.E. and Brooke, L.T. (1984). Acute and chronic toxicities of arsenic(III) to fathead minnows, flagfish, daphnids and an amphipod. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 13, 595–601.

Lindsay, D.M. and Sanders, J.G. (1990). Arsenic uptake and transfer in a simplified estuarine food chain. Environmental Toxicology and Chemistry 9, 391–395.

Lussier, S.M., Gentile, J.H. and Walker, J. (1985). Acute and chronic effects of heavy metals and cyanide on Mysidopsis bahia (Crustacea: Mysidacea). Aquatic Toxicology 7, 25–35.

Lynch, T.R., Popp, C.J. and Jacobi, G.Z. (1988). Aquatic insects as environmental monitors of trace mental contamination: Red River, New Mexico. Water, Air and Soil Pollution 42, 19–31.

Maeda, S., Nakashima, S., Takeshita, T. and Higashi, S. (1985). Bioaccumulation of arsenic by freshwater algae and the application to the removal of inorganic arsenic from an aqueous phase. Part II. By Chlorealla vulgaris isolated from arsenic polluted environment. Separation Science and Technology 20, 153–161.

Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Géret, F., Galgani, F., Battaglia-Brunet, F., Marmier, N. and Roméo, M. (2013). Arsenic in marine sediments from french mediterranean ports: Geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology. Chemosphere 90, 2730-2736.

Mance, G., Musselwhite, C. and Brown, V.M. (1984). Proposed Environmental Quality Standards for List II substances in water: arsenic. TR 212. Prepared for the Department of the Environment (DoE). Medmenham, Buckinghamshire: WRc.

Martin, M., Osborn, K.E., Billig, P. and Glickstein, N. (1981). Toxicities of ten metals to Crassostrea gigas and Mytilus edulis embryos and Cancer magister larvae. Marine Pollution Bulletin 12, 305–308.

Mayer, F.L.J. and Ellersieck, M.R. (1986). Manual of acute toxicity: interpretation and data base for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals. Resource Publication No. 160. Washington, DC: US Fish and Wildlife Service.

Min/TafelWV (2006). Mineral- und Tafelwasser-Verordnung vom 1. August 1984 (BGBl. I S. 1036), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 1. Dezember 2006 (BGBl. I S. 2762) geändert worden ist.

Mkandawire, M., Taubert, B. and Dudel, E.G. (2006). Limitations of growth-parameters in lemna gibba bioassays for arsenic and uranium under variable phosphate availability. Ecotoxicology and Environmental Safety 65, 118-128.

Mount, D.I and Norberg, T.J. (1984). A seven-day life-cycle Cladoceran toxicity test. Environmental Toxicology and Chemistry 3, 425–434.

Naumann, B., Eberius, M. and Appenroth, K.-J. (2007). Growth rate based dose–response relationships and ec-values of ten heavy metals using the duckweed growth inhibition test (iso 20079) with Lemna minor l. Clone st. Journal of Plant Physiology 164, 1656-1664.

Nichols, J.W., Wedemeyer, G.A., Mayer, F.L., Dickhoff, W.W., Gregory, S.V. and Yasutake, W.T. (1984). Effects of freshwater exposure to arsenic trioxide on the Parr–Smolt transformation of Coho salmon (Oncorhynchus kisutch). Environmental Toxicology and Chemistry 3, 143–149.

Norwood, W., Borgmann, U. and Dixon, D. (2007). Chronic toxicity of arsenic, cobalt, chromium and manganese to< i> hyalella azteca</i> in relation to exposure and bioaccumulation. Environmental pollution 147, 262-272.

Novak, A., Walters, B.S. and Passino, D.R.M. (1980). Toxicity of contaminants to invertebrate food organisms. Progress in Fish Research 1980. Ann Arbor, MI: Great Lakes Fish Laboratory, US Fish and Wildlife Service.

WHO (2001). World Health Organisation. Environmental Health Criteria 224. Arsenic and Arsenic Compounds. 2nd Edition. Geneva, 2001.

Ozturk, F., Duman, F., Leblebici, Z. and Temizgul, R. (2010). Arsenic accumulation and biological responses of watercress (nasturtium officinale r. Br.) exposed to arsenite. Environmental and Experimental Botany 69, 167-174.

Pandey, K. and Shukla, J.P. (1979). Arsenic toxicity in a tropical fresh water fish, Puntius sophore. National Academy of Science Letters (India) 2 (11), 425–426.

Passino, D.R.M and Novak, A.J. (1984). Toxicity of arsenate and DDT to the Cladoceran Bosmina longirostris. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 33, 325–329.

Pauli, W., Berger, S., Jaskulka, L. and Schmitz, S. (1993). A case for the inclusion of a protozoan test in aquatic toxicity assessment using tetrahymena. Science of The Total Environment 134, Supplement 1, 779-786.

Planas, D. and Healey, F.P. (1978). Effects of arsenate on growth and phosphorus metabolism of phytoplankton. Journal of Phycology 14, 337–341.

Ravera, O., Cenci, R., Beone, G.M., Dantas, M. and Lodigiani, P. (2003). Trace element concentrations in freshwater mussels and macrophytes as related to those in their environment. Journal of Limnology 62, 61-70.

Ravera, O., Beone, G.M., Trincherini, P.R. and Riccardi, N. (2007). Seasonal variations in metal content of two Unio pictorum mancus (Mollusca, Unionidae) populations from two lakes of different trophic state. Journal of Limnology 66: 28-39.

Reish, D.J. (1993). Effects of metals and organic compounds on survival and bioaccumulation in two species of marine Gammaridean amphipod, together with a summary of toxicological research on this group. Journal of Natural History 27, 781–794.

Reish, D.J. and Lemay, J.A. (1991). Toxicity and bioconcentration of metals and organic compounds by Polychaeta. Ophelia, Suppl. 5, 653–660.

Sanders, J.G. (1979). Effects of arsenic speciation and phosphate concentration on arsenic inhibition of Skeletonema costatum (Bacillariophyceae). Journal of Phycology 15, 424–428.

Sanders, J.G. (1986). Direct and indirect effects of arsenic on the survival and fecundity of estuarine zooplankton. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 43, 694–699.

Sanders, J.G. and Windom, H.L. 1980). The uptake and reduction of arsenic species by marine algae. Estuarine Coastal and Marine Science 10, 555–567.

Sarkar A. and Jana S. 1986). Heavy metal pollutant tolerance of Azolla pinnata. Water Air and Soil Pollution 27, 15–18.

Shukla, J.P. and Pandey, K. (1985). Toxicity and long-term effect of arsenic on the gonadal protein metabolism in a tropical freshwater fish, Colisa fasciatus (Bl & Sch). Acta Hydrochimica et Hydrobiologica 13, 127–131.

Shukla, J.P., Shukla, K.N. and Dwivedi, U N. (1987). Survivality and impaired growth in arsenic treated fingerlings of Channa punctatus, a fresh water murrel. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica 15, 307–311.

Silva, V.C., Almeida, S.M., Resgalla Jr, C., Masfaraud, J.-F., Cotelle, S. and Radetski, C.M. (2013). Arsenate (as v) in water: Quantitative sensitivity relationships among biomarker, ecotoxicity and genotoxicity endpoints. Ecotoxicology and Environmental Safety 92, 174-179.

Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2001). Source and behavior of arsenic in natural waters. United Nations synthesis report on arsenic in drinking water. World Health Organization, Geneva, Switzerland. http://www. who. int/water_sanitation_health/dwq/arsenicun1. pdf, 1-61.

Spehar, R.L. and Fiandt, J.T. (1986). Acute and chronic effects of water quality criteria- based metal mixtures on three aquatic species. Environmental Toxicology and Chemistry 5, 917–931.

Spehar, R.L., Fiandt, J.T., Anderson, R.L. and De Foe, D.E. (1980). Comparative toxicity of arsenic compounds and their accumulation in invertebrates and fish. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 9, 53–63.

Stanley, R.A. (1974). Toxicity of heavy metals and salts to Eurasian watermilfoil (Myriophyllum spicatum L). Archives of Environmental Contamination and Toxicology 2, 331–341.

Suhendrayatna, Ohki A., Nakajima, T. and Maeda, S. (2002). Studies on the accumulation and transformation of arsenic in freshwater organisms. I. Accumulation, transformation and toxicity of arsenic compounds on the Japanese Medaka, Oryzias latipes. Chemosphere 46, 319–324.

Thursby, G.B. and Steele, R.L. (1984). Toxicity of arsenate and arsenate to the marine macroalga Champia parvula (Rhodophyta). Environmental Toxicology and Chemistry 3, 391–397.

Tisler, T. and Zagorc-Koncan, J. (2002). Acute and chronic toxicity of arsenic to some aquatic organisms. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 69, 421–429.

UK TAG (2008). UK technical Advisory Group on the Water Framework Directive. Proposals for environmental quality standards for Annex VIII substances. Final (SR-2007). January 2008 (revised June 2008), final.

US EPA (1982). US Environmental Protection Agency. Exposure and risk assessment for arsenic. PB 85-221711. EPA 440/4-85-005. 1.1–4.68. Washington, DC: US EPA, Office of Water Regulations and Standards.

US EPA (1984). US Environmental Protection Agency. Ambient Water Quality Criteria for Arsenic – 1984. Available through the National Technical Information Service (NTIS), 5285 Port Royal Road, Springfield USA. NTIS Accession Number PB85-227445.w

Vocke, R.W., Sears, K.L., O'Toole ,J.J. and Wildman R.B. (1980). Growth responses of selected freshwater algae to trace elements and scrubber ash slurry generated by coal-fired power plants. Water Research 14, 141–150.

Van Vlaardingen, P., Traas, T.P. and Aldenberg, T. (2003). ETX-2000, Normal Distribution Based Hazardous Concentration and Potentially Affected Fraction. Bilthoven, The Netherlands: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.

Wang, N.-X., Li, Y., Deng, X.-H., Miao, A.-J., Ji, R. and Yang, L.-Y. (2013). Toxicity and bioaccumulation kinetics of arsenate in two freshwater green algae under different phosphate regimes. Water Research 47, 2497-2506.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

Zaroogian, G.E. and Hoffman, G.L. (1982). Arsenic uptake and loss in the American oyster, Crassostrea virginica. Environmental Monitoring and Assessment 1, 345– 358.

12 ANNEX 1 - CHRONIC DATA OF FRESHWATER AND MARINE-ORGANISMEN

Table 7 Chronic aquatic toxicity data for fresh water organisms exposed to arsenic

Test substance	CAS	Scientific name	Common name	Taxonomic group	Endpoint	Effect	Test duration	Conc. As (µg.L-1)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
Bacteria												
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Vibrio fischeri*	Luminescent bacteria	Bacteria	EC20	Light emission	24 h	3700	3700	s	n	Tisler et al., 2002
Algae												
Na_3AsO_4 (V)	13464-38-5	*Stichogloea doederleinii*	Chrysophyte	Algae	NOEC	Growth		5	5	s	-	Hörnström, 1990
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Scenedesmus obliquus*	Green alga	Algae	NOEC	Growth as Chl. A increase	14 d	< 10	10	s	n	Vocke et al., 1980
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Ankistrodesmus falcatus*	Green alga	Algae	NOEC	Growth as Chl. A increase	14 d	10	10	s	n	Vocke et al., 1980
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Chlorella vulgaris*	Green alga	Algae	NOEC	Population	3–4 months	30	30	-	n	Den Dooren de Jong, 1965
Na_3AsO_4 (V)	13464-38-5	*Chlamydomonas sp.* *Dicityosphaerium elegans* *Monoraphidium griffithii* *Scenedesmus denticulatus* *Asterionella formosa* *Synedra nana* *Tabellaria teilingii* *Cryptompnas sp.*	Green alga, diatoms	Algae	NOEC/ LOEC	Growth		50	50	s	-	Hörnström, 1990
AsH3O4·3Na (V)		*Melosira granulata*	Diatom	Algae	Effect	Growth	20 d	75	75	s	n	Planas and Healey, 1978
AsH3O4·3Na (V)		*Ochromonas vallesiaca*	Chrysophyte	Algae	Effect	Growth	20 d	75	75	s	n	Planas and Healey, 1978
H_3AsO_4	7778-39-4	*Pseudokirchneriella subcapitata*	Green Algae	Algae	NOEC	Growth	5 d	2.6		s	-	US EPA 2013
H_3AsO_4	7778-39-4	*Anabaena flosaquae*	Cyanobacteria	Cyanobacteria	NOEC	Growth	5 d	148	148	s	-	US EPA 2013
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Pseudokirchneriella subcapitata (Selenastrum capricornutum)*	Green alga	Algae	NOEC	Growth as Chl. A increase	14 d	10000	157	s	n	Vocke et al., 1980
Na_3AsO_4 (V)	13464-38-5	*Monoraphidium conrortum* *Quadrigula pfitzerii* *Closterium acutum* *Cosmarium pygmaeum* *Cyclotella comta*		Algae	NOEC/ LOEC	Growth		500	500	s	-	Hörnström, 1990
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Microcystis aeruginosa*	Cyanobacteria	Cyano-bacteria	NOEC	Growth	14 d	7491	7491	s	n	Gong et al. 2009

Test substance	CAS	Scientific name	Common name	Taxonomic group	Endpoint	Effect	Test duration	Conc. As (µg.L-1)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Desmodesmus quadricauda*	Green alga	Algae	EC10	Growth rate	14 d	26200	26200	s	n	Kramarova et al. 2012
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Desomdesmus subspicatus*	Green alga	Algae	EC10	Growth rate	72 h	34700	34700	s	n	Tisler et al., 2002
Higher Plants												
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Azolla pinnata*	Water velvet	Macrophytes	NOEC	Growth/ chlorophyll	28 d	1000	1000	ss	n	Sarkar and Jana, 1986
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Lemna gibba*	Duckweed	Macrophyte	EC10	Growth rate	7 d	1270		s	n	Naumann et al. 2007
AsH_2NaO_4 x 7 H_2O (V)	10103-60-2	*Lemna gibba*	Duckweed	Macrophyte	NOEC	Growth rate	21d	100		s	n	Mkandawire et al., 2006
As_2HNaO_4 (V)	7778-43-0	*Lemna gibba*	Duckweed	Macrophyte	EC10	Growth rate	7 d	7420	980	s	n	Naumann et al. 2007
As (V)		*Myriophyllum spicatum*	Eurasian watermilfoil	Macrophytes	EC50	Biomass	32 d	2600	2600	f	n	Stanley, 1974
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Rorippa nasturtium-aquaticum*	Watercress	Macrophyte	EC10	Growth rate	7 d	74.9	74.9	s	n	Ozturk et al. 2010
Invertebrates												
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Daphnia pulex*	Water flea	Crustaceans	LOEC	Reproduction	26 d	100		ss	n	Chen et al., 1999
As_2O_5 (V)	1303-28-2	*Daphnia pulex*	Water flea	Crustaceans	LOEC	Reproduction	26 d	10	31.6	ss	n	Chen et al., 1999
As_2O_3 (III)		*Daphnia magna*	Water flea	Crustaceans	NOEC	Mortality/ reproduction	14 d	955		ss	y	Spehar et al., 1980
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Daphnia magna*	Water flea	Crustaceans	NOEC	Reproduction	21 d	159		s	NC	US EPA, 2013
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Daphnia magna*	Water flea	Crustaceans	NOEC	Mortality/ reproduction	28 d	630		ss	y	Lima et al., 1984
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Daphnia magna*	Water flea	Crustaceans	NOEC	Reproduction	21 d	5080		ss	y	Hoang et al., 2007
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Daphnia magna*	Water flea	Crustaceans	NOEC	Reproduction	21 d	1850		ss	y	Tisler and Zagorc-Koncan, 2002
As_2O_5 (V)	1303-28-2	*Daphnia magna*	Water flea	Crustaceans	NOEC	Mortality/ reproduction	14 d	932		ss	y	Spehar et al., 1980
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Daphnia magna*	Water flea	Crustaceans	NOEC	Reproduction	21 d	10.6		f	-	US EPA, 2013
Na_3AsO_4 (V)	13464-38-5	*Daphnia magna*	Water flea	Crustaceans	NOEC	Reproduction	21 d	159	440	s	-	US EPA, 2013
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Ceriodaphnia dubia*	Water flea	Crustaceans	MATC	Production of young	7 d	1140		ss	y	Spehar and Fiandr, 1986
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Ceriodaphnia dubia*	Water flea	Crustaceans	Effect, variable (MATC)?	Survival/ brood size	24 d	1000	1068	ss	y	Hansen et al., 2005
Mollusca												
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Helisoma campanulatum*	Ramshorn snail	Mollusca	NOEC	Mortality	28 d	961	961	f	y	Spehar et al., 1980
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Lymnaea emarginata*	Pond snail	Mollusca	NOEC	Mortality	28 d	961	961	f	y	Spehar et al., 1980
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Biomphalaria glabrata*	Snail	Mollusca	NOEC	Embryo survival	16 d	100	100	s	-	Ansaldo et al. 2009

Test substance	CAS	Scientific name	Common name	Taxonomic group	Endpoint	Effect	Test duration	Conc. As (µg.L-1)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
Fish												
As_2O_3 (III)		*Oryzias latipes*	Japanese medaka	Fish	NOEC	Hatching success	7-11 d	25	25	ss	n	Ishaque et al., 2004
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Oncorhynchus kisutch*	Coho salmon, silver salmon	Fish	LOEC	Significant reduction in migration success	6 months	300	300	f	y	Nichols et al., 1984
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow trout	Fish	LC10	Mortality (egg)	28 d	134		ss	y	Birge et al., 1978
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Oncorhynchus mykiss* (parr)	Rainbow trout	Fish	NOEC	Mortality	28 d	961	359	f	y	Spehar et al., 1980
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Clarias batrachus*	Walking catfish	Fish	Effect	Change in protein content	14 d	1000	1000	-	n	Jana et al., 1986
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	Fish	NOEC	Growth	29 d	2130		f	y	Lima et al., 1984
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	Fish	MATC	Mortality/ growth/ reproduction	32 d	3330		f	y	Spehar and Fiandr, 1986
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	Fish	EC50	Weight/no. of young per female	32 d	7080		f	y	Spehar and Fiandr, 1986
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	Fish	NOEC	Growth	29 d	2130		f	y	Lima et al., 1984
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	Fish	MATC	Mortality/ growth/ reproduction	32 d	3330		f	y	Spehar et al. 1986
As_2O_5 (V)	1303-28-2	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	Fish	NOEC	Growth ELS test	30 d	530		f	n	De Foe, 1982
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	Fish	NOEC	ELS	35 d	512	1921	f	-	US EPA, 2013
AsNaO2 (III)	7784-46-5	*Jordanella floridae*	Flagfish	Fish	NOEC	Growth	31 d	2130	2130	f	y	Lima et al., 1984
Amphibians												
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Gastrophryne carolinensis*	Narrow-mouthed toad	Amphibians	LC50	Mortality (fertilisation until 4-day post-hatch)	7 d	40	40	ss	n	Birge et al., 1979

Table 8 Chronic aquatic toxicity data for saltwater organisms exposed to arsenic

Test substance	CAS	Scientific name	Common name	Taxonomic group	End-point	Effect	Test duration	Conc. As ($\mu g.L^{-1}$)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
Algae												
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Fucus serratus*	Brown alga	Algae	NOEC	Growth/ mortality	17 w	20	20	f	y	Geiszinger et al., 2001
Na_2HAsO_4 x 7 H_2O (V)	10048-95-0	*Skeletonema costatum*	Diatom	Algae	NOEC	Growth rate		250				Silva et al., 2013
H_3AsO_4	7778-39-4	*Skeletonema costatum*	Diatom	Algae	NOEC	Growth	5 d	7		s	-	US EPA 2013
As (III)		*Skeletonema costatum*	Diatom	Algae	LOEC	Growth	6–8 d	10		s	y	Sanders, 1985
As (V)		*Skeletonema costatum*	Diatom	Algae	LOEC	Growth	6–8 d	13	21.8	s	y	Sanders, 1985
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Champia parvula*	Red alga	Algae	NOEC	Sexual reproduction	14 d	60	60	ss	y	Thursby and Steele, 1984
Invertebrates												
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Strongylocentrotus purpuratus*	Purple sea urchin	Echinoderms	EC10	Embryo development	48 h	6.3	6.3	s	n	Garman et al., 1997
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Palaemonetes pugio*	Daggerblade grass shrimp	Crustaceans	NOEC	Growth	28 d	25	25	s	y	Lindsay and Sanders, 1990
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0											
As (V)		*Eurytemora affinis*	Copepod	Crustaceans	Effect	Mortality	15 d	100	100			Sanders, 1986
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Tigriopus japonicus*	Marine copepod	Crustaceans	NOEC	Fecundity	14 d	> 100			n	Lee et al. 2008
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Tigriopus japonicus*	Copepode	Crustaceans	NOEC	Fecundity	14 d	> 100	100		n	Lee et al. 2008
As (III)		*Americamysis bahia*	Opossum shrimp	Crustaceans	NOEC	Reproduction	29–51 d	631	631	f	y	Lussier et al., 1985
As(V)		*Crassostrea gigas*	Oyster	Mollusca	Mollusca	Embryo development	24 h	920		s	n	Manindy-Pajany et al. 2013
As(III)		*Crassostrea gigas*	Oyster	Mollusca	Mollusca	Embryo development	24 h	1370	1123	s	n	Manindy-Pajany et al. 2013
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Nitocra spinipes*	Harpacticoid copepod	Crustaceans	EC50	Reproduction	13 d	1400	1400	f	n	Bengtsson and Bergstrom, 1987
Fish												
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Oncorhynchus gorbuscha*	Pink salmon	Fish	NOEC	Mortality	10 d	2650	2650	s	n	Holland et al., 1960

13 ANNEX 2 - ACUTE DATA, FRESHWATER AND MARINE ORGANISMEN

Table 9 Acute aquatic toxicity data for fresh water organisms exposed to arsenic

Test substance	CAS	Scientific name	Common name	Taxonomic group	End-point	Effect	Test duration	Conc. As ($\mu g.L^{-1}$)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
Microorganisms												
H_3AsO_4	7786-36-9	*Vibrio fisheri*	Luminescent bacteria	Bacteria	EC50	Light emission	15 min	410		s		Mamindy-Pajany et al. 2013
H_3AsO_3	7778-39-4	*Vibrio fisheri*	Luminescent bacteria	Bacteria	EC50	Light emission	15 min	2200		s		Mamindy-Pajany et al. 2013
As(V)		*Vibrio fisheri*	Luminescent bacteria	Bacteria	EC50	Light emission	15 min	3850		s	n	Silva et al. 2013
$AsHNa_2O_4$ (V)	7778-43-0	*Vibrio fisheri*	Luminescent bacteria	Bacteria	EC50	Light emission	15 min	5700		s	y	Fulladosa et al. 2004
Na_2HAsO_4 x 7 H_2O (V)	10048-95-0	*Vibrio fisheri*	Luminescent bacteria	Bacteria	EC50	Light emission	30 min	7940		s	n	Bogaerts et al. 2001
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Vibrio fisheri*	Luminescent bacteria	Bacteria	EC50	Light emission	15 min	24500		s	y	Fulladosa et al. 2004
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Vibrio fisheri*	Luminescent bacteria	Bacteria	EC50	Light emission	30 min	72400	5996	s	n	Tisler et al., 2002
Algae, macrophytes												
$AsHNa_2O_4$ (V)	7778-43-0	*Ankistrodesmus falcatus*	Green alga	Algae	EC50	Growth, increase	14 d	256	256	s	n	Vocke et al., 1980
AsO_4^{3-} (V)		*Chlamydomonas reinhardtii*	Green alga	Algae	EC50	Growth rate, phosphate limited	48 h	14.1	14.1	s	y	Wang et al. 2013
AsO_4^{3-} (V))		*Chlamydomonas reinhardtii*	Green alga	Algae	EC50	Growth rate, phosphate enriched	48 h	33503		s	y	Wang et al. 2013
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Monoraphidium arcuatum*	Chlorophyceae	Algae	EC50	Growth rate	72 h	14600		s	y	Levy et al., 2005
Na_2HAsO_4 x 7 H_2O (V)	10048-95-0	*Monoraphidium arcuatum*	Green alga	Algae	EC50	Growth rate	72 h	254		s	y	Levy et al., 2005
Na_2HAsO_4 x 7 H_2O (V)	10048-95-0	*Monoraphidium arcuatum*	Green alga	Algae	EC50	Growth rate	72 h	183	879	s	y	Levy et al., 2005
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Chlorella sp.*	Green alga	Algae	EC50	Growth rate	72 h	25200		s	y	Levy et al., 2005
Na_2HAsO_4 x 7 H_2O (V)	10048-95-0	*Chlorella sp.*	Green alga	Algae	EC50	Growth rate	72 h	25400	25300	s	y	Levy et al., 2005
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Desmodesmus quadricauda*	Green alga	Algae	EC50	Growth rate	14 d	35380	35380	s	n	Kramarova et al. 2012
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Desomdesmus subspicatus*	Green alga	Algae	EC50	Growth rate	72 h	60300	60300	s	n	Tisler et al., 2002
Na_2HAsO_4 x 7H_2O (V)	10048-95-0	*Lemna gibba*	Duckweed	Macrophyte	EC50	Growth rate, dry weigh	7 d	2180		s	n	Naumann et al. 2007
Na_2HAsO_4 x 7 H_2O (V)	10048-95-0	*Lemna gibba*	Duckweed	Macrophyte	EC50	Growth rate, fresh weight	7 d	54200	10870	s	n	Naumann et al. 2007

Test substance	CAS	Scientific name	Common name	Taxonomic group	End-point	Effect	Test duration	Conc. As ($\mu g.L^{-1}$)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
AsO_4 (V)		*Scenedesmus obliquus*	Green alga	Algae	EC50	Growth rate	48 h	64862	64862	s	y	Wang et al. 2013
Invertebrates												
AsO_3- (III)	15502-74-6	*Bosmina longirostris*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	96 h	250		-	n	Novak et al., 1980
$AsHNa_2O_4$ (V)	7778-43-0	*Bosmina longirostris*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	96 h	850	461	s	y	Passino and Novak, 1984
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Ceriodaphnia dubia*	Water flea	Copepod, Crustaceans	LC50	Mortality	48 h	1448	1448	s	y	Spehar and Fiandt, 1986
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Ceriodaphnia reticulata*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	1270	1270	s	n	Elnabarawy et al., 1986
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Asellus aguaticus*	Isopod	Isopoda, Crustaceans	LC50	Immobilisation	10 d	2310	2310	f	y	Canivet et al., 2001
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	LC50	Mortality	48 h	1500		ss	y	Lima et al., 1984
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	2500		s	n?	Tisler et al., 2002
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	1969		s	n?	US EPA, 2013
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	7918		s		US EPA, 2013
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	3410		s		US EPA, 2013
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	6600		s		Burton et al. 1987
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	49600		s		Passino et al. 19984
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	44660		s		Fargasova et al. 1994
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	5400		s		Qureshi et al. 1982
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	7400		s		Biesinger and Christensen, 1972
As(V)		*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	1130		3		Silva et al. 2013
Na_3AsO_4 (V)	13464-38-5	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	9692		s		US EPA, 2013
Na_3AsO_4 (V)	13464-38-5	*Daphnia magna*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	2800	5430	s		Cabejszek and Stasiak, 1960
As (III)		*Daphnia pulex*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	LC50	Mortality	48 h	1900	1900	s	n	Mount and Norberg, 1984
As_2O_3- (III)	15502-74-6	*Diacyclops thomasi*	Calanoid Copepod	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	96 h	1000-10 000	1000	s	n	Novak et al., 1980
$AsNaO_2$ (III)		*Simocephalus serrulatus*	Water flea	Branchiopoda, Crustaceans	EC50	Immobilisation	48 h	1400	1400	s	n	Mayer and Ellersieck, 1986
As (III)		*Simocephalus vetulus*	Water flea	Branchiopoda,	LC50	Mortality	48 h	1700	1700	s	n	Mount and Norberg,

Test substance	CAS	Scientific name	Common name	Taxonomic group	End-point	Effect	Test duration	Conc. As ($\mu g.L^{-1}$)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
				Crustaceans								1984
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Gammarus fossarum*	Gammarid, epigean	Amphipod, Crustaceans	LC50	Immobilisation	10 d	200	200	f	y	Canivet et al., 2001
AsNaO2 (III)	7784-46-5	*Gammarus pseudolimnaeus*	Amphipod	Amphipod, Crustaceans	EC50	Immobilisation	96 h	874		f	y	Lima et al., 1984
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Gammarus pseudolimnaeus*	Amphipod	Amphipod, Crustaceans	LC50	Mortality	96 h	875	874	f	y	Call et al., 1983
Na_2HAsO_4 x 7 H_2O (V)	10048-95-0	*Hyalella azteca*	Scud	Amphipod, Crustaceans	LC50	Mortality	**28 d**	420		s		Norwood et al., 2007
AsNaO2 (III)	7784-46-5	*Hyalella azteca*	Scud	Amphipod, Crustaceans	LC50	Mortality	96 h	1600		s	y	Liber et al. 2011
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Hyalella azteca*	Scud	Amphipod, Crustaceans	LC50	Mortality	7 d	483		s	y	Borgmann et al., 2005
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Hyalella azteca*	Scud	Amphipod, Crustaceans	LC50	Mortality	7 d	581		s	y	Borgmann et al., 2005
Arsenic	7440-38-2	*Hyalella azteca*	Scud	Amphipod, Crustaceans	LC50	Mortality	7 d	494		s	y	Borgmann et al., 2005
Arsenic	7440-38-2	*Hyalella azteca*	Scud	Amphipod, Crustaceans	LC50	Mortality	7 d	426	584	s	n	Borgmann et al., 2006
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Heptagenia sulphurea*	Mayfly	Insects	LC50	Immobilisation	10 d	1600	1600	f	y	Canivet et al., 2001
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Chironomus dilutus (formerly tentans)*	Midge	Insects	LC50	Mortality	96 h	7100		s	y	Liber et al. 2011
As_2O_3- (III)	15502-74-6	*Chironomus tentans*	Midge	Insects	EC50	Immobilisation	48 h	680	2197	s	n	Khangarot and Ray, 1989
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Chironomus sp.*	Midge	Insects	LC50	Mortality	48 h	14700		s	n	Jeyasingham and Ling, 2000
Na_2HAsO_4 x $7H_2O$ (V)	7778-43-0	*Chironomus sp.*	Midge	Insects	LC50	Mortality	48 h	52000	27648	s	n	Jeyasingham and Ling, 2000
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Chironomus zealandicus*	Midge	Insects	LC50	Mortality	48 h	36700		s	n	Jeyasingham and Ling, 2000
Na_2HAsO_4 x $7H_2O$ (V)	7778-43-0	*Chironomus zealandicus*	Midge	Insects	LC50	Mortality	48 h	239000	93655	s	n	Jeyasingham and Ling, 2000
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Hydropsyche pellucidula*	Mayfly	Insects	LC50	Immobilisation	10 d	2400	2400	f	y	Canivet et al., 2001
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Niphargus rhenorhodanensis*	Gammarid, hypogean	Amphipod, Crustaceans	LC50	Immobilisation	10 d	3970	3970	f	y	Canivet et al., 2001
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Polypedilum pavidus*	Midge, 1st instar	Insects	LC50	Mortality	48 h	19000		s	n	Jeyasingham and Ling, 2000
$Na_2HAsO_{4x}7H2O$ (V)	7778-43-0	*Polypedilum pavidus*	Midge, 1st instar	Insects	LC50	Mortality	48 h	21400	20164	s	n	Jeyasingham and Ling, 2000
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Physia fontinalis*	Snail	Mollusca	LC50	Immobilisation	10 d	2200	2200	f	y	Canivet et al., 2001
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Tetrahymena thermophila*	Ciliated protozoan	Protozoans	EC50	Population abundance PGRT	48 h	7179	7179	s	n	Pauli et al., 1993

Test substance	CAS	Scientific name	Common name	Taxonomic group	End-point	Effect	Test duration	Conc. As ($\mu g.L^{-1}$)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
Fish												
As (III)		*Carassius auratus*	Goldfish	Fish	LC50	Mortality	7 d	490	490	ss	n	Birge et al., 1979
As_2O3 (III)	1327-53-3	*Therapon jarbua*	Tigerfish, sw	Fish	LC51	Mortality	96 h	3380	3380	s	n	Krishnakumari et al. 1983
As_2O_5 (V)	1303-28-2	*Thymallus arcticus*	Arctic grayling	Fish	LC50	Mortality (juvenile)	96 h	4760	4760	s	n	Buhl and Hamilton, 1990
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Colisa fasciatus*	Giant gaurami	Fish	LC50	Mortality (fingerling)	96 h	6100	6100			Shukla et al. 1987
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Channa punctata*	Snake-head catfish	Fish	LC50	Mortality (fingerling)	96 h	10900	10900	s	n	Shukla and Pandey, 1985
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Barbus sophore*	Two-spot barb	Fish	LC50	Mortality	48 h	14000	14000	s	n	Pandey and Shukla, 1979
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Barbus javanicus*	Barb	Fish	LC50	Mortality	96 h	24170	24170	s	n	Gupta and Chakrabarti, 1993
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Danio rerio*	Zebra fish	Fish	LC50	Mortality	96 h	28100	28100	s	y	Tisler et al., 2002
NaAsO2 (III)	7784-46-5	*Jordanella floridae*	Flagfish	Fish	LC50	Mortality	96 h	14400	14400	f	y	Krishnakumari et al., 1993
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Lepomis macrochirus*	Bluegill	Fish	LC50	Mortality	96 h	26395		f	NC	US EPA, 2013 ECOTOX
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Lepomis macrochirus*	Bluegill	Fish	LC50	Mortality	96 h	28718		s	NC	US EPA, 2013 ECOTOX
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Lepomis macrochirus*	Bluegill	Fish	LC50	Mortality	96 h	327300		s	NC	US EPA, 2013 ECOTOX
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Lepomis macrochirus*	Bluegill	Fish	LC50	Mortality	96 h	33416		s	NC	US EPA, 2013 ECOTOX
Na_3AsO_4 (V)	13464-38-5	*Lepomis macrochirus*	Bluegill	Fish	LC50	Mortality	96 h	490412		s	NC	US EPA, 2013 ECOTOX
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Lepomis macrochirus*	Bluegill	Fish	LC50	Mortality	96 h	15147	29168	s	n	US EPA, 2013 ECOTOX
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow trout	Fish	LC50	Mortality	96 h	26659		s	NC	US EPA, 2013 ECOTOX
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow trout	Fish	LC50	Mortality	96 h	28005		s	NC	US EPA, 2013 ECOTOX
H_3AsO_4 (V)	7778-39-4	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow trout	Fish	LC50	Mortality	96 h	380089		s	NC	US EPA, 2013 ECOTOX
H_3AsO_4, Ca salt (V)	7778-44-1	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow trout	Fish	LC50	Mortality	96 h	337856		s	NC	US EPA, 2013 ECOTOX
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow trout	Fish	LC10	Mortality	96 h	12100		s	y	Tisler et al., 2002
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow trout	Fish	LC50	Mortality	96 h	15300		s	y	Tisler et al., 2002
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow Trout	Fish	LC50	Mortality	96 h	378678		s	n	US EPA, 2013 ECOTOX
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Oncorhynchus mykiss*	Rainbow Trout	Fish	LC50	Mortality	96 h	9694	29974	s	n	US EPA, 2013 ECOTOX
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Oreochromis mossambicus*	Tilapia	Fish	LC50	Mortality	96 h	28680	28680	ss	y	Liao et al. 2004
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Oryzias latipes*	Japanese medaka	Fish	LC50	Mortality	7 d	14600	14600	ss	n	Suhendrayatna et al., 2002
$AsNaO_2$ (III)	7784-46-5	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	Fish	LC50	Mortality	96 h	12600	12600	f	y	Spehar and Fiandt, 1986
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Pimephales promelas*	Fathead minnow	Fish	LC50	Mortality	96 h	14100	14100	f	y	Lima et al. 1984
Amphibians												
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Rhinella arenarum* (formerly *Bufo arenarum)*	Frog, tadpole stage 25, AMPHITOX	Amphibia	LC50	Mortality	2 d **4 d** 7 d	56600 **50000** 46200	5000	ss	n	Brodeur et al., 2009

Test substance	CAS	Scientific name	Common name	Taxonomic group	End-point	Effect	Test duration	Conc. As ($\mu g.L^{-1}$)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
			toxicity test				14 d 17 d	49800 46400				
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Limnodynastes peroni*	Frog, 1 - 2 weeks old	Amphibia	LC50	Mortality	4 d	34600	34600		n	Johnson et al., 1976
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Adelotus brevis*	Frog, 1 - 2 weeks old	Amphibia	LC50	Mortality	4 d	54800	54800		n	Johnson et al., 1976
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Bufo marinus*	Frog, 1 - 2 weeks old	Amphibia	LC50	Mortality	4 d	71000	71000		n	Johnson et al., 1976
$NaAsO_2$ (III)	7784-46-5	*Xenopus laevis*	Frog, embryo	Amphibia	LC50	Mortality	4 d	60000	60000		n	Bantle et al., 1999
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Rana hexadactyla*	Frog, tadpole 2 cm	Amphibia	LC50	Mortality	4 d	249	249	ss	n	Khangarot et al. 1985

1 Exposure: s = static; ss = semi-static; f = flow-through.

2 Toxicant analysis: y = measured; n = not measured.

Marine organisms

Table 10 Acute aquatic toxicity data for saltwater organisms exposed to arsenic

Test substance		Scientific name	Common name	Taxonomic group	Endpoint	Effect	Test dura-tion	Conc. As ($\mu g.L^{-1}$)	Secies mean for SSD	Exp.[1]	Anal.[2]	Reference
Algae												
AsH_3O_4 (V)		*Skeletonema costatum*	Diatom	Algae	EC50	Population abundance	5 d	9		f	n	OPP, 2000
As (V)		*Skeletonema costatum*	Diatom	Algae	Effect	Biochemical	25 h	25	15	ss	y	Sanders and Windom, 1980
Invertebrates												
As (III)		*Acartia clausi*	Calanoid copepod	Crustaceans	LC50	Mortality	96 h	907		s	n	Lussier and Cardin, 1988
As (III)		*Penaeus chinensis*	Shrimp	Crustaceans	LC50	Mortality	96 h	3				Chen and Chen, 1990
As_2O_5 (V)	1303-28-2	*Cancer magister*	Dungeness or edible crab	Crustaceans	LC50	Mortality	24 h	232		s	n	Marin et al., 1981
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Nitocra spinipes*	Harpacticoid copepod	Crustaceans	LC50	Mortality female	96 h	3000		f	n	Bengtsson and Bengtsson, 1987
KH_2AsO_4 (V)		*Tigriopus brevicornis*	Harpacticoid copepod	Crustaceans	LC50	Mortality	96 h	11		s	n	Forget et al., 1998
As (III)		*Americamysis bahia*	Opossum shrimp	Crustaceans	LC50	Mortality	96 h	1740		f	y	Lussier et al., 1985
As_2O_5 (V)	1303-28-2	*Crassostrea gigas*	Pacific oyster	Molluscs	EC50	Development	48 h	326		s	n	Martin et al., 1981
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Capitella capitata*	Worm	Polychaetes	LC50	Mortality	96 h	2050		s	n	Reish and Lemay, 1991
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Ophryotrocha labronica*	Worm	Polychaetes	LC50	Mortality	96 h	1500		s	n	Reish and Lemay, 1991
Na_2HAsO_4 (V)	7778-43-0	*Strongylocentrotus purpuratus*	Purple sea urchin	Echinoderms	LOEC EC10 EC50	Embryo development	48 h	1 6[3] 15[3]		s	n	Garman et al., 1997
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Corophium insidiosum*	Amphipod	Crustaceans	LC50	Mortality	96 h	1100		-	n	Reish, 1993
Fish												
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Therapon jarbua*	Tigerfish	Fish	LC50 LC10	Mortality	96 h	3380 1030		s	n	Krishnakumari et al., 1983
As_2O_3 (III)	1327-53-3	*Oncorhynchus gorbuscha*	Pink salmon	Fish	NOEC	Mortality	72 h	9500		s	n	Holcam and Stibilj, 1997
As_2O_5 (V)	1303-28-2	*Morone saxatilis*	Striped bass	Fish	LC50	Mortality	96 h	10300		s	Y	Dwyer et al., 1992
NaH_2AsO_4 (V)	7631-89-2	*Morone saxatilis*	Striped bass	Fish	LC50	Mortality	96 h	7280	8659	f	y	Klauda, 1986

[1] Exposure: s = static; ss = semi-static; f = flow-through [2] Toxicant analysis: y = measured; n = not measured. [3] Calculated from data reported in the study Garman et al., 1997

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

BEZAFIBRATE

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

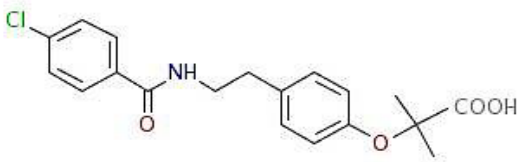
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard (QS) 11
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 11
5.1 Summary of uses and quantities 11
5.2 Summary of estimated environmental emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 12
6.1 Environmental distribution 12
6.2 Abiotic and biotic degradations 13
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 13
7.1 Estimated concentrations 13
7.2 Measured concentrations 14
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 14
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 14
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 16
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 17
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 17
8.5 Secondary poisoning 18
8.6 Human health 19
8.7 Mode of action 19
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 20
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 20
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 21

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium partitioning
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins. Commission Internationale pour la Protection du Rhin.
LAWA	is the German Working Group on water issues of the Federal States and the Federal Government represented by the Federal Environment Ministry
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NordrheinWestfalen (State Agency for Nature, Environment and Consumer Protection North Rhine Westphalia).
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
MCI	Molecular Connectivity Index
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, secpois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, eqp}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the equilibrium partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
TDI	Tolerable Daily Intake
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	Bezafibrat
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2-(4-{2-[(4-chlorbenzoyl)amino]ethyl}phenoxy)-2-methylpropionsäure
CAS Name	Bezafibrat
Stoffgruppe	Phenoxyacetat
CAS Nummer	41859-67-0
EC Nummer	255-567-9
Summenformel	$C_{19}H_{20}Cl_1N_1O_4$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	361,8

Bei dem Wirkstoff Bezafibrat handelt es sich um ein Clofibrat-Analogum, das als Lipidsenker bei Störungen des Fettstoffwechsels eingesetzt wird (Roche online Lexikon Medizin).

Verhalten in der Umwelt

Es waren keine Daten über den Verblieb der Substanz in der Umwelt verfügbar.
Bezafibrat ist mit 1.55 x 10^{-3} g.L^{-1} schwer wasserlöslich. Aufgrund des ermittelten K_{oc} von 205 wird keine Bindung an Sediment und Schwebpartikel erwartet. Bezafibrat ist nicht leicht bioabbaubar. Ein Abbau von 12 % in 28 Tagen wurde in der Bioabbaubarkeitsstudie „Manometric Respirometry Test" nach OECD No. 301 F festgestellt (Roche, 2004).

Aufgrund der berechneten K_{oc} Werte von 205 und 414 L.kg^{-1} wird Bezafibrat als mobil im Boden angesehen.

Eine Verflüchtigung von Bezafibrat ist wegen der niedrigen Henry's Law Konstante (3.8 x 10^{-11} Pa.m^3.mol^{-1}) nicht zu erwarten.

Der BCF von 783 und der log K_{ow} zwischen 3.97 und 4.25 lassen auf eine mögliche Anreicherung in der Narrungskette schließen.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm" für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt. Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL (2000/60/EC), Anhang 5 (WFD, 2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 2.3 µg.L^{-1}) als „Gesamt UQN" vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie zur QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Anabaena sp.* / 24 h EC_{50} : 7620 µg.L^{-1}	10	762 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	76 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d / Reproduktion NOEC : 23 µg.L^{-1}	10	2.3 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0.23 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	$AA\text{-}QS_{fw}$ = 2.3 µg.L^{-1}	EqP	19727 µg.kg^{-1}_{ww} 51290 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	$AA\text{-}QS_{sw}$ = 0.23 µg.L^{-1}	EqP	1973 µg.kg^{-1}_{ww} 5129 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec\ pois}$	Affen / 12 Monate / oral NOAEL : ~ 125 000 µg. $kg^{-1}.d^{-1}$ NOEC : 2 500 000 µg.kg^{-1}_{food}	30	83333 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 106 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh\ food}$	-	-	Nicht erforderlich

$MAC\text{-}QS_{WATER}$ Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Kurzzeitergebnisse waren für verschiedene Arten der drei Trophiestufen (Fisch, wirbellose Tiere und Algen) verfügbar. Blaualgen reagierten am empfindlichsten in akuten Tests mit Bezafibrat. Das niedrigste Kurzzeitergebnis, die 24 h EC_{50} von 7620 µg.L^{-1} für *Anabaena* sp., wurde für die Ableitung der Qualitätsnorn $MAC_{freshwater, eco}$ verwendet. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde als angemessen angesehen, da der Datensatz für Kurzzeit-Toxizität vollständig, der empfindlichste Organismus darin enthalten und der spezifische Wirkmechanismus der Substanz bekannt war. Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ von 762 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für die Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen wurden die Kurzzeit-Testergebnisse der Studien mit Süßwasserorganismen herangezogen, da keine Daten für marine taxonomische Gruppen vorlagen. Für die Ableitung der $MAC\text{-}QS_{saltwater, eco}$ wurde der Bewertungsfaktor 100 angewandt. Hieraus ergibt sich ein Qualitätsstandard $MAC\text{-}QS_{saltwater, eco}$ von 76.2 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Zu Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ lag ein vollständiger Grunddatensatz zur chronischen Wirkung von Bezafibrat vor. Langzeitergebnisse waren für Arten der drei Trophie Ebenen (Fisch, wirbellose Tiere und Algen) verfügbar. Zusätzlich, lagen die Daten für spezifische taxonomische Gruppen (Rotifera, Cnidaria) vor. Als empfindlichste Gruppe wurden Krebstiere (*Ceriodaphnia dubia*) identifiziert.
Die niedrgste NOEC stellt die 7 d NOEC von 23 µg.L^{-1} für *Ceriodaphnia dubia* dar, die für den Endpunkt Reproduktion ermittelt wurde. Diese NOEC wurde für die AA-QS Ableitung herangezogen.
Da Langzeitergebnisse für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) vorlagen, wurde der Bewertungsfaktor 10 für die Ableitung der Qualitätsnorm angewandt. Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 2.3 µg.L^{-1}

Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die die drei Trophiestufen präsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 23 µg.L^{-1} für *Ceriodaphnia dubia* angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{sw, eco}$ von 0.23 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt. Die log K_{ow} Werte (3.97 – 4.25) liegen über dem Schwellenwert von log K_{ow} 3.
Für Sedimentorganismen lagen keine Testergebnisse aus akuten oder chronischen Studien vor. Zur Ermittlung der Sediment-Qualitätsnormen aus den Wasserkonzentrationen wurde der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning) gewählt. Gemäß dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) wurde auf Basis des AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 2.3 µg.L^{-1} und des K_{oc} Wertes von 414 L.kg^{-1} (worst case) ein $QS_{sediment, EqP}$ von 19 727 µg.kg^{-1} (FG) (entsprechend 51 290 µg.kg^{-1} (TG)) für Sedimente der Binnen-/Oberflächengewässer- und der Meeresumwelt abgeleitet.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Bei einem BCF von 783 kann eine Bioakkumulation von Bezafibrat in der Nahrungskette nicht ausgeschlossen werden. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung im Hinblick auf den Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette sind mit einem BCF von >100 erfüllt. Für die Ableitung der $QS_{biota\ secpois}$ wurde der NOAEL von 125000 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1} aus einer Studie an Affen über 12 Monate herangezogen. Die Ableitung der $QS_{biota, sec\ pois}$ wurde gemäß der Leitlinie „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, Guidance Document No. 27" (EC, 2011) durchgeführt. Dabei wurde für die Umrechnung von NOAEL (Dosis) aus dem Säugetierversuch in NOEC (Konzentration) der Umrechnungsfaktor 20 angewandt. Daraus ergab sich eine NOEC von 2 500 000 µg.kg^{-1}.
Die Qualitätsnorm für Biota wurde auf Basis des Standardansatzes des TGD zur Ableitung von UQN (EC, 2011) bestimmt. Aufgrund der Studiendauer der Studie mit Affen von 12 Monate wurde ein Bewertungsfaktor von 30 für die Ableitung herangezogen. Es ergab sich ein $QS_{biota, sec\ pois}$ von 83 333 µg.kg^{-1} Körpergewicht Biota.
Für die Ableitung der Qualitätsnorm für die Wasserphase sowohl von Süß- als auch von Meerwasser wurde der Default-BMF von 1 gemäß der Leitlinie (EC, 2011) angewandt (K_{ow} < 4,5). Hieraus ergab sich mit dem $QS_{biota, sec\ pois}$ von 83333 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ und dem BCF von 783 eine Qualitätsnorm für Süß- und Salzwasser Ökosysteme von 106 µg.L^{-1}.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz gesteuert. Für Bezafibrat wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

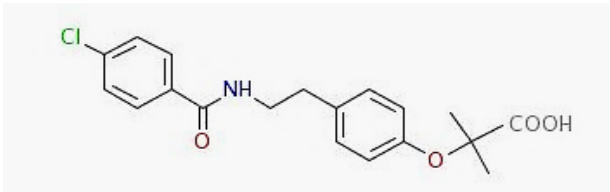
Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII, (EU, 2011)) Die Substanz ist nicht leicht biologisch abbaubar <u>Persistenz:</u> DT_{50} (Wasser) - keine Daten DT_{50} (Wasser/Sediment) - keine Daten DT_{50} (Boden) - keine Daten <u>Bioakkumulation:</u> BCF = 783.4 (P Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität:</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterien für „T Substanz“ sind nicht erfüllt
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Keine Daten

Existierende UQN-Vorschläge

PNEC[1]	0.46 µg.L^{-1}	IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins)
PNEC[1]	6.0 µg.L^{-1}	LANUV NRW (2007)
AA-EQS	0.46 µg.L^{-1}	Oekotoxzentrum, Switzerland (2010)
MAC-EQS	76 µg.L^{-1}	

[1] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Bezafibrate**
Chemical name (IUPAC)	2-(4-{2-[(4-chlorobenzoyl)amino]ethyl}phenoxy)-2-methylpropanoic acid
CAS name	bezafibrate
Chemical class	phenoxyacetates
CAS number	41859-67-0
EC number	255-567-9
Molecular formula	$C_{19}H_{20}Cl_1N_1O_4$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	361.8

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not included
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Not included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011) Not listed as PBT or vPvB substance according to EC (ESIS), 2014 Not readily biodegradable <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = no data DT_{50} (water/sediment) no data DT_{50} (soil) = no data <u>Bioaccumulation</u> BCF = 783.4 (P threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2) Toxicity criteria are not met.
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	No data

Existing EQS for bezafibrate

PNEC[1]	0.46 µg.L^{-1}	IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins)
PNEC[1]	6.0 µg.L^{-1}	LANUV NRW (2007)
AA-EQS	0.46 µg.L^{-1}	Oekotoxzentrum, Switzerland (2010)
MAC-EQS	76 µg.L^{-1}	

[1]PNEC - Predicted No Effect Concentrations equivalent to AA-$QS_{freshwater, eco}$

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

	Value	Comments
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**2.3** **0.23**	**Critical QS is QS$_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**762** **76.2**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	2.3	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.23	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	51 290 µg.kg$^{-1}_{dw}$	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	5129 µg.kg$^{-1}_{dw}$	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	106 µg.L^{-1}	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	No assessment performed	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	No assessment performed	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Bezafibrate belongs to fibric acid derivatives (fibrates) which “have been used in clinical practice for more than 2 decades as a class of agents known to decrease triglyceride levels while substantially increasing HDL-C levels. […] Data from recent primary and secondary prevention

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

clinical trials demonstrate the effi cacy of fibrate therapy in patients with the raised triglycerides-low HDL-C dyslipidemia" (Goldenberg et al., 2008).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Data on fate and dissipation of bezafibrate is not available.
Bezafibrate is poorly soluble in water (1.55 x 10^{-3} g.L^{-1}). If released into water, it is not likely to adsorb to suspended solids and sediment based upon the estimated K_{oc} of 205 (based on log K_{ow}). Bezafibrate is not readily biodegradable. 12 % degradation after 28 d was observed in a Manometric Respirometry Test performed according to the OECD No. 301 F (Roche, 2004).
Volatilisation of bezafibrate from water surfaces is not expected to be an important fate process based upon the estimated Henry's Law constant of 3.8 x 10^{-11} Pa.m^3.mol^{-1}.
Released to soil, bezafibrate is expected to be mobile based upon the calculated K_{oc} values of 205 and 414 L.kg^{-1}.
The comparably high BCF value of 783 and log K_{ow} values ranging between 3.97 and 4.25 suggest a potential for bioconcentration of bezafibrate in aquatic organisms.

Metabolites

No informations on soil and/or aquatic metabolites are available.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (g.L^{-1})	1.55 x 10^{-3}	DrugBank
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	1.4 x 10^{-11}	Kehrer, 2008
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	3.8 x 10^{-11}	Kehrer, 2008
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	estimated using KOCWIN v2.00 414 (from MCI) 205 (from log K_{ow}) K_{oc} may be pH dependent	US EPA, 2013
Suspended matter – water partition coefficient ($_{Ksusp-water)}$	No data	
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log Kow)	4.2	Kehrer, 2008
	4.25	Gros et al., 2007
	3.97	DrugBank
BCF (measured)	783.4	Kehrer, 2008

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	No data	-
Photolysis	No data	-
Biodegradation	DT_{50} (water) – no data DT_{50} (water/sediment, field) – no data DT_{50} (soil) – no data	-

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the open literature and datasets.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

The base data set for freshwater organisms was complete. Short-term and long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Additioanally, the data for specific taxonomic groups were available. Filamentous cyanobacteria was considered to be the most sensitive organism group.

Studies on sediment organisms were not available.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants ($\mu g.\ L^{-1}$)	**Freshwate**	*Anabaena sp.* / 24 h / luminescence EC_{50} : 7620	Rosal et al., 2010
		Anabaena sp. / 1 h EC_{50} : 37 280	Rosal et al., 2010
		Scenedesmus subspicatus / 96 h E_rC_{50} : 222 600	Bruns and Knacker, 1998
		Scenedesmus subspicatus / 72 h E_rC_{50} : 225 200	Bruns and Knacker, 1998

		Scenedesmus subspicatus / 72 h EC_{50} : 380 000	GSBL, 1995a
	Marine	No data	-
Invertebrates (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Hydra attenuata* / 96 h / Morphologie EC_{50} : 22 500	Quinn et al., 2008a
		Hydra attenuata / 96 h / Morphologie EC_{50} : 25 850	Quinn et al., 2008b
		Daphnia magna / 48 h / Immobilisation EC_{50} : 30 300	Han et al., 2006
		Hydra attenuata / 96 h LC_{50} : 70 710	Quinn et al., 2008b
		Thamnocephalus platyurus / 24 h LC_{50} : 39 690	Isidori et al., 2007
		Brachionius calyciflorus / 24 h LC_{50} : 60 910	Isidori et al., 2007
		Ceriodaphnia dubia / 48 h EC_{50} : 75 790	Isidori et al., 2007
		Daphnia magna / 24 h LC_{50} : 100 100	Isidori et al., 2007
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 850 000	GSBL, 1995b
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Danio rerio** / 48 h LC_{50} : 171 500	Bruns and Knacker, 1998
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Other taxonomic groups		No data	-

* formerly *Brachydanio rerio*

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h NOEC : 100 000	Roche, 2004
		Desmodesmus subspicatus / 72 h / growth NOEC : 125 000	Bruns and Knacker, 1998
	Marine	No data	-
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d / reproduction NOEC : 23	Isidori et al., 2007
		Hydra attenuata / 96 h NOEC : 100	Quinn et al., 2008b
		Brachionius calyciflorus / 48 h / reproduction NOEC : 156	Isidori et al., 2007
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 28 d / mortality NOEC : 112 000	Bruns and Knacker, 1998
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Other taxonomic groups (µg.L^{-1})	**Marine**	No data	-

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Filamentous cyanobacteria (*Anabaena sp.*) revealed to be the most sensitive organisms in acute tests with bezafibrate. From the acute data the lowest short-term result is the 24 h EC_{50} of 7620 µg.L^{-1} in a test performed by Rosal (2010). Green algae species (e.g. *Scenedesmus subspicatus*) proved to be less sensitive.
Though the 24 h *Anabaena* luminescence test of Rosal et al. (2010) was not conducted following a standard test protocol, the value of 7620 µg.L^{-1} for *Anabaena sp.* was used for the MAC-QS$_{freshwater}$ derivation, representing a worst case assessment. It is recommended to confirm the value with a cyanobacteria test according to standard test protocols.

For the assessment the base data set is complete, the mode of toxic action is known and representative species for the most sensitive taxonomic group is considered to be included in the data set, thus the assessment factor 10 was applied, resulting in a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 762 µg.L^{-1}.

Marine environment

The assessment factor 100 was applied for the MAC-$QS_{saltwater, eco}$ derivation as no data for additional specific saltwater taxonomic group was available. Using the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 762 µg.L^{-1}, this results in a MAC-$QS_{saltwater, eco}$ of 76.2 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

The base data set for chronic effects was complete. Long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Additionally the data for specific taxonomic groups (Rotifera, Cnidaria) were available. The most sensitive group appeared to be Crustacea (*Ceriodaphnia dubia*). The lowest effect concentration was the 7 d NOEC of 23 µg.L^{-1}, based on effects on reproduction. This values was used for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. The assessment factor 10 was applied following the Guidance Document No. 27 (EC 2011), resulting in an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 2.3 µg.L^{-1}.

Marine environment

An assessment factor of 100 was applied for the AA-$QS_{saltwater, eco}$ derivation, no marine organisms were among the long-term results from additional taxonomic groups. The AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.23 µg.L^{-1} was derived following the Guidance Document No. 27 (EC 2011).

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment regarding effects on sediment were met. Estimated log K_{ow} values ranging between 3.97 and 4.25 were reported, which are above the trigger value of ≥ 3 for sediment effects assessment. Though the estimated log K_{oc} value estimated using the K_{ow} value of 4.25 (KOCWIN v2.00) was 2.31 and below the trigger for sediment effects assessment, a $QS_{sediment}$ was derived.

As no data for sediment dwelling organisms were available, the Equilibrium Partitioning (EqP) approach was used to estimate the $QS_{sediment}$, based on the $QS_{freshwater, eco}$ of 2.3 µg.L^{-1} (respectively $QS_{saltwater, eco}$ of 0.23 µg.L^{-1}) and an estimated K_{oc} of 414 L.kg^{-1} (worst case). $QS_{sediment, EqP}$ of 19 727 µg.kg^{-1} (ww) and 51290 µg.kg^{-1} (dw) were derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) for fresh water. For marine water $QS_{sediment, EqP}$ of 1973 µg.kg^{-1} (ww) and 5129 µg.kg^{-1} (dw) were determined.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Anabaena sp.* / 24 h EC_{50} : 7620	10	762 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$		100	76.2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d / reproduction NOEC : 23	10	2.3 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0.23 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw}$	AA-QS_{fw} = 2.3 µg.L^{-1}	EqP	19727 µg.kg^{-1}_{ww} 51290 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, sw}$	AA-QS_{sw} = 0.23 µg.L^{-1}	EqP	1973 µg.kg^{-1}_{ww} 5129 µg.kg^{-1}_{dw}

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / oral LD_{50} : 1 082 000 µg.kg^{-1}	Roche, 2004
	Rat / intraperitoneal LD_{50} : 505 000 µg.kg^{-1}	Roche, 2004
	Monkey / 12 months / oral NOAEL: ~ 125 000 µg.kg^{-1}.d^{-1}	Roche, 2004
Avian oral toxicity	No data	-

A BCF of 783 was reported for bezafibrate, suggesting a considerable potential for bioconcentration in aquatic organisms and bioaccumulation of bezafibrate in food web cannot be excluded. The trigger (BCF >100) requiring an assessment of secondary poisoning is met.
The $QS_{biota, sec pois}$ -derivation was based on the data available for a 12-month monkey oral test (NOAEL of 125 000 µg.kg^{-1} bw/day). The $QS_{biota, sec pois}$ was derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The factor 20 was applied for the conversion of the NOAEL (dose) derived from the mammalian toxicity study into a NOEC (concentration) resulting in a NOEC of 2 500 000 µg.kg^{-1}.
The quality standard for biota was determined following the standard approach of the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The assessment factor 30 was applied as the study duration was 12 months. A $QS_{biota, sec pois}$ of 83 333 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ was derived if using the highest BCF of 783.

To derive th erespective quality standard for the water column the BCF of 783 and the default BMF of 1 was used (K_{ow} < 4.5) according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), leading to a $QS_{biota, sec pois}$ corresponding to 106 µg.L^{-1} (fresh and marine waters).

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
Biota	Monkey / 12 months / oral NOAEL: ~ 125 000 $\mu g.kg^{-1}.d^{-1}$ NOEC : 2 500 000 $\mu g.kg^{-1}_{food}$	30	83 333 $\mu g.kg^{-1}_{biota\ ww}$ 106 $\mu g.L^{-1}$

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	Not required	-
CMR	No CMR properties	-

According to ROCHE (2004) the substance is „not teratogenic, not embryotoxic, does not lower parental fertility“. Moreover, bezafibrate is an authorised antilipemic medicinal product for human use. The assessment of its effects on human health via consumption of fishery products was not performed in this project, since the requirements were laid down in the Guidance Document (EC, 2011) were not fulfilled.

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$
Human health	Not required	-	-

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	Provisional drinking-water limit: 35 $\mu g.L^{-1}$	Versteegh et al., 2007
TDI/ADI	10 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	De Jongh et al., 2011

8.7 Mode of action

„All fibrates are peroxisome proliferators-activated receptors (PPARs)-alpha agonists with ability to decrease triglyceride and increase high density lipoprotein cholesterol (HDL-C). However, bezafibrate has a unique characteristic profile of action since it activates all three PPAR subtypes (alpha, gamma and delta) at comparable doses. Therefore, bezafibrate operates as a pan-agonist for all three PPAR isoforms“ (Tenenbaum and Fismann, 2012).
The receptors are mainly located in the liver, skeletal muscle, heart muscle, and cells in the arterial wall that play a key role in the development of atherosclerosis (Vamecq and Latuffe, 1999; Tenenbaum et al, 2003; Berger et al. 2005). PPAR bind as heterodimers with another nuclear receptor, the retinoid X receptor, to specific response elements termed peroxisome proliferator response elements and alter the transcription rate of target genes“ (Goldenberg et al. 2008).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

Data on fate and dissipation of bezafibrate in different compartements are not available. No data on biological degradation could be located in the publically available sources.

The cyanobacteria (*Anabaena sp.*) revealed to be the most sensitive organism out of the acute tests with bezafibrate. Though the 24 h *Anabaena* luminescence test of Rosal et al. (2010) was not conducted following a standard test protocol, it was used for the assessment representing a worst case. It is recommended to initiate the performance of a cyanobacteria growth inhibition test according to standard protocols.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Berger, J. P., Akiyama, T. E. and Meinke, P. T. (2005). PPARs: Therapeutic targets for metabolic disease. Trends in Pharmacological Sciences, 26.

Bruns, E., Knacker, Th. (1998). Untersuchung der Wirkung gefährlicher Stoffe auf aquatische Organismen zur Ableitung von Zielvorgaben in Oberflächengewässern. As cited by UBA at http://webetox.uba.de/webETOX/index.do.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

EC (ESIS). (2014). Europian Comission. Joint research centre (JRC), Institute for health and consumer protection (IHCP), ESIS. Available at: http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=pbt. Last access: 17.03.2014.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

De Jongh, C., Kooij, P. and ter Laak, T. (2011). Screening and human health risk assessment of pharmaceuticals and their transformation products in Dutch surface waters and drinking water. BTO 2011.045.

DrugBank. Available at http://www.drugbank.ca/drugs/DB01393.

Goldenberg, I., Benderly, M., Goldbourt, U. (2008). Update on the use of fibrates: focus on bezafibrate. Vascular Health and Risk Managemant 4(1): 131–141.

Götz, C., Hollender, J., Kase, R. (2010). Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Eawag: Das Wasserforschungsinstitut des ETH-Bereichs, 8600 Dübendorf.

Gros, M., Petrovic, M., Barcelo, D. (2007). Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain). Environmental Toxicology and Chemistry 26 (8), 1553–1562.

GSBL (1995a). Gemeinsamer zentraler Stoffdatenpool des Bundes und der Länder. Wachstumshemmtest mit der Süßwasseralge Scenedesmus subspicatus nach EN 28692 Untersuchungsbericht Nr. 00274 zu Bezafibrat. As cited by UBA at http://webetox.uba.de/webETOX/index.do.

GSBL (1995b). Gemeinsamer zentraler Stoffdatenpool des Bundes und der Länder. Bestimmung der Wirkung von Wasserinhaltsstoffen auf Kleinkrebse (Daphnien-Kurzzeittest) nach DIN 38412 L 11 Untersuchungsbericht Nr. 00273 zu Bezafibrat. As cited by UBA at http://webetox.uba.de/webETOX/index.do.

IKSR (Internationale Kommission zum Schutz des Rheins). (year not available). Anlage zum IKSR-Bericht Nr. 182.

Han, G. H., Hur, H. G. and Kim, S. D. (2006). Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in korea: Occurrence and toxicity to daphnia magna. Environmental Toxicology and Chemistry 25, 265-271.

Isidori, M., Nardelli, A., Pascarella, L., Rubino, M. and Parrella, A. (2007). Toxic and genotoxic impact of fibrates and their photoproducts on non-target organisms. Environment International 33, 635-641.

Kehrer, A. (2008). Die Wirkung von Pharmaka und Pestiziden einzeln und in Kombination auf die Embryonalentwicklung des Zebrabärblings (*Danio rerio*). Dissertation. Technische Universität Dresden.

Quinn, B., Gagné, F., Blaise, C. (2008a). The effects of pharmaceuticals on the regeneration of the cnidarian, Hydra attenuata. Science of the Total Environment 402, 62-69.

Quinn, B., Gagné, F., Blaise, C. (2008b). An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, Hydra attenuata. Sciene of the Total Environment 389, 306-314.

Roche (2004). Roche Pharma AG (Schweiz): Safety Data Sheet Bezafibrate. Product code 04 7673 0.

Rosal, R., Rodea-Palomares, I., Boltes, K., Fernández-Piñas, F., Leganés, F., Gonzalo, S. and Petre, A. (2010). Ecotoxicity assessment of lipid regulators in water and biologically treated wastewater using three aquatic organisms. Environmental Science and Pollution Research 17, 135-144.

Tenenbaum, A. and Fisman, E. Z. (2012). Balanced pan-ppar activator bezafibrate in combination with statin: Comprehensive lipids control and diabetes prevention? Cardiovascular Diabetology 11, 140.

Tenenbaum, A., Fisman, E. Z. and Motro, M. (2003). Metabolic syndrome and type 2 diabetes mellitus: Focus on peroxisome proliferator activated receptors (PPAR). Cardiovascular Diabetology, 4.

Vamecq, J. and Latruffe, N. (1999). Medical significance of peroxisome proliferatoractivated receptors. Lancet 354, 141–148.

US EPA (2013). EPI Suite: Estimation Program Interface Suite™ for Microsoft® Windows. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

Versteegh, J. F. M., van der Aa, N. G. F. M. and Dijkmann, E. (2007). Geneesmiddelen in drinkwater en drinkwaterbronnen - Resultaten van het meetprogramma in 2002. RIVM, Bilthoven.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

CARBAMAZEPINE

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

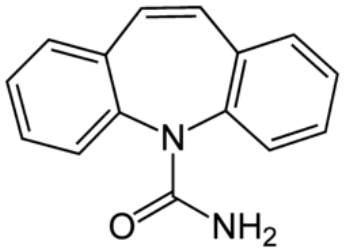
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 10
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 11
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 12
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 12
4.2 Specific Quality Standard (QS) 13
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 13
5.1 Summary of uses and quantities 13
5.2 Summary of estimated environmental emissions 13
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 14
6.1 Environmental distribution 16
6.2 Abiotic and biotic degradations 17
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 18
7.1 Estimated concentrations 18
7.2 Measured concentrations 18
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 19
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 19
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 26
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 26
8.4 Derivation of the $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 27
8.5 Secondary poisoning 28
8.6 Human health 30
8.7 Mode of action 31
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 31
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 31
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 32

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	Carbamazepin
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	5H-Dibenz[b,f] azepin-5-carboxamide
CAS Name	Carbamazepine
Chemische Klasse	Dibenzazepin, Harnstoff Derivat
CAS Nummer	298-46-4
EC Nummer	206-062-7
Summenformel	$C_{15}H_{12}N_2O$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	236,28

Carbamazepin ist ein weitverbreitetes Humanarzneimittel, das vor allem zur Behandlung von Epilepsien und bipolaren Störungen eingesetzt wird. Es gehört zu der chemischen Klasse der Dibenzazepine und ist der Wirkstoffklasse der Harnstoffderivate zuzuordnen.

Verhalten in der Umwelt

Den Haupteintragspfad für Carbamazepin in die Umwelt stellen die kommunalen Kläranlagen dar. Carbamazepin besitzt eine relativ geringe Wasserlöslichkeit von 0,12 g.L^{-1} (25 °C). Die K_{oc} Werte für Sediment und Boden zwischen 83 und 2630 L.kg^{-1} lassen auf ein mäßiges Potential zur Adsorption an Schwebstoffe und Sediment schließen. Carbamazepin ist beständig gegenüber Hydrolyse, wird aber durch Photolyse mit einer DT_{50} von 100 - 121 Stunden abgebaut.
Carbamazepin ist biologisch nicht leicht abbaubar und sehr beständig in der Umwelt, wie die hohen DT_{50} Werte zwischen 47 und 233 Tagen für den Abbau im Wasser zeigen. Der DT_{50} einer Wasser/Sediment Studie von 328 Tagen für das gesamte System und eine Abbaurate von 7 % für die Verweilzeit in Kläranlagen bestätigen die Beständigkeit von Carbamazepin in der aquatischen Umwelt. Die Substanz erfüllt die P und vP Kriterien für Wasser und Sediment nach ECHA (2008). Aufgrund dieser Eigenschaften besteht eine potentielle Gefährdung der aquatischen Organismen durch Exposition gegenüber Carbamazepin.

Carbamazepin besitzt eine geringe Lipophilie (log K_{ow} < 3) und ein geringes Bioakkumulationspotential mit gemessenen BCF-Werten von 1,9 für Fische und 90 für Muscheln. Ein BAF von 3,8, gemessen unter Freilandbedingungen mit Fischen, bestätigt, dass keine Gefahr für eine Anreicherung im Nahrungsnetz besteht.

Im Stoffwechsel des Menschen wird aus Carbamazepin eine Vielzahl von Metaboliten gebildet, die in Kläranlagenausläufen und Oberflächengewässern in unterschiedlichen Konzentrationen nachweisbar sind. Carbamazepin wird zu dem pharmakologisch aktiven (Gartiser et al. 2009)

10,11-Epoxycarbamazepin oxidiert, das weiter zu 10,11-Dihydroxydiolcarbamazepine (10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepine) hydrolisiert und ausgeschieden wird.

Leclercq et al. (2009) bestimmten die Konzentrationen von sieben Metaboliten in Kläranlagenausläufen, die auch Metabolite von Oxacarbamazepin darstellen:

- Carbamazepine-10,11-epoxide [CAS 36507-30-9]
- 10-Hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine [CAS 2933-92-8]
- 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine [CAS 35079-97-1]
- 2-Hydroxycarbamazepine [CAS 68011-67-6]
- Iminostilbene [CAS 256-96-2]
- Acridine [CAS 260-94-6]
- Acridone [CAS 578-95-0]

Mit Ausnahme von Iminostilben konnten alle Metabolite in den Abwässern der 3 untersuchten Kläranalgen nachgewiesen werden, wenn auch in unterschiedlichen Konzentrationen. Den Hauptanteil stellten 10-Hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin (1170, 1048 ng.L^{-1}, and < LOQ) und 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (311 – 1500 ng.L^{-1}). Die anderen Metabolite wurden im unteren ng.L^{-1} Bereich nachgewiesen bis maximal 48 ng.L^{-1}. Der pharmakologisch nicht aktive Metabolit 10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin (Gartiser et al. 2009, Miao und Metcalfe, 2003) liegt in Kläranlagenausläufen generell in höheren Konzentrationen vor als die Muttersubstanz (Writer et al. 2013, Leclercq et al., 2009, Hummel et al. 2006; Miao et al. 2005; Miao und Metcalfe, 2003). Die beiden mengenmäßig relevanten Metaboliten wurden in die Datenrecherche eingebunden, um die ökotoxikologische Relevanz der Metaboliten zu bewerten.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für das Ableiten der Umweltqualitätsnormen bestimmt.
Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,5 µg.L^{-1}) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h	10	1990 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	LC_{50}: 19 900 µg.L^{-1}	100	199 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d	50	0,5 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 25 µg.L^{-1}	500	0,05 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	*Chironomus riparius* / 28 d	10	19,4 µg.kg^{-1} sediment dw
	NOEC : 194 µg.kg^{-1}	EqP	0,42 µg.L^{-1} (K_{oc} 885 L.kg^{-1})
$QS_{sediment, saltwater}$		50	3,9 µg.kg^{-1} sediment dw

MAC-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Ableitung der maximal akzeptablen Umweltkonzentration (MAC-QS) zum Schutz der pelagischen Organismen liegen von mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen Kurzzeit-Toxizitätsdaten vor. Das niedrigste akute Ergebnis ist die EC_{50} von 19 900 µg.L^{-1} für Fische (*Oncorhynchus mykiss*), der mit einem Bewertungsfaktor von 10 für die MAC-QS Herleitung verwendet wurde. Dieser Bewertungsfaktor wurde gewählt, weil der Grunddatensatz vorliegt, es sich um einen Stoff mit bekanntem Wirkmechanismus (Wirkung über spannungsabhängige Natriumkanäle) handelt und weil darüber hinaus die Sensitivität der taxonomischen Gruppen vergleichbar ist (d.h. die Standard Abweichung der log transformierten niedrigsten L(E)C_{50} liegt unter 0,5 (Mittelwert 1,65 ± 0,23, n=9)). Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-QS von 1990 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse erhältlich, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung von MAC-$QS_{marine\ water,\ eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 199 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus 3 Trophieebenen vor. Algen und aquatische Pflanzen erwiesen sich gegenüber Carbamazepin als unempfindlicher als Crustaceen und Fische.

Von den zuverlässigen NOEC Werten ist die NOEC des Reproduktionstests mit *Ceriodaphnia dubia* von 25 µg.L^{-1} der niedrigste Wert. Die vorliegenden Langzeitdaten mit Fischen wurden in Early-Life-Stage Tests erhoben und weisen eine geringere Empfindlichkeit auf als die Ergebnisse der Daphnien-Reproduktionstests. Eine aktuelle Veröffentlichung von Galus et al. (2013) liefert allerdings Hinweise, dass die Reproduktion von Fischen möglicherweise bei deutlich geringeren Konzentrationen (< 0,5 µg.L^{-1}) beeinträchtigt werden kann. Galus et al. (2013) beobachteten signifikante Effekte auf die Reproduktion in einem 42 d Test mit *Danio rerio* exponiert zu 0,5 und 6,4 µg.L^{-1} (mittlere gemessene Konzentration). Es traten Hemmungen von 35 % bei 0,5 µg.L^{-1}, 41 % bei 10 µg.L^{-1} (nominal) in Test 1 sowie von 27 % bei 10 µg.L^{-1} in Test 2 auf. Zusätzlich wurden histopathologische Schädigungen in den weiblichen Gonaden beobachtet. Die Autoren geben allerdings zu bedenken, dass die Effekte nicht konzentrationsabhängig waren und die Reproduktionshemmung bei 0,5 µg.L^{-1} in einem Test mit sub-optimaler Kontrollreproduktionsrate erfolgte. Als Schlussfolgerung können die Ergebnisse der Veröffentlichung aufgrund des Testdesigns und fehlender detaillierter Daten nicht für die Ableitung von verlässlichen AA-QS herangezogen werden. Die deutlichen Hinweise auf eine Beeinträchtigung der Reproduktion bei Fischen sollten aber in einem geeigneten Fisch-Langzeittest untersucht werden.

Durch das Fehlen von zuverlässigen Daten zu Langzeiteffekten auf Fische, wird der AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ basierend auf zwei trophischen Ebenen unter Verwendung des Sicherheitsfaktor 50 und des NOEC für *C. dubia* von 25 µg.L^{-1} abgeleitet.
Dieser Ansatz resultiert in einem AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,5 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Langzeitdaten für Salzwasserorganismen sind für eine Algen- und eine Amphipodenart verfügbar. Da diese Spezies zu keiner zusätzlichen marinen taxonomische Gruppe gehören, wird der

Bewertungsfaktor 500 auf den Süßwasser Wert (NOEC = 25 µg.L^{-1}) angewendet und eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,05 µg.L^{-1} abgeleitet.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Langzeit-Toxizität von Carbamazepin auf Sedimentorganismen wurde anhand von Tests mit *Chironomus*, *Lumbriculus* und *Potamopyrgus* beurteilt, die unterschiedlichen Ernährungstypen angehören. Zur Ableitung des Qualitätsziels wurde die sensitivste NOEC des *Chironomus* Tests von 194 µg.kg^{-1} Sediment TM (normalisiert auf den C_{org}. Gehalt von 5°%) und der Faktor 10 verwendet. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{sediment\ fw}$ von 19,4 µg.kg^{-1} Sediment TM.

Für den marinen Bereich wurde nach dem Guidance Document Nr. 27 (EC, 2011) zur Ableitung des AA-$QS_{sediment\ sw}$ die niedrigste NOEC aus Süßwasser Sedimenttests mit einem Sicherheitsfaktor von 50 verrechnet. Dies ergibt einen AA-$QS_{sediment\ sw}$ von 3,9 µg.kg^{-1} Sediment TM.

Berechnet man nach dem Verteilungsgleichgewicht Model (vgl. Guidance Document No. 27) aus der AA-$Q_{sediment, fw}$ die entsprechende Wasserkonzentration, so ergeben sich je nach K_{oc} Wert verschiedene Konzentrationen (K_{OC} 2630 L.kg^{-1} = 0,146 µg.L^{-1} / K_{OC} 885 L.kg^{-1} = 0,423 µg.L^{-1} / K_{OC} 100 L.kg^{-1} = 2,95 µg.L^{-1}). Die K_{oc} Werte liegen zwischen 83 und 2630 L.kg^{-1}, der größte Anteil aber deutlich unter 1000 L.kg^{-1}. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,05 µg.L^{-1} ebenfalls für den Sedimentbereich schützend ist.

Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Carbamazepin weist ein vernachlässigbares Akkumulationspotential in der Nahrungskette auf. Daher ist keine Biota Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere durch kontaminierte Beute erwartet wird. Es wurde kein $QS_{biota, sec\ pois}$ abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Carbamazepin keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt wurden und mit keinen relevanten Anreicherungen in der Nahrungskette zu rechnen ist.

Metabolite

Mehrere Metabolite von Carbamazepin werden in Kläranlagenabwässern nachgewiesen und gelangen auf diesem Wege in die aquatische Umwelt. Durch Oxidation entsteht im menschlichen Stoffwechsel als Hauptmetabolit 10,11-Epoxycarbamazepin, das pharmakologisch aktiv ist. Durch Hydrolyse wird daraus das pharmakologisch inaktive 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin gebildet, das schnell ausgeschieden wird. Neben den oben erwähnten Metaboliten wird auch 10-Hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin in Kläranlagenabläufen nachgewiesen. Daten einer Wasser-Sediment Studie mit 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (DT_{90} Wasser/Sediment System > 362 d) weisen den Metaboliten als sehr stabil in der Umwelt aus. Für die aquatische Ökotoxizität liegen Daten aus Kurzzeittests mit Algen, Daphnien und Fischembryonen und Langzeit NOEC Werte für Daphnien-Reproduktion und Algenwachstum vor. Die akute und chronische Toxizität des pharmakologisch nicht aktiven Metaboliten in diesen Testsystemen ist geringer als die des Carbamazepins. Über die Wikung auf die Fischreproduktion kann mangels Daten keine Aussage getroffen werden.

Für die beiden Metabolite 10,11-Epoxycarbamazepin und 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin liegen keine Ökotoxizitätsdaten vor, so dass deren Gefährdungspotential nicht abgeschätzt werden kann. In Anbetracht der möglichen Effekte auf die Fischreproduktion erscheinen Tests mit den Metaboliten, besonders dem pharmakologisch aktiven 10,11-Epoxycarbamazepin sinnvoll.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I der Richtline 91/414/EEC Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt vP und T Kriterien (Verordnung (EU) No 253/2011, Annex XIII) <u>Persistenz:</u> DT_{50} (Wasser) = 47 - 233 d (vP, Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 328 d (vP, Schwellenwert$_{Sediment}$ > 180 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1,9 – 4,6 (Fisch), 90 (Muschel) (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen

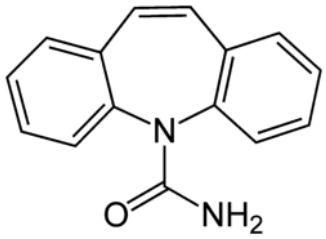
Existierende UQN Vorschläge

Es liegen keine abgeleiteten EU oder WHO Trinkwasser-Standards vor. Für Trinkwasser liegen in Deutschland ein Vorsorgewert, ein Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) und ein Prüf-/Maßnahmenwert für Gefahren von ≤ 0,1 µg.L^{-1}, 0,3 µg.L^{-1} und 3 µg.L^{-1} vor (GOW, 2014, Dieter, 2011). Der Trinkwasserleitwert der LfU Bayern (2013) liegt bei 1 µg.L^{-1}.

AA-QS	0,5 µg.L^{-1}	Kase, 2010 (Schweiz)
MAC-QS	2550 µg.L^{-1}	Kase, 2010 (Schweiz)

Vorschläge für Umweltqualitätsstandards anderer Länder liegen zurzeit nicht vor.

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	Carbamazepine
Chemical name (IUPAC)	5H-Dibenz[b,f] azepin-5-carboxamide
CAS name	Carbamazepine
Chemical class	Dibenzazepine, urea derivative
CAS number	298-46-4
EC number	206-062-7
Molecular formula	$C_{15}H_{12}N_2O$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	236.28

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not included
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Not included as active substance in Annex I to Directive 91/414/EEC Not included
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils the vP and T criteria (Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII): <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 47 - 233 d (vP, threshold > 60 d) DT_{50} (water/sediment) = 328 d (vP, threshold sediment > 180 d) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 1.9 – 4.6 (fish), 90 (mussel) (threshold < 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2) Toxicity criteria is met as follows: Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 0.01 $mg.L^{-1}$ for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Not investigated, based on available information

Existing EQS for carbamazepine

AAC-QS	0.5 $\mu g.L^{-1}$	Kase, 2010 (Switzerland, proposal)
MAC-QS	2550 $\mu g.L^{-1}$	Kase, 2010 (Switzerland, proposal)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

AA-$QS_{freshwater, eco}$ is the “critical QS” for derivation of an Environmental Quality Standard. Biota assessments have not been performed since no risks are expected through bioaccumulation or biomagnification.
Short-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Long-term toxicity results were available from species across two trophic levels (invertebrates and algae) and from sediment organisms representing three different feeding types.

Since several assessments were performed, the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds has been selected as an ‘overall’ EQS for freshwater.

For carpamazepine a wide range of K_{oc} values between 83 and 2630 is reported indicating the potential to adsorb to sediment. Therefore, a AA-$QS_{sediment\ fw}$ for the protection of the benthic community was calculated and included in the list of specific quality standards below.
The calculation of the respective water concentration using the Equilibrium Partitioning approach (see Guidance Document No. 27) resulted in varying water concentrations depending on the used K_{oc} value (K_{OC} 2630 $L.kg^{-1}$ = 0.146 $\mu g.L^{-1}$ / K_{OC} 885 $L.kg^{-1}$ = 0.423 $\mu g.L^{-1}$ / K_{OC} 100 $L.kg^{-1}$ = 2.95 $\mu g.L^{-1}$). Most of the K_{oc} values are clearly below 1000 L/kg. Therefor it is conluded that the AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.05 $\mu g.L^{-1}$ is also protective for sediment organisms.

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an ‘overall’ EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [$\mu g.L^{-1}$] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [$\mu g.L^{-1}$]**	**0.5** **0.05**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [$\mu g.L^{-1}$] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [$\mu g.L^{-1}$]**	**1990** **199**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective *	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.5	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.05	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$] [µg.L^{-1}]	19.4 0.42 (EqP)	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	3.9	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.30 (GOW)	

No biota assessment is required as no risk of secondary poisoning for predators from eating contaminated pray or risk to humans from consumption of fishery products is expected. Carbamazepine does not exhibit potential to accumulate in food web based on calculated BCF of 63 and measured BCF of 1.9 in fish muscle and 90 in mussels. All values are below the trigger value of 100 for potential bioaccumulation. Complementing this, the substance does not possess any high intrinsic toxicity to mammals.
Though, Carbamazepine is classified H302, H317, H319, H334 (GESTIS database, 2013) no assessment for human health was performed as the substance does not possess any potential to accumulate in a food web. Moreover, the criteria for reproduction, mutagenic, carcinogenic and/or high chronic toxicity are not met.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Carbamazepine is an active pharmaceutical ingredient used for the treatment of epilepsy, trigeminal neuralgia, bipolar depression, excited psychosis, and mania.

5.2 Summary of estimated environmental emissions

The pharmaceutical Carbamazepine for human use can enter the environment through discharge of wastewater. This drug has been detected frequently in surface water and occasionally in groundwater (Scheytt et al., 2005).

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (E.C., 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of carbamazepine is expected to be into surface water via sewage plants due to its use as human pharmaceutical.

Carbamazepine is slightly soluble in water (0.12 $g.L^{-1}$ at 25 °C). If released into water carbamazepine is expected to moderately adsorb to suspended solids and sediment. For carbamazepine K_{oc} values between 83 and 2630 obtained with sediments are reported depending on the specific sediment properties.
No significant hydrolysis will occur since the compound lacks functional groups that hydrolyse readily under environmental conditions. The compound is susceptible to direct photolysis in water, with a half-life of 100-121 hours.
Carbamazepine is not readily biodegradable. It is fairly persistent when tested in field and water/sediment studies, exhibiting half-lives for the water phase between 47 and 233 days. The removal rate in sewage treatment plants of about 7 % and a water/sediment DT_{50} value of 328 days for the whole system indicate that biodegradation is not an important environmental fate process.
The substance fulfills the P- and vP-criteria for freshwater and sediment (according to ECHA, 2008).
Consequently a possible risk to aquatic organisms was identified and was addressed in this assessment.

Released to soil, carbamazepine is expected to have a moderate mobility in soil, due to the K_{oc} values ranging between 83 – 550 $L.kg^{-1}$. However, higher K_{oc} values up to 2650 $L.kg^{-1}$are reported indicating high adsorption potential to soil and low soil mobility.
Information on biodegradation in soil were not available, however, from the low removal rate in sewage treatment plants and the water/sediment DT_{50} of 328 days it can be concluded that biodegradation is not an important environmental fate process in soil.

Volatilisation of carbamazepine from soil or water is not expected due to the low vapour pressure and Henry's Law constant. If released in the atmosphere carbamazepine will be degraded by reaction with photochemically-produced hydroxyl radicals; the half-life for this reaction in air is estimated to be 4 hours. Particulate-phase carbamazepine will be removed from the atmosphere by wet or dry deposition. Carbamazepine does contain chromophores that absorb at wavelengths > 290 nm and therefore may be susceptible to direct photolysis by sunlight.

No significant bioaccumulation of carbamazepine is expected. The log K_{ow} values below 3, the measured BCF values of 1.9 for fish muscle and 90 for mussel as well as the BAF (field) of 3.8 indicate no significant bioaccumulation of carbamazepine in food web.

Metabolites

Numerous carbamazepine metabolites have been identified in humans and the presence of some metabolites have been reported in different concentrations in sewage plant effluents and surface waters (e.g. Writer et al. 2013, Leqclerq et al., 2009; Hummel et al., 2006; Miao and Metcalfe, 2003).
The main metabolite formed in humans by oxidation is 10,11-epoxycarbamazepine, which is pharmacologically active (Gartiser et al. 2009) and further metabolised by hydrolysis into 10,11-dihydroxydiolcarbamazepine (10,11-dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepine) and excreted.

Leclercq et al. (2009) measured the concentrations of seven metabolites of carbamazepine in effluents of three wastewater treatments plants:

- carbamazepine-10,11-epoxide [CAS 36507-30-9]
- 10-hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine [CAS 2933-92-8]
- 10,11-dihydro-10,11-trans-dihydroxycarbamazepine [CAS 35079-97-1]
- 2-hydroxycarbamazepine [CAS 68011-67-6]
- iminostilbene [CAS 256-96-2]
- acridine [CAS 260-94-6]
- acridone [CAS 578-95-0]

Except for iminostilbene Leclercq et al. (2009) detected all metabolites in the effluents of the three studied wastewater treatment plants although at different concentrations. Highest levels were generally found for 10-hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine (maximum of 1170 $ng.L^{-1}$ and 10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine (maximum 1500 $ng.L^{-1}$). The concentrations are shown in the table below. The other metabolites were quantified with maxima concentrations of 48 $ng.L^{-1}$ for 2-hydroxycarbamazepine, 29 $ng.L^{-1}$ for carbamazepine-10,11-epoxide and 18 – 23 $ng.L^{-1}$ for acridine and acridone, respectively.
The metabolite 10,11-dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepine is commonly found in wastewater effluents at concentrations higher than the parent compound (Writer et al. 2013, Leclercq et al., 2009; Hummel et al., 2006; Miao et al. 2005; Miao and Metcalfe, 2003).

Examples of concentrations of carbamazepine and its metabolites in effluents of sewage treatment plants in $ng.L^{-1}$ are shown in the following table. The abbreviation used in the respective publications is shown in brackets.

Reference	**10-Hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine [CAS 35079-97-1]**	**10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine [CAS 2933-92-8]**	**Carbamazepine-10,11-epoxide [CAS 36507-30-9]**	**Carbamazepine**
Leclercq et al. 2009	(10-OH-Cbz) (a) 1170 (b) 1048 (984-1112) (c) <LOQ	(DiOH-Cbz) (a) 1500 (b) 896 (809-984) (c) 311	(Cbz-Ep) (a) 29 (b) 12 (c) < LOQ	(Cbz) (a) 258 (b) 146 (145-147) (c) 112 (47-56)
Miao et al. 2005	(CBZ-10H) 32.5 ± 2.4	(CBZ-DiOH) 1081 ± 13.0	(CBZ-EP) 19.1 ± 1.5	(CBZ) 251.0 ± 6.3
Miao and Metcalfe 2003	(CBZ-10H) 9.3	(CBZ-DiOH) 1325.0	(CBZ-EP) 52.3	(CBZ) 1-59
Hummel et al. 2006	(DH-Carbamazepine) 90	(DHH- Carbamazepine) 3600	Not analysed.	Carbamazepine 1900
Writer et al. 2013	(10-OH-CBZ) (AS) 470 ± 460 (n=15) (TF) 210 ± 150 (n = 6) (Pond) 79 (n=4)	(DiOH-CBZ) (AS) 130 ± 77 (n=15) (TF) 64 ± 68 (n = 6) (Pond) 160 ± 210 (n=4)	Not analysed	(DiOH-CBZ) (AS) 510 ± 370 (n=15) (TF) 360 ± 100 (n = 6) (Pond) 530 ± 820 (n=4)

(AS) treatment plant with activated sludge
(TF) treatment plant with trickling filter
(Pond) treatment plant with stabilization pond

The major metabolites 10-hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine and 10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine and carbamazepine-10,11-epoxide, also degradation products of oxcarbamazepine, are regarded as major metabolites and were included in the literature search for aquatic ecotoxicity data for the assessment of their ecotoxicological relevance.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	0.12 $g.L^{-1}$ at 25°C	Novartis Farma S.p.A., 2000
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	2.40 x 10^{-5} Pa at 25°C (calculated)	Lyman, 1985
Henry's Law constant ($Pa.m3.mol^{-1}$)	1.1 x 10^{-10} (calculated)	Meylan and Howard, 1991
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	Soil K_{oc} = 885 – 1250 $L.kg^{-1}$	Williams et al., 2006
	Soil K_{oc} = 116 – 176 $L.kg^{-1}$ (0-5 cm soil layer) Soil K_{oc} = 188.5 – 213.3 $L.kg^{-1}$ (21-25 cm soil layer)	Chefetz et al., 2008
	Soil K_{oc} = 161 – 2650 $L.kg^{-1}$	Scheytt et al., 2005
	Soil K_{oc} = 550 $L.kg^{-1}$	Yamamoto et al., 2009
	Soil K_{oc} = 132 - 521 $L.kg^{-1}$	Drillia et al., 2005
	Soil K_{oc} = 389 $L.kg^{-1}$	Williams, 2007
	Soil K_{oc} = 83 $L.kg^{-1}$	Löffler et al., 2005
	Sludge K_{oc} = 3.5 $L.kg^{-1}$ (secondary sludge)	Ternes et al., 2004
	Not detected in leachates in OECD Leaching in Soil Columns study	Oppel et al., 2004
	K_{oc} = 656 $L.kg^{-1}$ (pH=1,calculated) K_{oc} = 677 $L.kg^{-1}$ (pH=4 – 10, calculated)	ACS Data base, 2004
Suspended matter – water partition coefficient ($_{Ksusp-water}$)	Sediment K_{oc} = 100-140 $L.kg^{-1}$	Yamamoto et al., 2009
	Sediment K_{oc} = 100 – 2630 $L.kg^{-1}$ (sandy sediments) Sediment K_{oc} = 83 $L.kg^{-1}$	Scheytt et al., 2005 Löffler et al., 2005

Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log Kow)	calculated: 2.3 calculated : 2.45	GESTIS database (2013) Dal Pozzo et al., (1989)
BCF (measured)	fish muscle : 1.9 fish liver : 4.6 BAF field : 2.5 – 3.8	Santos et al., 2012
	freshwater mussel : 90 (7 d, 0.236 µg.L-1) freshwater mussel : 4-8 (7 d, 2.36-236 µg.L-1)	Contardo-Jara et al., 2011
BCF (calculated)	15	HSDB, 2007
	61.3 63.2	ACS Database, 2004

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	stable to hydrolysis	Testa and Jenner, 1976
Photolysis	DT_{50} (in water): 121 h DT_{50} (in water and presence of humic acids): 233.7 h DT_{50} (in natural river water): 907 h DT_{50} (in water, winter, 50° N latitude): ca. 100 d DT_{50} (air): no data	Andreozzi et al., 2002 Andreozzi et al., 2003
Biodegradation	Not readily biodegradable. Not readily biodegradable DT_{50} (water) field experiment: 63 d DT_{50} (water/sediment, whole system): 328 d DT_{50} (water phase): 47 d DT_{90} (water/sediment, whole system) - Carbamazepine > 365 d - 10,11-dihydro-10,11- dihydroxy-carbamazepine > 365 d DT_{50} (seawater): > 100 d DT_{50} (river water) 125 – 233 d DT_{50} (soil) = no data	HSDB, 2007 Arzneimittelwerk Dresden GmbH, 2000 Tixier et al., 2003 Löffler et al., 2005 Benotti et al., 2009 Yamamoto et al., 2009

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the open literature. The data had already undergone thorough peer review and considered as valid for the derivation of EQS.

The carbamazepine metabolites were included in the literature search for aquatic ecotoxicity data to assess their ecotoxicological relevance. Information for acridine, acridone, and 10,11-Dihydroxy-10,11-dihydroxycarmamazepine [CAS 35079-97-1], were available. In contrast no data are available for carbamazepine-10,11-epoxide [CAS 36507-30-9] and 10-hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine [CAS 35079-97-1].

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute and long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae/aquatic plants).

Algae, crustaceans and fish revealed to be comparably sensitive organisms in acute tests with carbamazepine. From the acute data the lowest short-term result is the LC_{50} of 19 900 µg.L^{-1} for the freshwater fish *Oncorhynchus mykiss*. Other taxa (algae, crustaceans and polyp) have similar sensitivities in acute tests (e.g. EC_{50} = 77 700 µg.L^{-1} for *Ceriodaphnia dubia*, EC_{50} = 29 400 for *Hydra attenuata* and EC_{50} = 36 600 µg.L^{-1} for *Chlorella vulgaris*).
The value of 19 900 µg.L^{-1} for rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss)* has been used for MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation.

Out of the valid long-term studies, reproduction of *Daphnia magna* was the most sensitive long-term endpoint. A definitive NOEC for fish reproduction was not available though there are indications of a possible negative impact on reproduction of fish at exposure concentrations below 10 µg.L^{-1} in a recently published study (Galus et al. 2013). However, the study is not considered to be valid for the purpose of EQS derivation due to methodological shortcomings and lack of detailed data to assess the reported effects. Nevertheless, the study may point to the fact that reproduction of fish possibly more sensitive than fish early life stage development, thus indicating a gap in the hazard assessment for aquatic life.
Thus, the lowest reliable long-term test result, the NOEC of 25 µg.L^{-1} for *Daphnia* was used for the AA-QS derivation under consideration of the lack of information on fish reproduction.

There are no short-term studies on the saltwater taxonomic groups available.
Long-term effects were investigated with an algal and an invertebrate species. The two effect concentrations are in the range of the effect concentrations of the respective freshwater taxonomic groups.

Metabolites

10,11-Dihydroxy-10,11-dihydroxycaramazepine
Short-term effects of the metabolite were tested with algae, daphnids and fish embryos indicating lower toxicity of the metabolite than the parent compound. NOEC values obtained in an algal and a *Daphnia* reproduction test are available confirming the lower toxicity of the metabolite compared to carbamazepine for algae and crustacean. There are no data on long-term fish toxicity available.

10-Hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine and Carbamazepine-10,11-epoxide
No ecotoxicity data available.

Acridine and Acridone
Short-term effects of the metabolites were tested with algae and daphnids. From the algae tests NOEC values are available for the two metabolites.
Due to the low concentrations of the two substances in sewage plant effluents (Leclercq et al., 2009) the two metabolites are not considered to be relevant for derivations of environmental quality standards.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg. L^{-1})	**Freshwater**	**Carbamazepine**	
		Lemna minor / 7 d E_rC_{50} : 25 500	Cleuvers, 2003
		Cyclotella meneghiniana / 96 h / growth EC_{50} : 31 600	Ferrari et al., 2004
		Synechococcus leopolensis / 96 h / growth EC_{50} : 33 600	Ferrari et al., 2004
		Chlorella vulgaris / 48 h EC_{50} : 36 600	Jos et al., 2003
		Desmodesmus subspicatus / 96 h E_rC_{50} : 74 000	Cleuvers, 2003
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h* $E_BC_{50\ (extrapolated)}$: 48 900	Harada et al., 2008
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h* EC_{50} : > 100 000	Ferrari et al., 2003
		Ankistrodemus braunii / 96 h* EC_{50}: : > 20 000	Andreozzi et al., 2002
		10,11-Dihydroxy-10,11-dihydroxycarmamazepine	
		Desmodesmus subspicatus / 72 h E_rC_{50} : > 100 000	Baumann et al., 2013
		Acridine	
		Pseudokirchneriella subcapitata / 48 h EC_{50} : 610	Donner et al., 2013
		Desmodesmus subspicatus / 72 h EC_{50} : 2100	Eisenträger et al., 2008

		Acridone	
		Pseudokirchneriella subcapitata / 48 h EC_{50} : > 0.69	Donner et al., 2013
	Marine	No data	-
Invertebrates (µg. L^{-1})	**Freshwater**	**Carbamazepine**	
		Chironomus tentans / 10 d EC_{50} growth: 9500 $LC_{50:}$ 47 300	Dussault et al., 2008
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 67 500	Pfluger et al., 2000
		Ceriodaphnia dubia / 48 h EC_{50} : 77 700	Ferrari et al., 2003
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 97 800	Jos et al., 2003
		Brachionus calyciflorus / 48 h / survival NOEC : 377	Ferrari et al., 2003
		Hydra attenuata / 96 h LC_{50} : 29 400 EC_{50} growth : 15 520	Quinn et al., 2008
		Chironomus riparius / 24 h NOEC : > 4000	Oetken et al., 2005
		10,11-Dihydroxy-10,11-dihydroxycarmamazepin	
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50} : > 100 000	Baumann et al., 2013
		Acridine	
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50} : 710	Donner et al., 2013
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50} : 4600	Eisenträger et al., 2008
		Acridone	
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50} : 1490	Donner et al., 2013

	Marine	No data	
	Sediment	**Carbamazepine**	
		Lumbriculus variegatus / 96 h LC_{50} : > 4000	Oetken et al., 2005
		Tamnocephalus platyurus / 24 h, LC_{50}: > 100 000	Kim, 2009
		Chironomus tentans, adult / 0 d on sand, spiked water column LC_{50} : 47 300	Dussault et al., 2008
		Hyalella azteca / 10 d, growth on wool, spiked water column LC_{50} : 9900	Dussault et al., 2008
	Marine	*Echinogammarus marinus* / 21 d LC_{50} : > 10	Guler and Ford, 2010
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	**Carbamazepine**	
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50}: 19900	Li et al., 2011
		Cyclotella meneghiniana / 96 h LC_{50}: 31 600	Ferrari et al., 2004
		Danio rerio / 96 h LC_{50}: 35 400	Liebig, 2005
		Oryzias latipes / 96 h LC_{50}: 35 400	Kim et al., 2007
		10,11-Dihydroxy-10,11-dihydroxycarmamazepine	
		Danio rerio / 48 h / Embryo development EC_{50} : > 300 000	Baumann et al., 2013
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Bacteria ($\mu g.L^{-1}$)	**Marine**	*Vibrio fischeri* / 30 min EC_{50}: > 81 000	Ferrari et al., 2004
Amphibia ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Xenopus laevis* / 96 h / embryo teratogenesis EC_{50}: 103 300	Pfluger et al., 2000

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	**Carbamazepine**	
		Lemna gibba / 7 d NOEC : ≥ 1000	Brain et al., 2004
		Scenedesmus obliquus / 72 h NOE_rC : 500	Zhang et al., 2012
		Chlorella pyrenoidosa / 96 h NOE_rC : 500	Zhang et al., 2012
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h NOE_BC : 521	Harada al., 2008
		Pseudokirchneriella subcapitata / 48 h NOE_BC : 27 400	Donner et al., 2013
		Desmodesmus subspicatus / 72 h NOEC : 27 000	Cleuvers, 2003
		Ankistrodemus braunii / 96 h NOEC : ≥ 20 000	Andreozzi et al., 2002
		Synechococcus leopolensis / 96 h NOEC : 17 000	Ferrari et al., 2004
		Cyclotella meneghiniana / 96 h (Diatom) NOEC 10 000	Ferrari et al., 2004
		10,11-Dihydroxy-10,11-dihydroxycarmamazepine	
		Desmodesmus subspicatus / 72 h E_rC_{50} : > 100 000	Baumann et al., 2013
		Acridine	
		Pseudokirchneriella subcapitata / 48 h EC_{10} : 110	Donner et al., 2013
		Acridone	
		Pseudokirchneriella subcapitata / 48 h NOEC : 690	Donner et al., 2013

	Marine	**Carbamazepine**	
		Dunaliella tertiolecta / 96 h (marine green alga) NOEC : ≥ 20 000	DeLorenzo and Flemming, 2008
		Carbamazepine	
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d NOEC : 25	Ferrari et al., 2003
		Ceriodaphnia dubia / 14 d / fecundity multigeneration test $F_0 – F_2$ NOEC F_0, F_1 : 104 NOEC F_2 : 197	Lamichhane et al., 2013
		Ceriodaphnia dubia/ 7 d / semi-static NOEC : 17 000	Sayers, 2006a
		Daphnia pulex / 14 d, population growth NOEC : 100	Lürling et al., 2006
		Daphnia magna / 21 d, reproduction NOEC : 400	Liebig, 2005
		Brachionus calyciflorus / 24 h / population growth NOEC : 377	Ferrari et al., 2003
		Potamopyrgus antipodarum / 28 d / reproduction NOEC : ≥ 250	Oetken et al., 2005
		Hydra attenuata / 96 h / feeding, attachment, growth NOEC : 1000	Quinn et al., 2008
		Hyalella azteca / 10 d / survival EC_{10} : 600	Dussault et al., 2008
		10,11-Dihydroxy-10,11-dihydroxycarmamazepine	
		Daphnia magna / 21 d / semi-static NOEC : 10 000	Baumann et al., 2013
		Ceriodaphnia dubia / 7 d / semi-static NOEC : 160 000	Sayers, 2006b

	Sediment	**Carbamazepine**	
		Chironomus riparius / 28 d sediment with 0.85 % C_{org} NOEC nominal : 800 µg.kg^{-1} sed. dw NOEC measured: 33 µg.kg^{-1} sed. dw EC_{10} measured : 70 µg.kg^{-1} sed. dw	Oetken et al. 2005
		Lumbriculus variegatus / 28 d sediment with 1.36 % C_{org} NOEC : ≥ 10 000 µg.kg^{-1} sed. dw	Oetken et al., 2005
		Potamopyrgus antipodarum / 28 d exposure via water column NOEC : ≥ 250 000 µg.L^{-1} water	Oetken et al., 2005
		Chironomus tentans, adult / 10 d, growth on sand, spiked water column EC_{10} : 2600	Dussault et al., 2008
		Hyalella atzeca /10 d, growth on wool, spiked water column EC_{10} : 2400	Dussault et al., 2008
	Marine	*Echinogammarus marinus* / 21 d NOEC mortality : ≥ 100	Guler and Ford, 2010
		Echinogammarus marinus / 21 d NOEC photo-, geotaxis : ≥ 10	Guler and Ford, 2010
Fish (µg.L^{-11})	**Freshwater**	**Carbamazepine**	
		Danio rerio / 10 d, ELS NOEC: 25 000	Ferrari et al., 2003
		Pimephales promelas / 28 d, ELS NOEC: ≥ 862	Overturf et al., 2012
	Marine	no data	-
	Sediment	no data	-
Other taxonomic groups (µg.L^{-1})	**Marine**	**Carbamazepine**	
		Bacteria, *Vibrio fischeri* / 5, 10, 30 min bioluminescence NOEC : 5590	Donner et al., 2013

		Acridine	
		Bacteria, *Vibrio fischeri* / 5, 10, 30 min bioluminescence EC_{10} : 780 – 980	Donner et al., 2013
		Acridone	
		Bacteria, *Vibrio fischeri* / 5, 10, 30 min bioluminescence EC_{10} : 990 – 2100	Donner et al., 2013

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The acute effect concentrations for the representative species of the three different trophic levels are within one order of magnitude.
From the acute data the lowest short-term result is the LC_{50} of 19 900 µg.L^{-1} for *Oncorhynchus mykiss,* closely followed by the data for the other taxonomic groups (algae, invertebrates). The fish LC_{50} was used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10. This assessment factor was selected due to the known specific mode of action of the pharmaceutical (modulation of voltage dependent sodium channels) and the comparable sensitivity of the representative species (the standard deviation of the mean value of the log transformed lowest L(E)C_{50} was below 0.5 (Mean 1.65 ± 0.23, n=9) according to EC, 2011).
The assessment results in a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 1990 µg.L^{-1}.

Marine environment

There were no short-term studies on saltwater taxonomic groups available, thus the assessment factor 100 was applied for MAC-$QS_{saltwater, eco}$ derivation resulting in a quality standard of 199 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

Generally, long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. Algae and aquatic plants are less sensitive towards long-term exposure with carbamazepine than crustaceans and fish.

A NOEC of 25 µg.L^{-1} for reproduction of *Ceriodaphnia dubia* was the lowest valid definitive NOEC. However, there is concern that reproduction of fish may be impaired at lower concentrations. Galus et al. (2013) observed significant effects on reproduction in a 42 d reproduction test with *Danio rerio* exposed to 0.5 and 6.4 µg.L^{-1} (mean measured). Inhibition of 35 % at 0.5 µg.L^{-1}, 41 % at 10 µg.L^{-1} in test 1, and 27 % at 10 µg.L^{-1} in test 2 were found. Furthermore, the exposure concentrations provoked histopathological damage in the gonads of females. A NOEC below 0.5 µg.L^{-1} was derived. According to the authors there was no clear concentration-related effect and the reduced reproduction rate at 0.5 µg.L^{-1} occurred in a test with sub-optimal

control reproduction rate. In summary, the study is not considered to be applicable for the purpose of EQS derivation due to methodological shortcomings and lack of detailed data to assess the reported effects. Nevertheless, the study points to the fact that reproduction of fish is possibly more sensitive than fish early life stage development, thus indicating a gap in the hazard assessment for aquatic life. Since further studies on fish reproduction are not available, the effects on reproduction of fish should be confirmed in additional studies to obtain a reliable NOEC value for deriving an AA-EQS. The embryonic development of fish seems to be less sensitive than reproduction.

Therefore, it is concluded for the EQS derivation, that there are no definitive results for the most sensitive long-term effect on fish and only data of two trophic levels can be used for the derivation of AA-QS values.

As preliminary AA-$QS_{freshwater, eco}$ a value of 0.5 µg.L^{-1} is derived from the NOEC of 25 µg.L^{-1} in the reproduction test with *C. dubia,* applying an assessment factor of 50, since long-term results are only available for two trophic levels (*Daphnia* and algae).

Marine environment

Long-term data on saltwater organisms is available for an algal and an amphipode species. Since the two species do not represent additional marine taxonomic groups, the assessment factor of 500 was applied to the fresh water long-term NOEC, resulting in an AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.05 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of the $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

Freshwater environment

In general, substances with an organic carbon adsorption coefficient (K_{oc}) of < 500–1000 L.kg^{-1} are not likely to be sorbed to sediment. For carpamazepine a wide range of K_{oc} values between 83 and 2630 is reported depending on specific soil or sediment properties. Maxima K_{oc} values above K_{oc} 1000 are 1250 and 2650 kg.L^{-1} for soil and 2630 L.kg^{-1} for sandy sediment indicating the potential to adsorb to sediment. In addition, NOEC values below 1000 µg.kg^{-1} sediment reveal evidence of high toxicity to sediment-dwelling organisms. Therefore, a derivation of $QS_{sediment}$ was conducted.

Long-term toxicity data for carbamazepine in freshwater sediments are reported for the midge larva *Chironomus riparius* and the freshwater oligochaete *Lumbriculus variegatus* obtained with sediments containing 0.85 % and 1.36 % organic carbon. The lowest NOEC for the filter feeder *Chironomus* is 33 µg.kg^{-1} sediment dw and for *Lumbriculus* ingesting sediment the NOEC is > 10 000 µg/sediment dw. Normalised to the standard EU sediment with 5 % organic carbon, the corresponding NOEC values are 194 µg for *C. riparius* (filter feeder) and > 36 800 µg.kg^{-1} sediment dw for *L. variegatus (*ingestion of sediment).

A third sediment species grazing on sediment, the New Zealand mudsnail *Potamopyrgus antipodarum,* was exposed via the water column and no effects up to 250 000 µg.L^{-1} were observed after 28 d. This water column concentration corresponds to 33 g.kg^{-1} sediment dry weight, calculated for freshwater sediments using the measured K_{oc} (sediment) of 2630 L.kg^{-1} according to Equilibrium Partitioning using equation 6 of the Guidance Document 27 (EC, 2011).

Since three long term tests (NOEC) with species representing different living and feeding conditions (filter, ingestion, grazing) are available, the $QS_{sediment\ fw}$ is derived using an assessment factor of 10 on the lowest NOEC of 194 µg.kg^{-1} sediment dw for *C. riparius* (standardised to an organic carbon content of 5 %). Applying an assessment factor of 10, the $QS_{sediment\ fw}$ becomes 19.4 µg.kg^{-1} sediment dw.
The calculation of the respective water concentration using the Equilibrium Partitioning approach (see Guidance Document No. 27, (EC, 2011)) resulted in varying water concentrations depending on the used K_{oc} value (K_{OC} 2630 L.kg^{-1} = 0.146 µg.L^{-1} / K_{OC} 885 L.kg^{-1} = 0.423 µg.L^{-1} / K_{OC} 100 L.kg^{-1} = 2.95 µg.L^{-1}). Most of the K_{oc} values are clearly below 1000 L/kg. Therefore, it is concluded that the AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ of 0.05 µg.L^{-1} is also protective for sediment organisms.

Marine environment

For the marine environment, a factor of 50 can be applied on the lowest NOEC value of 194 µg.kg^{-1} sediment dw obtained in three freshwater sediment tests with species representing different living and feeding conditions. The factor 50 was selected based on the need to account for the additional uncertainties associated with extrapolation for the marine ecosystem. The derivation results in an AA-$QS_{sediment\ sw}$ of 3.9 µg.kg^{-1} sediment dw.

Tentative QS_{water}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h LC_{50}: 19900 µg.L^{-1}	10	1990 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$		100	199 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater,\ eco}$	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d NOEC : 25 µg.L^{-1}	50	0.5 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater,\ eco}$		500	0.05 µg.L^{-1}
$QS_{sediment,\ freshwater}$	*Chironomus riparius* / 28 d NOEC measured: 194 µg.kg^{-1} EU standard sediment dw	10	19.4 µg.kg^{-1} sediment dw
		EqP (K_{oc} 885 L.kg^{-1})	0.42 µg.L^{-1}
$QS_{sediment,\ saltwater}$		100	3.9 µg.kg^{-1} sediment dw

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Mouse / Oral LD_{50} : 529 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	Farmaco, 1989
	Dog / Oral LD_{50} : 5 620 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	Usdin and Efron, 1972
	Rabbit / Oral LD_{50} : 2 680 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	Usdin and Efron, 1972
	Guinea pig / Oral LD_{50} : 920 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	Usdin and Efron, 1972

Secondary poisoning of top predators		Master reference
	Rat / Oral LD_{50} : 1 957 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	Japanese Kokai Tokyo Koho Patents.
	Man / Oral / Behavioral: Ataxia, Kidney, Ureter and Bladder: Urine volume increased, Blood: Agranulocytosis LDL_0 : 54 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	Canadian Medical Association, 1985
	Human / Oral / Behavioral: Sleep, Hallucinations, distorted perceptions, Gastrointestinal: Nausea or vomiting TDL_0 : 43 000 µg kg$^{-1}_{bw}$	BMJOAE, 1977
	Mouse / Oral / 8-13 days / Effects on embryo or fetus: fetotoxicity (except fetal death) TDL_0 : 9 984 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	AMA American Medical Association, 1979
	Rat / Oral / 9-17 days / fertility, fetotoxicity, fetal death TDL_0 : 765 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EAMJAV, 1983
	Mouse / Oral / (2W male/2W pre-18D preg) / / fertility, fetotoxicity, (except fetal death) TDL_0 : 92 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	TCMUD, 1986
	Mouse / Oral / (6-16 days preg) / specific developmental abnormalities: musculoskeletal system TDL_0 : 440 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	TXAPA, 1977
	Rat / Oral / (7-18 days preg) / developmental abnormalities TDL_0 : 4 800 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	TJADAB, 1990
	Rat / 2 year carcinogenicity study hepatocellular tumours in female, and benign interstitial tumours of the testes in male NOAEL : 25 000 µg kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	Ciba Geigy, Product Information, 1987
Avian oral toxicity	No data	

The doses and concentrations are defined as follows:

TDLo - Toxic Dose Low - The lowest dose of a substance reported to produce any toxic effect in humans or to produce tumorigenic, reproductive, or multiple dose effects in animals.

LDLo - Lethal Dose Low - the lowest dose (other than LD_{50}) of a substance reported to have caused death in humans or animals.

LD_{50} - Lethal Dose Fifty - a calculated dose (given all at once) of a substance which is expected to cause the death of 50% of an entire defined experimental animal population. It is determined from the exposure to the substance by any route other than inhalation of a significant number from that population.

For the reason of low bioaccumulation potential in a food chain together with the fact that the substance is of a low intrinsic toxicity to mammals (based on oral and dietary studies), the assessment for biota was not performed. No $QS_{secpois}$ was derived.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	Not required	-	-

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Not required	-
CMR	Not required	-

Carbamazepine has very low accumulation potential in a food web. A measured BCF of 1.9 for fish muscle and 90 for mussel was reported.
The criteria for classification and labelling for carcinogenic, mutagenic, reproduction and/or high chronic toxicity are not met.
For the reason of low bioaccumulation potential together with the fact that the substance does not have high intrinsic toxicity to mammals the assessment for human health was not performed. A $QS_{biota,\ hh\ food}$ was not derived.

No actual standard for drinking water was derived by BfR (The Federal Institute for Risk Assessment, Germany). A $QS_{biota,\ hh\ food}$ assessment was not undertaken within this project.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota,\ hh}$**
Human health	Not required	-	-

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)		
Vorsorgewert (VW) (Precautionary value)	≤ 0.1 µg.L^{-1}	Dieter, 2011
Gesundheitlicher Orientierungswert, (GOW) (Health indicator value, ,warning value)	0.3 µg.L^{-1}	GOW, 2014
Prüf-/Maßnahmenwert für Gefahrenwert GefW (Action threshold)	3 µg.L^{-1}	Dieter, 2011
Trinkwasserleitwert (guide value for drinking water)	1 µg.L^{-1}	LfU Bayern, 2011
ADI	0.002 µg.kg^{-1} bw/day	US Illinois EPA, 2008

8.7 Mode of action

In addition to anticonvulsant effects, carbamazepine has anticholinergic, antineuralgic, antidiuretic, muscle relaxant, antimanic, antidepressive, and antiarrhythmic properties; may depress activity in the nucleus ventralis of the thalamus or decrease synaptic transmission or decrease summation of temporal stimulation leading to neural discharge by limiting influx of sodium ions across cell membrane or other unknown mechanisms; stimulates the release of ADH and potentiates its action in promoting reabsorption of water; chemically related to tricyclic antidepressants (Merck, 2013).
The mode of action for its antimanic and antidepressive properties is uncertain; however, it is hypothesized that it affects the brain's arachidonic acid cascade by lowering the turnover rate of arachidonic acid, while not affecting the turnover of docosahexaenoic acid (Santos et al. 2010).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

A definitive NOEC for fish reproduction was not available though there are indications of a possible negative impact on reproduction of fish at low exposure concentrations below 10 µg.L^{-1} in a recently published study (Galus et al. 2013). However, the study is not considered to be applicable for the purpose of EQS derivation due to methodological shortcomings and lack of detailed data to assess the reported effects. Nevertheless, the study points to the fact that reproduction of fish may be more sensitive than fish early life stage development, thus indicating a gap in the hazard assessment for aquatic life.

The effects of long-term exposure to carbamazepine on reproduction of fish should be assessed in a study according to OECD guidelines, e.g. a fish full life cycle test.

The effects of carbamazepine metabolites, 10-hydroxy-10,11-dihydrocarbamazepine; 10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine; and carbamazepine-10,11-epoxide, need specific attention, as all three metabolites are measured regularly in effluent and surface water. Concerning long term effects, data of two invertebrate tests and an algal test are available for 10,11-Dihydroxy-10,11-dihydroxycarbamazepine. Specifically in the view of potential effects on fish reproduction more effect studies with these three metabolites seem to be necessary, especially with the pharmacologically active metabolite carbamazepine-10,11-epoxide.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

ACS Data Base (2004). SciFinder Scholar: https://www.cas.org/products/scifinder.

AMA (1979). Archives of Neurology (Chicago). (AMA American Medical Association, 535 N. Dearborn St., Chicago, IL 60610) V.3- 1960- v. 36, p. 832, 1979 (ARNEAS). Cited in RTECS database.

Andreozzi, R, Marotta, R.and Paxéus, N. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere 50, 1319-1330.

Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. and Pollio, A. (2002). Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. Water Research 36, 2869-77.

Arzneimittelwerk Dresden GmbH Radebeul, Germany (2000). Zitiert in: IUCLID dataset, creation date: 18. Feb. 2000: http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/IUCLID/data_sheets/298464.pdf.

Baumann, M., Weiß, K. and Kopf, W. (2013). F+E-Vorhaben: Wirktests - polare Spurenstoffe. Zwischenbericht 2011-2013. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Vorhabens-kennzeichen: 76e0100000121.

Benotti, M. J. and Brownawell, B. J. (2009). Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. Environmental Pollution 157, 994–1002.

BMJOAE (1977). British Medical Journal. (British Medical Assoc., BMA House, Tavistock Sq., London WC1H 9JR, UK) V.1- 1857- v. 1, p. 754. Cited in RTECS database.

Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Sanderson, H., Sibley, P.K. and Solomon, K.R. (2004). Effects of 25 pharmaceutical compounds to Lemna gibba using a 7-day static renewal test. Environmental Toxicology and Chemistry 23 (2), 371–382.

Canadian Medical Association Journal (1985). Canadian Medical Assoc., POB 8650, Ottawa, ON K1G 0G8, Canada. V.1- 1911- v. 132, p. 1040, (CMAJAX). Cited in RTECS database.

Chefetz, B., Mualem, T. and Ben-Ari, J. (2008). Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. Chemosphere 73, 1335-1343.

Ciba Geigy (1987). Product monograph -Tegretol; 1987. Cited in: Singh, G. Driever, P. H. and Sander, J. W. (2005). Cancer risk in people with epilepsy: the role of antiepileptic drugs. Brain (2005), 128, 7–17.

Cleuvers, M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. Toxicology Letters 142, 185-194.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Contardo-Jara, V., Lorenz, C., Pflugmacher, S., Nützmann, G., Kloas, W. and Wiegand, C. (2011). Exposure to human pharmaceuticals carbamazepine, ibuprofen and bezafibrate causes molecular effects in *Dreissena polymorpha*. Aquatic Toxicology 105, 428-437.

Dal Pozzo, A., Donzelli, G., Rodriquez, L. and Tajana, A. (1989). “In vitro” model for the evaluation of drug distribution and plasma protein-binding relationships. International Journal of Pharmaceutics 50, 97-101.

DeLorenzo, M. E. and Fleming, J. (2008). Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 54, 203-210.

Dieter, H. (2011). Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte – Aktuelle Definitionen und Höchstwerte. Autor: Hermann H. Dieter. Umweltbundesamt Dessau-

Roßlau. Am 16.12.11 aktualisierte Fassung des Textes aus: Bundesgesundheitsblatt 52 (2009), 1202 – 1206. http://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/trinkwasser/trinkwasserqualitaet/toxikologie-des-trinkwassers.

Donner, E., Kosjek, T., Qualmann, S., Kusk, K. O., Heath, E., Revitt, D. M., Ledin, A. and Andersen, H. R. (2013). Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products. Science of the Total Environment 443, 870-876.

Drillia, P., Stamatelatou, K., Lyberatos, G. (2005). Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. Chemosphere 60, 1034-1044.

Dussault, E. B., Balakrishnan, V. K., Sverko, E., Solomon, K. R. and Sibley, P. K. (2008). Toxicity of human pharmaceuticals and personal care products to benthic invertebrates. Environmental Toxicology and Chemistry 27 (2), 425-432.

EAMJAV (1983). East African Medical Journal. (P.O. Box 41632, Nairobi, Kenya) V.9- 1932- v. 60, p. 407. Cited in RTECS database.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

EC Directive 98/83/EC. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption (OJ L 330, 5.12.1998, p. 32). Consolidated version OJ L 188 of 18.7.2009.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.11: PBT Assessment. Helsinki.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

Eisenträger, A., Brinkmann, C., Hollert, H., Sagner, A., Tiehm, A. and Neuwöhner, J. (2008). Heterocyclic compounds: Toxic effects using algae, daphnids, and the Salmonella/microsome test taking methodical quantitative aspects into account. Environmental Toxicology and Chemistry 27, 1590-1596.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commision Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Farmaco (1989). (Societa Chimica Italiana, Corso Strada Nova, 86, Casella Postale 227, 27100 Pavia, Italy) V.44- 1989- v. 44, p. 595, (FRMCE8). Cited in RTECS database.

Ferrari, B., Mons, R., Vollat, B., Fraysse, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A. and Garric, J. (2004). Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? Environmental Toxicology and Chemistry 23 (5), 1344-1354.

Ferrari, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R. L., Pollio, A. and Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. Ecotoxicology and Environmental Safety, 55 (3), 359-370.

Galus, M., Jeyaranjaan, J., Smith, E., Li, H., Metcalfe, C. and Wilson, J. Y. (2013). Chronic effects of exposure to a pharmaceutical mixture and municipal wastewater in zebrafish. Aquatic Toxicology 132-133, 212-222.

Gartiser, S., Hafner, C., Happel, O., Hassauer, M., Kronenberger-Schäfer, K., Kümmerer, K., Längin, A., Schneider, K., Schuster, A. and Thoma, A. (2009). Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf (Identification and und assessment of selected pharmaceuticals and their

metabolites (degradation and transformation products) in the water cycle). Umweltbundesamt FKZ 20661202. UBA Berichtsnummer UBA-FB FG II 3.6.

GESTIS database (2013). GESTIS-Stoffdatenbank, Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank.

GOW (2014). Liste der nach GOW bewerteten Stoffe, Stand Januar 2014. http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_gow_uba_201402.pdf

Guler, Y. and Ford, A. T. (2010). Anti-depressants make amphipods see the light. Aquatic Toxicology 99 (3), 397-404.

Harada, A., Komori, K., Nakada, N., Kitamura, K. and Suzuki, Y. (2008). Biological effects of PPCPs on aquatic lives and evaluation of river waters affected by different wastewater treatment levels. Water Science & Technology 58, 1541-1546.

HSDB (2007). Hazardous Substances Database. TOXNET Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine: http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search. Last complete update of carbamazepine on 11.10.2007.

Hummel, D., Löffler, D., Fink, G. and Ternes, T. A. (2006). Simultaneous determination of psychoactive drugs and their metabolites in aqueous matrices by liquid chromatography mass spectrometry. Environmental Science & Technology 40, 7321-7328.

Japanese Kokai Tokyo Koho Patents. (U.S. Patent and Trademark Office, Foreign Patents, Washington, DC 20231) #79-163823 (JKXXAF). Cited in RTECS database.

Jos, A., Repetto, G., Rios, J. C., Hazen, M. J., Molero, M. L., del Peso, A, Salguero, M., Fernández-Freire, P., Pérez-Martín, J. M. and Cameán A. (2003). Ecotoxicological evaluation of carbamazepine using six different model systems with eighteen endpoints. Toxicology in Vitro 17, 525-532.

Kase, R. (2010). Stoffdatenblattentwurf für Carbamazepin (Stand 15/02/2010; update 30/04/2010). Erhältlich bei: Oekotoxzentrum, Zentrum für angewandte Ökotoxikologie, EAWAG (2013). Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen. Online access (August 2013): http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege.

Kim, J.-W., Ishibashi, H., Yamauchi, R., Ichikawa, N., Takao, Y., Hirano, M., Koga, M. and Arizono, K. (2009). Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on freshwater crustacean *(Thamnocephalus platyurus) and fish (Oryzias latipes).* The Journal of Toxicological Sciences 34, 227–232.

Kim, Y., Choi, K., Jung, J. Y., Park, S., Kim, P. G and Park, J., (2007). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. Environment International 33, 370–375.

Lamichhane, K., Garcia, S. N., Huggett, D. B., DeAngelis, D. L., La Point, T. W. (2013). Chronic effects of carbamazepine on life-history strategies of *Ceriodaphnia dubia* in three successive generations. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 64, 427 - 438.

Leclercq, M., Mathieu, O., Gomez, E., Casellas, C., Fenet, H. and Hillaire-Buys, D. (2009). Presence and fate of carbamazepine, oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 56, 408-415.

LfU Bayern (2013). Auftreten und Bewertung von Arzneimittelwirkstoffen, ausgewählter Metaboliten sowie weiterer polarer Spurenstoffe im Roh- und Trinkwasser aus oberflächenwasserbeeinflussten Gewinnungsanlagen (gemeinsamer Bericht von LfU und LGL). http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/arzneimittelwirkstoffe/index.htm.

Li, Z.-H., Zlabek, V., Velisek, J., Grabic, R., Machova, J., Kolarova, J., Li, P. and Randak, T. (2011). Acute toxicity of carbamazepine to juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Effects on antioxidant responses, hematological parameters and hepatic EROD. Ecotoxicology and Environmental Safety 74 (3), 319-327.

Liebig, M. (2005). Untersuchungen zu Umweltrisikoabschätzungen von Humanpharmaka und Inhaltsstoffen von Körperpflegeproduktion vor dem Hintergrund europäischer Bewertungskonzepte. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.

Löffler, D., Römbke, J., Meller, M. and Ternes, T. A. (2005). Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. Environmental Science and Technology 39 (14), 5209-5218.

Lürling, M., Sargant, E. and Roessink, I. (2006). Life-history consequences for *Daphnia pulex* exposed to pharmaceutical carbamazepine. Environmental Toxicology 21, 172-180.

Lyman, W. J. (1985). In: Environmental Exposure from Chemicals Vol. I, Neely, W. B., Blau, G. E., eds, Boca Raton, FL: CRC Press, p. 31 (1985). Cited in Hazardous Substances Databank (HSDB): Last complete update on 11.10.2007.

Merck (2013). Carbamazepine, Merck Manual: http://www.merckmanuals.com/professional/lexicomp/carbamazepine.html.

Meylan, W. M. and Howard, P. H. (1991). Bond Contribution Method for Estimating Henry's Law Constants. Environmental Toxicology and Chemistry 10: 1283-1293.

Miao, X.-S., Yang, J.-J. and Metcalfe, C.D. (2005). Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. Environmental Science and Technology 39, 7469-7476.

Miao, X.-S. and Metcalfe, C. D. (2003). Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography−electrospray tandem mass spectrometry. Analytical Chemistry 75, 3731-3738.

Novartis Farma S.p.A. Torre Annunziata. Cited in: IUCLID dataset, creation date: 18. Feb. 2000: http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/IUCLID/data_sheets/298464.pdf

Oetken, M., Nentwig, G., Löffler, D., Ternes, T. and Oehlmann, J. (2005). Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates. Part I. The antiepileptic drug carbamazepine. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 49, 353–361.

Oppel, J., Broll, G., Löffler, D., Meller, M., Römbke, J. and Ternes, T. (2004). Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. Science of the Total Environment 328, 265-273.

Overturf, M. D., Overturf, C. L., Baxter, D., Hala, D. N., Constantine, L., Venables, B. and Huggett, D. B. (2012). Early life-stage toxicity of eight pharmaceuticals to the fathead minnow, *Pimephales promelas*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 62 (3), 455-464.

Pfluger, P., Prietz, A., Wasserrab, B., Koster, C., Knorzer, B., Dietrich, D. R. (2000). Untersuchungen zur aquatischen Toxizitat und zur endokrinen Aktivitat von Carbamazepin. EUREGIO Okotoxikologie Service Labor, Universitat Konstanz, Konstanz, Germany. Abschlussbericht ISF, LUBW (Landesumweltamt Baden-Würtemberg). Cited in Kase (2010).

Quinn, B., Gagné, F. and Blaise, C. (2008). An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuate*. Science of the Total Environment 389 (2-3), 306-314.

RTECS - Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. A comprehensive database of basic toxicity information. Available online via Croner-*i* CHEM-BANK, Croner, Wolters Kluwer (UK) Limited. http://www.wolterskluwer.co.uk.

Santos, L. H. M. L. M., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C. and Montenegro, M. C. B. S. M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. Journal of Hazardous Materials 175 (1-3), 45-95.

Sayers, L. E. (2006a). Carbamazepine - The life-cycle toxicity test with daphnids, *Ceriodaphnia dubia*, under static-renewal conditions. Study report, Springborn Smithers Laboratories, 790 Main Street, Wareham, Massachusetts 02571-1037. Springborn Smithers Study No.

13854.6101. Submitted to: PhRMA (Aquatic Life Working Group), 1100 15th Street N.W., Washington, D.C., 2005.

Sayers, L. E. (2006b). Dihydroxy metabolite of carbamazepine - The life-cycle toxicity test with daphnids, *Ceriodaphnia dubia*, under static-renewal conditions. Study report, Springborn Smithers Laboratories, 790 Main Street, Wareham, Massachusetts 02571-1037. Springborn Smithers Study No. 13854.6102. Submitted to: PhRMA (Aquatic Life Working Group), 1100 15th Street N.W., Washington, D.C., 2005.

Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R. and Heberer, T. (2005). Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepin, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. Chemosphere 60, 245-253.

TCMUD (1986). Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis. (Alan R. Liss, Inc., 41 E. 11th St., New York, NY 10003) V.1- 1980- v. 6, p. 393, 1986. Cited in RTECS database.

Ternes, T.A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., Joss, A. (2004). A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. Water research 38, 4075-4084.

Testa, B. and Jenne, P. (1976). Drug metabolism: chemical & biochemical aspects. New York: Marcel Dekker, Inc., 1976, p. 148. Cited in Hazardous Substances Databank (HSDB): Last complete update on 13.12.2007.

Thaker, P. D. (2005). Pharmaceutical data elude researchers. Environmental Science & Technology 139 (9), 193A–194A.

Tixier, C., Singer, H. P., Oellers, S. and Müller, S .R. (2003). Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. Environmental Science & Technology 37, 1061-1068.

TJADAB (1990). Teratology. The International Journal of Abnormal Development. (Alan R. Liss, Inc., 41 E. 11th St., New York, NY 10003) V.1- 1968- v. 41, p. 311, (TJADAB). Cited in RTECS database.

TXAPA (1977). Toxicology and Applied Pharmacology. (Academic Press, Inc., 1 E. First St., Duluth, MN 55802) V.1- 1959- v. 40, p. 365, (TXAPA9). Cited in RTECS database.

US EPA Illininois (2008). Report on pharmaceuticals and personal care products in Illinois drinking water. Bureau of Water, Illinois EPA, June 2008. http://www.epa.state.il.us/water/pharmaceuticals-in-drinking-water.pdf.

Usdin, E. and Efron, D. H. (1972). Psychotropic Drugs and Related Compounds," 2nd ed., Washington, DC, 1972 -,63,1972 (27ZQAG). Cited in RTECS database.

WFD (2000/60/EC). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

Williams, C. F., Williams C. F. and Adamsen, F. J. (2006). Sorption - desorption of carbamazepine from irrigated soils. Journal of Environmental Quality 35, 1779-1783.

Williams, M. (2007). The fate and effects of human pharmaceuticals in the aquatic environment. Thesis: Submitted to Soil and Land systems, School of Earth and Environmental Sciences, The University of Adelaide, Australia, June 2007, http://digital.library.adelaide.edu.au/dspace/bitstream/2440/56273/2/01front.pdf.

Writer, J. H., Ferrer, I., Barber, L. B. and Thurman, E. M. (2013). Widespread occurrence of neuro-active pharmaceuticals and metabolites in 24 Minnesota rivers and wastewaters. Science of the Total Environment 461–462, 519-527.

Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Hirata, Y., Hayashi, A. and Sekizawa, J. (2009). Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. Water Research 43, 351-362.

Zhang, W., Zhang, M., Lin, K., Sun, W., Xiong, B., Guo, M., Cui, X. and Fu, R. (2012). Eco-toxicological effect of carbamazepine on *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa*. Environmental Toxicology and Pharmacology 33, 344-352.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

CARBENDAZIM

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

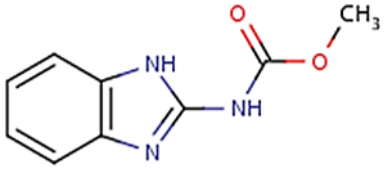
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 10
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 12
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 12
4.2 Specific Quality Standard (QS) 13
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 14
5.1 Summary of uses and quantities 14
5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions 14
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 14
6.1 Environmental distribution 15
6.2 Abiotic and biotic degradation 16
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 16
7.2 Measured concentrations 17
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 17
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 17
8.2 Microcosm and mesocosm studies 23
8.3 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 23
8.4 Derivation of the AA-QS_{WATER} 26
8.5 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 28
8.6 Secondary poisoning 28
8.7 Human health 29
8.8 Mode of action 30
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 30
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 30
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 31
12 APPENDIX 36

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
BCF	Bioconcentration Factor
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Carbendazim**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Methyl benzimidazol-2-ylcarbamate
CAS Name	Methyl 1*H*-benzimidazol-2-ylcarbamate
Chemikalienklasse	Benzimidazole
CAS Nummer	10605-21-7
EC Nummer	234-232-0
Summenformel	$C_9H_9N_3O_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	191,21

Carbendazim ist sowohl ein Fungizid aus der Gruppe der Benzimidazole als auch der Hauptmetabolit anderer Fungizide, wie Benomyl und Thiophanat. Carbendazim wird gegen Pilzbefall in Getreide, bei Früchten, Obst und Gemüse eingesetzt. Der Pflanzenschutzmittel Wirkstoff Carbendazim ist in Deutschland zugelassen.

Eine Risikobewertung für Carbendazim wurde von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) unter der EU-Direktive 91/414/EEC durchgeführt und in DAR-Berichten veröffentlicht (EFSA, 2009a-e). Diese Berichte wurden auch für diese Bewertung herangezogen. Qualitätsstandards für Carbendazim wurden außerdem vom RIVM (Dang and Smit, 2008) und dem Ökotoxzentrum (Junghans et al., 2011) abgeleitet. Diese Bewertungen und die zugehörigen Daten wurden bereits einem gründlichen Gutachterverfahren unterzogen und werden als gültig betrachtet.

Verhalten in der Umwelt

Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Boden unter Freilandbedingungen zeigten Halbwertszeiten (DT_{50}) zwischen 9 und 50 Tagen (mit einem geometrischen Mittel von 17,2) und damit einen gemäßigten Abbau der Substanz im Boden. Der niedrige organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient K_{oc} (zwischen 200 und 246 L.kg^{-1}) deutet auf eine geringe Bindung an Bodenpartikel hin. Die Verflüchtigung von feuchten Oberflächen wird als unwesentlich erachtet.

Die Wasserlöslichkeit von Carbendazim beträgt zwischen 0,007 und 0,029 g.L^{-1}. Carbendazim ist schwer abbaubar. Innerhalb von 7 Tagen wurde kein photolytischer Abbau beobachtet. Carbendazim ist bei pH 5 und pH 7 (bei 20 °C) hydrolytisch stabil, wird aber bei pH 9 und 20 - 22 °C mit einer DT_{50} von 54 - 124 Tagen und bei pH 6 mit einer DT_{50} von 32,5 Tagen zersetzt. Die geringen K_{oc}-Werte deuten darauf hin, dass die Bindung der Substanz an Sediment unwahrscheinlich ist. Laut einer von Knoch (2001) durchgeführten Studie, wurde jedoch über einen längeren Zeitraum der größte Anteil von Carbendazim (10 % nach 3 Tagen und 59 % nach 120 Tagen) als nicht extrahierbare Fraktion im Sediment gefunden.

Da ein BCF von 23 - 27 in Fischen keine Hinweise auf eine Anreicherung in der Nahrungskette liefert, ist eine Bioakkumulation von Carbendazim in der Nahrungskette nicht zu erwarten.
Eine Verflüchtigung von Carbendazim ist wegen des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry's Law Konstante nicht zu erwarten.

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.
Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,15 µg.L^{-1}) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Ictalurus punctatus* / 96 h / static LC_{50} : 7 µg.L^{-1}	10	0,7 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		50	0,14 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 1,5 µg.L^{-1}	10	0,15 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0,015 µg.L^{-1}
$QS_{sediment}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec\ pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh\ food}$	20 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1} (ADI)	-	1217 µg.kg^{-1} 45 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen-/Oberflächengewässer

- Bewertungsfaktor (AF)-Methode
Es wurde eine Bewertung zum Schutz der pelagischen Organismen durchgeführt.
Für drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Das niedrigste akute Ergebnis ist die LC_{50} von 7 µg.L^{-1} für Fisch im Dottersackstadium (*Ictalurus punctatus*) (Palawski and Knowles, 1986). Für die Herleitung des MAC-QS wurde dieser Wert mit einem Bewertungsfaktor von 10 eingesetzt. Da zur Kurzzeit-Toxizität Ergebnisse für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) und Ergebnisse für nicht-Standardorganismen sowie aus Tests mit dem empfindlichen Dottersackstadium von Fischen vorliegen, wurde dieser Bewertungsfaktor als angemessen angesehen.
Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,7 µg.L^{-1}.

- Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode
Kurzzeit-Ergebnisse für Plathelminthes (Turbellaria: *Dugesia lugubris)*, Annelida (Clitellata: *Dero digitata*, *Stylaria lacustris),* Mollusca (*Crassostrea virginica)*, Arthropoda (*Gammarus pulex, Daphnia magna, Macrobrachium ferreirai, Americamysis bahia),* Ciliata *(Tetrahymena pyriformis)* (van Wijingaarden et al., 1998; Rico et al, 2011; Bates et al., 1998; Rankin et al., 1977) und Amphibie (*Rana hexadactyla*) (Khangarot et al., 1985) liegen vor. Allerdings wurde die Studie von van Wijingaarden et al. (1998) mit Carbendazim in einer Formulierung durchgeführt. Die Ergebnisse für *Daphnia magna* (<1,5 mm) mit einem 48-h EC_{50} von 192 µg.L^{-1} und 25-d NOECvon 25,8 µg.L^{-1} wurden mit Ergebnissen anderer verfügbarer „peer-reviewed" Tests (z. B 48-h EC_{50} = 150 µg.L^{-1} (Fischer, 1988) und 21-d NOEC=0,0015 µg.L^{-1} (Kelly et al., 1997) verglichen. Die von van Wijingaarden et al. (1998) ermittelte Empfindlichkeit von *Daphnia magna* entsprach weitgehend den Ergebnissen aus Standardtests. Daher wurden diese Daten in die Bewertung einbezogen.

Die Datensätze für die Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD) beruhen auf dreizehn Kurzzeit-LC_{50}/EC_{50}-Werten für verschiedene Arten, die sieben taxonomische Gruppen (Fisch, Krebstiere, Ciliata, Annelida, Algen, Plathelminthes und Amphibien) abdecken. Daten für höhere Pflanzen liegen nicht vor. Allerdings deuten die für Algen verfügbaren Daten darauf hin, dass die Primärproduzenten keine empfindliche Gruppe darstellen.
Der 96-h-EC_{50} Wert für *Crassostrea virginica* zeigt mit >1145 µg.L^{-1} eine geringe Empfindlichkeit der Mollusken auf, wurde aber wegen des „größer als" Wertes nicht in die Bewertung aufgenommen.

Die SSD-Methode für nur sieben taxonomische Gruppen ist mit Anwendung des Bewertungsfaktors 10 in diesem Fall annehmbar. Der Median HC_5 von 11,9 µg.L^{-1} wurde ermittelt. Die Prüfung nach dem Anderson-Liebling Test ($P \leq 0.1$) ergab eine normale Verteilung der Daten. Der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 1,19 µg.L^{-1} wurde nach der SSD Methode berechnet.

Als vorläufiger QS wurde der mit der AF-Methode abgeleitete MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,7 µg.L^{-1}, abgeleitet nach der AF Methode, vorgeschlagen, da die Datenlage den Anforderungen des Guidance Document No. 27 (EC, 2011) für eine zuverlässige SSD nicht vollständig genügt.

Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen liegen Kurzzeit-Testergebnisse für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) präsentieren. Außerdem, die Kurzzeit-Werte für Salzwasserorganismen aus zwei Trophiestufen (Fische, Invertebraten) und eine zusätzliche taxonomische Gruppe (Mollusken) sind verfügbar. Demzufolge wurde für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater, eco}$ der Bewertungsfaktor 50 auf niedlichsten LC_{50} von 7 µg.L^{-1} für Fisch im Dottersackstadium (*Ictalurus punctatus*) aus Süßwasserstudien angewendet. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,14 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen-/Oberflächengewässer

- Bewertungsfaktor (AF)-Methode
Die niedrigsten Langzeit-Testergebnisse wurden für wirbellose Tiere (NOEC: 1,5 µg.L^{-1} für *Daphnia magna*), Fisch (NOEC: 3,2 µg.L^{-1} für *Oncorhynchus mykiss*) und Plathelminthes (NOEC: 3,4 µg.L^{-1} für *Dugesia lugubris*) ermittelt. Für *Daphnia magna* liegen aus der Literatur Langzeit-Testergebnisse von 1,5 bis 13 µg.L^{-1} vor (siehe Tabelle Chronic effects Kapitel 8.1). Jedoch stammen diese Daten aus Studien unterschiedlicher Qualität und weisen teilweise Defizite auf, so dass die Ableitung eines geometrischen Mittelwertes nicht gerechtfertigt ist. In

Mikrokosmosstudien von van den Brink et al. (2000) und Cuppen et al. (2000) wurde ein 21-Tage EC_{10}-Wert von 25 (17 - 37) µg.L^{-1} bestimmt (als Zusatzinformation verwendete Daten). Die AA-QS-Ableitung basiert auf dem NOEC-Wert von 1,5 µg.L^{-1} für *Daphnia magna*. Der Bewertungsfaktor 10 wurde angewandt, da Langzeitergebnisse (NOECs) für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) verfügbar sind. Das führt zu einem AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,15 µg.L^{-1}.

- Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode
Für die SSD Methode wurden Langzeitergebnisse von van Wijingaarden et al. (1998) für Plathelminthes (Turbellarie: *Dugesia lugubris)*, Annelida (Clitellata: *Dero digitata*, *Stylaria lacustris),* Mollusca (Gastropoda: *Bithynia tentaculata, Planorbis planorbis)*, Arthropoda (Crustacea: *Gammarus pulex, Daphnia magna, Simocephalus vetulus, Cyclops agilis, Asellus aquatcus)* und Insecta *(Chaoborus obscuripes)* berücksichtigt.
Wie in Kapitel 8.2 erwähnt, wurden die Daten aus der Mikrokosmenstudie von Cuppen et al. (2000) für die SSD Methode verwendet. Es wurden jedoch nur auf sinkender Abundanz beruhende NOECs mit einer soliden Dosis-Wirkung-Beziehung berücksichtigt.
Waren mehrere Werte pro Art verfügbar, wurde für die SSD der niedrigste NOEC/EC_{10} verwendet.
Zusammenfassend enthält der Datensatz für die Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD) elf NOEC/EC_{10}-Werte verschiedener Arten, die sieben taxonomische Gruppen (Fisch, Crustacea, Insecta, Annelida, Mollusca, Algen, Plathelminthes) repräsentieren. Daten für höhere Pflanzen sind nicht verfügbar. Die für Algen vorliegenden Daten zeigen jedoch, dass Primärproduzenten keine empfindliche Gruppe darstellen. Die Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode ist in diesem Fall für die Daten aus sieben taxonomischen Gruppen annehmbar. Ein Median HC_5 von 0,64 µg.L^{-1} wurde ermittelt. Die Daten sind nach dem Anderson-Liebling Test ($P \leq 0,5$) normal verteilt.

Da der Datensatz für die SSD-Methode auf nur sieben taxonomischen Gruppen beruhte, wurde für die QS-Ableitung der Bewertungsfaktor 7 angewandt. Der AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,09 µg.L^{-1} wurde nach der SSD-Methode berechnet.

Als vorläufiger QS wurde der AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,15 µg.L^{-1}, abgeleitet nach der AF Methode, vorgeschlagen.

Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen präsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert 1,5 µg.L^{-1} (*Daphnia magna*[1]), der in einer Studie mit Süßwasserorganismen erhoben wurde, angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,015 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz der benthischen Organismen sind nicht erfüllt. Der Adsorptionskoeffizient (K_{oc}=200-246) ist niedriger als 500-1000 L.kg^{-1}, und der log K_{ow} ist mit 1,5 kleiner als der Trigger Wert von 3.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

Der für Fisch abgeleitete BCF von 23 - 27 deutet auf ein sehr geringes Potenzial von Carbendazim zur Bioakkumulation in der Nahrungskette hin. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz der Organismen höheren Trophie Stufen sind nicht erfüllt. Der $QS_{biota, sec pois}$ wurde nicht abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota-Standards zum Schutz der menschlichen Gesundheit wird allein durch die Substanzeigenschaften gesteuert. Carbendazim ist als „Muta. Cat. 1B (H340)“ und „Repr. Cat. 1B (H360FD)“ eingestuft. Es wurde eine Bewertung hinsichtlich des Schutzes der menschlichen Gesundheit durchgeführt und ein vorläufiger QN ($QS_{biota,\ hh\ food}$) unter Einbeziehung des vorhandenen ADI-Werts von 20 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ abgeleitet.

Da weder ein BMF noch ein BAF vorliegen, wurde gemäß der Leitlinie ein Default-BMF von 1 angewandt. Mit Hilfe von Default-Angaben für Körpergewicht (70 kg) und den Verzehr von Fischprodukten (0,115 $kg.d^{-1}$) sowie BCF von 27, wurde ein $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 1217,4 $\mu g.kg^{-1}$ ermittelt. Der berechnete $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 1,2174 $\mu g.kg^{-1}$ entspricht dem Wert 45 $\mu g.L^{-1}$ für Süß- und Salzgewässer.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) EC Richtlinie 1107/2009	Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt Anhang 1
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)): <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 5,8 -10,8 d (P Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 16,1 – 73,6 d (vP Schwellenwert > 180 d) DT_{50} (Boden) = 20 - 37 d (lab), geom. Mittelwert 30 d DT_{50} (Boden) = 9 - 50 d (Freiland), geom. Mittelwert 17,2 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 23 – 27 (Fisch), (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Substanz erfüllt die Kriterien für mutagen (Kategorie 1B), H340 und reproduktionstoxisch (Kategorie 1B), H360FD gemäß der CLP Verordnung (CLP, 2008). Aquatische NOEC Werte sind < 10 $\mu g.L^{-1}$
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Appendix 4
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Keine Hinweise auf endokrine Wirkungen in Wasserorganismen.

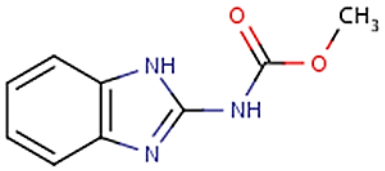
Existierende Qualitätskriterien für Carbendazim

Es liegen keine abgeleiteten EU- oder WHO- Trinkwasserstandards vor. Es wurde der bevorzugte Regulierungsstandard von 0,1 µg.L^{-1} gemäß der europäischen Trinkwasserverordnung übernommen.

$PNEC_{freshwater\_lt}$ [1]	0,15 µg.L^{-1}	Johnson et al., 2009
$PNEC_{freshwater\_st}$	0,7 µg.L^{-1}	Johnson et al., 2009
AA-EQS	0,34 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
MAC-EQS	0,57 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
$MPC_{eco,\ water}$ [2]	0,6 µg.L^{-1}	Dang et al., 2008

[1] $PNEC_{freshwater\_lt}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$. $PNEC_{freshwater\_st}$ = equivalent to $MAC\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$
[2] $MPC_{eco,\ water}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Carbendazim**
Chemical name (IUPAC)	Methyl benzimidazol-2-ylcarbamate
CAS name	Methyl 1*H*-benzimidazol-2-ylcarbamate
Chemical class	Benzimidazole
CAS number	10605-21-7
EC number	234-232-0
Molecular formula	$C_9H_9N_3O_2$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	191.21

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Evaluation of carbendazim was performed under EU Directive 91/414/EEC, according to it an evaluation report was prepared and published by European Food Safety Authority (EFSA). The EQS derivation was performed by RIVM (Dang and Smit, 2008) and Ecotox Centre (Junghans et al., 2011). These reports were considered for the assessment.

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not included
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils the T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)): <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 5.8 -10.8 d, (P threshold > 40 d DT_{50} (sediment) = no data, (P threshold > 120 d DT_{50} (whole system) 16.1 – 73.6 d DT_{50} (soil) = 20 - 37 d (lab), geometric mean 30 d, (P threshold > 120 d DT_{50} (soil) = 9 - 50 d (field), geometric mean 17.2 d <u>Bioaccumulation</u> 23 – 27 (fish), (B threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance meets the criteria for classification as “T-substance” germ cell mutagenic (category 1B) (H340: May cause genetic defects), and toxic for reproduction (category 1B) (H360FD: May damage fertility. May damage the unborn child). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2) (CLP, 2008) Toxicity criteria is met as follows: Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 0.01 $mg.L^{-1}$ for freshwater organisms Aquatic Acute 1, H400 (Very toxic to aquatic life) Aquatic Chronic 1, H410 (Very toxic to aquatic life with long lasting effects)
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	Appendix 4
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	No evidence has been found for carbendazim-induced endocrine disrupting effects in aquatic organisms. However, carbendazim has been shown to disrupt the production of sperm and damage testicular development in adult rats (Lu et al*.,* 2004; Yu et al., 2009 a,b).

Existing Environmental Quality Standards for carbendazim

$PNEC_{freshwater\_lt}$ [1]	0.15 µg.L^{-1}	Johnson et al., 2009
$PNEC_{freshwater\_st}$	0.7 µg.L^{-1}	Johnson et al., 2009
AA-EQS	0.34 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
MAC-EQS	0.57 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
$MPC_{eco, water}$ [2]	0.6 µg.L^{-1}	Dang et al., 2008

[1] $PNEC_{freshwater\_lt}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$. $PNEC_{freshwater\_st}$ = equivalent to $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$
[2] $MPC_{eco, water}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ is the "critical QS" for the derivation of an Environmental Quality Standard.

An assessment regarding the protection of pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of carbendazim was undertaken. Acute and long-term toxicity results were available from species representing three trophic levels (fish, invertebrates and algae).

An assessment for a sediment standard was not performed since this is not required.

As no risks are expected from biomagnification, an assessment for biota has not been undertaken.

An assessment for human health has been performed as the substance is classified as "Muta. 1B, H340" (May cause genetic defects) and "Repr. 1B, H360 FD" (May damage fertility. May damage the unborn child).

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest ($AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.15** **0.015**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$** **See section 8.4**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.7** **0.14**	**See section 8.3**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.15	See section 8.4
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.015	
Benthic community (freshwater)	-	Not required	See section 8.5
Benthic community (saltwater)	-	Not required	
Predators (secondary poisoning)	-	Not required	See section 8.6
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	45	See section 8.7
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

Short-term (EC/LC_{50}) and long-term results (NOEC) are available for algae, fish, invertebrates as well as Turbellaria (*Dugesia lugubris)*, Clitellata (*Dero digitata*, *Stylaria lacustris),* Gastropoda (*Bithynia tentaculata, Planorbis planorbis)*, Crustacea *(Gammarus pulex, Simocephalus vetulus, Cyclops agilis, Asellus aquatcus)* and Insecta *(Chaoborus obscuripes)*. Data for fish (LC_{50} = 7 µg.L^{-1} for *Ictalurus punctatus*) and for *Daphnia magna* (NOEC = 1.5 µg.L^{-1}), respectively, were used to derive MAC- and AA-$QS_{freshwater, eco}$ by applying the AF approach. Studies on aquatic plants other than algae are not available.

An organic carbon adsorption coefficient log K_{oc} = 2.30 - 2.39 was determined for carbendazim. The estimated log K_{ow} of 1.5 confirms that carbendazim is not expected to adsorb to suspended solids and sediment. Thus, no assessment for a sediment standard was performed and no Quality Standard for the sediment compartment was derived.

An assessment for biota is not required, since a risk of secondary poisoning for predators from eating contaminated pray is not expected. Carbendazim does not exhibit a potential to accumulate in the food web, based on a calculated BCF of 23 – 27 (fish), which is well below the trigger value of 100.

Carbendazim is classified as Muta. 1B, H340 (May cause genetic defects) Repr. 1B, H360 (May damage fertility, may damage the unborn child). Thus, an assessment for human health was performed and a tentative $QS_{biota, hh food}$ was derived based on the available ADI value (20 µg.kg^{-1} bw.day^{-1}) estimated by EFSA (2011).

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (E.C., 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

“Carbendazim is a fungicide in its own right as well as being the main metabolite of other fungicides such as benomyl and thiophanate-methyl. Carbendazim is used to control a wide range of fungi, including ascomycetes, fungi imperfecti and numerous basidiomycetes which cause plant diseases such as leaf spots, blotches and blights; fruit spots and rots; sooty molds; scabs; bulb, corn and tuber decays; blossom blights; powdery mildews; certain rusts; and common soil borne crown and root rots. It is used on cereals, cotton, grapes, bananas and other fruit, ornamentals, plantation crops, sugar beet, soybeans, tobacco, turf, vegetables, mushrooms, and many other crops under most climatic conditions worldwide.” (WHO, 1993).

No information on quantities is available.

5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions

Not concerned.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

For carbendazim biodegradation (DT_{50}) in soil ranging between 9 and 50 days (geometric mean 17.2 d) under field conditions was reported. This indicates a moderate degradation of the substance in the soil compartment. Released to soil, carbendazim is unlikely to adsorb to soils, due to a K_{oc} between 200-246 $L.kg^{-1}$. Volatilization from moist soil surfaces is expected to be negligible.

The water solubility of carbendazim was determined to be between 0.007 and 0.029 $g.L^{-1}$. Carbendazim is not readily biodegradable. No degradation via photolysis was observed within seven days. The substance is hydrolytically stable at pH 5 and pH 7 at 20 °C, but undergoes 50 % decomposition within 54 - 124 days at pH 9 at 20 - 22 °C and within 32.5 days at pH 6.

K_{oc} values range between 200-246 $L.kg^{-1}$, indicating that carbendazim is unlikely to adsorb significantly to sediments and suspended matter. However over a longer period of time the major portion of carbendazim (10 % after 3 days and 59 % after 120 days) was found in sediment as non-extractable fraction in the study performed by Knoch (2001) and cited by EFSA (2009c).

Volatilisation of carbendazim is not expected due to the low vapour pressure and the low Henry's Law constant.

No significant bioaccumulation of carbendazim in the food web is expected. A BCF of 23 - 27 in fish was reported.

The primary metabolite in soil and plants is 2-aminobenzimidazole (2-AB). In studies performed with non-radiolabelled carbendazim in seven soils, the only identified metabolite was 2-aminobenzimidazole (2-AB) up to 4-8% AR after 240 d (EFSA, 2010). The only data that could be found in brief search was a 48-h EC_{50} of 120700 $\mu g.L^{-1}$ for invertebrates at PPDB (2012) (available at http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/715.htm). These results do not trigger any further assessment.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (g.L^{-1})	0.029, at 24°C and pH 4 0.008, at 20°C and pH 7 0.007, at 20°C and pH 8	Gorbach, 1971
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	< 1 x10^{-7} Pa (< 1 x10^{-9} mbar) at 20°C 9 x 10^{-5}, at 20°C; 1.5 x 10^{-4}, at 25°C	WHO, 1993 Grewer, 1987 Görlitz, 1987
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	3.6 x 10^{-3} at 24°C	Weller, 1991
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	K_{oc} between 200 and 246 L.kg^{-1} K_{oc} = 225 L.kg^{-1} (mean), log Koc = 2.35. K_{oc} 200-246 L.kg^{-1} (log Koc = 2.30 - 2.39)	Görlitz, 1986
Suspended matter – water partition coefficient($K_{susp-water}$)	-	-

Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	1.4 pH 5 1.5 pH 7 - 9 1.52	Dorn, E., 1979 Singh, H., 1988 Hansch et al., 1995
BCF (measured)	23 – 27 (fish) 1.4 – 460 (other species) 0.6 – 3.5 (experimental)	WHO, 1993 HSDB, 2007

6.2 Abiotic and biotic degradation

		Master reference
Hydrolysis	Stable at pH 5, pH 7, 20 °C DT_{50} = 54 - 124 d, pH 9, 20 - 22 °C	EFSA, 2009c Priester, 1984 Görlitz, 1982
Photolysis	No degradation within 7 days (water)	EFSA, 2009c
Biodegradation	Not readily biodegradable DT_{50} (water) = 5.8 -10.8 d DT_{50} (sediment) – no data DT_{50} (whole system) 16.1 – 73.6 d DT_{50} (soil) = 20 – 37 d (lab), geometric mean 30 d DT_{50} (soil) = 9 – 50 d (field), geometric mean 17.2d	EFSA, 2009c Knoch, 2001 Knoch, 2001 EFSA, 2009c
Biodegradation **(Metabolite 2-AB)**	DT_{50} (water) = 1000 d DT_{50} (sediment) – 300 d DT_{50} (whole system) – 300 d	Zillgens, 2007

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the EFSA DAR reports (EFSA, 2009a-e). This assessment and the associated data had already undergone thorough peer review and were considered as valid. The EQS derivation reports performed by RIVM (Dang and Smit, 2008) and the Ecotox Centre (Swiss Centre for Applied Ecotoxicology, 2011) were also considered for the assessment.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute toxicity results and long-term results are available from three species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Invertebrates are considered to be the most sensitive organism group in chronic tests, closely followed by fish (acute tests). The lowest long-term test result for the most sensitive species is a NOEC of 1.5 µg.L^{-1} for *Daphnia magna*. This value is used to derive the AA-QS.

The lowest short-term result determined from the acute data is an EC_{50} of 7 µg.L^{-1} for fish (*Ictalurus punctatus,* yolk-sac fry*).* This data is used to derive the MAC-$QS_{freshwater, eco}$.

No data is available for aquatic plants.

Several short-term results on saltwater organisms are reported in peer reviewed dossiers (RIVM (Dang and Smit, 2008); Ecotox Centre (Junghans et al., 2011)). The data was used for this assessment, though the studies were not available.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Chlorella pyrenoidosa* / 48 h E_rC_{50}: 340	Canton, 1976
		Pseudokirchneriella subcapitata / 120 h E_rC_{50}: >11000	Bell, 1996a
	Marine	No data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h / static (species < 1.5 mm) EC_{50}: 87	Hutton, 1988
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50}: 150	Fischer, 1988
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50}: 190	Bell, 1996b
		Daphnia magna / 48 h / semi-static EC_{50}: 192	van Wijngaarden et al., 1998
		Daphnia magna / 48 h / semi-static LC_{50}: 320	van Wijngaarden et al., 1998
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50}: 350	Hall and Stahl, 1985
		Daphnia magna / 48 h EC_{50}: 390	Baer, 1993
		Daphnia magna / 48 h EC_{50}: 460	Canton, 1976
		Geometric mean (*Daphnia magna* / 48 h / immobilisation) EC_{50} : 265	calculated by assessor
		Macrobrachium ferreirai / 96 h EC_{50}: 16 770	Rico et al, 2011
		Gammarus pulex / 48 h / semi-static EC_{50}: 77	van Wijngaarden et al., 1998

ACUTE EFFECTS			Master reference
		Gammarus pulex / 96 h EC_{50}: 55	van Wijngaarden et al., 1998
		Gammarus pulex / 96 h EC_{50}: 177	van Wijngaarden et al., 1998
	Marine	*Americamysis bahia (Mysidopsis bahia)* / 96 h LC_{50}: 98	Bates et al., 1998
	Sediment	No data	-
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Ictalurus punctatus* / 96 h / yolk-sac fry LC_{50} : 7	Palawski et al., 1986
		Ictalurus punctatus / 96 h / fingerlings LC_{50} : 14	Palawski et al., 1986
		Ictalurus punctatus / 96 h / fingerlings LC_{50} : 18	Palawski et al., 1986
		Ictalurus punctatus / 96 h / static LC_{50} : 19	Palawski, 1984
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 190	Buccafusco, and Bentley, 1976
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 340	Canton, 1976
		Cyprinus carpio / 96 h / static LC_{50}: 440	Fischer, 1989a
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 830	Fischer, 1989b
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 870	Palawski, 1984
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 980	Bell, 1996c

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		Geometric mean (*Oncorhynchus mykiss*) LC_{50} :: 539.5	calculated by assessor
		Paracheirodon axelrodi / 96 h / static LC_{50}: 1650	Rico et al, 2011
	Marine	*Cyprinodon variegatus* / 96 h / static LC_{50}: > 1158	Boeri, 1988
	Sediment	No data	-
Mollusca **(µg.L^{-1})**	**Marine**	*Crassostrea virginica* / 96h EC_{50}: >1145	Bates et al., 1998
Annelida **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Stylaria lacustris* / 96 h LC_{50}: 821	van Wijngaarden et al., 1998
		Dero digitata / 48 h LC_{50}: 980	van Wijngaarden et al., 1998
Plathelminthes **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Dugesia lugubris* / 96 h / response to stimuli EC_{50}: 25	van Wijngaarden et al., 1998
Ciliates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Tetrahymena pyriformis* / 36 h / growth LC_{50}: 6380	Rankin et al., 1977
Amphibians	**Freshwater**	*Rana hexadactyla* / 96 h LC_{50}: 16 020	Khangarot et al., 1985

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants **(µ.L^{-1})**	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h / biomass NOEC : 2500	Bell, 1996a
	Marine	no data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 1.5	Kelly et al., 1997
		Daphnia magna / 18 d NOEC : 10	Canton, 1976
		Daphnia magna / 21 d NOEC : 10	Fischer, 1989
		Daphnia magna / 21 d NOEC : 13	Hutton, 1986
		Daphnia magna / 25 d / number of neonates EC_{10} : 25	van den Brink et al., 2000
		Daphnia magna / 25 d / number of neonates NOEC : 25.8	van Wijngaarden et al., 1998
		Geometric mean (*Daphnia magna* / 21 d) NOEC : 5.8	calculated by assessor
		Gammarus pulex / 21 d LC_{10}: 10	van Wijngaarden et al., 1998
		Gammarus pulex / 10 weeks / decrease in abundancy NOEC: 33	Cuppen et al., 2000
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 21 d / flow through / behaviour NOEC: 3.2	Fischer, 1989d

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
		Oncorhynchus mykiss / 79 d / embryo mortality NOEC: 11	Baer, 1993
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Plathelminthes (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Dugesia lugubris* / 21 d / number of cocoons NOEC: 3.4	van Wijngaarden et al., 1998
		Dugesia tigrina / 10 weeks / decrease NOEC: 3.3	Cuppen et al., 2000
Mollusca (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Bithynia tentaculata* / 28 d /number of egg clutches NOEC: 103	van Wijngaarden et al., 1998
		Bithynia tentaculata / 10 weeks / decrease NOEC: 33	Cuppen et al., 2000
		Planorbis planorbis / 28 d / number of egg clutches NOEC: 301	van Wijngaarden et al., 1998
Insecta (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Chironomus riparius* / 28 d / static / emergence NOEC: 13.3	Sowig and Gosch, 2002
Annelida (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Stylaria lacustris* / 7 d / LC_{10}: 21	van Wijngaarden et al., 1998
		Stylaria lacustris / 10 weeks / decrease NOEC: 33	Cuppen et al., 2000
		Dero sp. / 10 weeks / decrease NOEC: 33	Cuppen et al., 2000

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	*Ictalurus punctatus*/ 96 h / static	10	0.7 µg.L^{-1}
$MAC_{marine\ water, eco}$	LC_{50} : 7 µg.L^{-1}	50	0.14 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 21 d	10	0.15 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{marine\ water, eco}$	NOEC : 1.5 µg.L^{-1}	100	0.015 µg.L^{-1}
$QS_{sediment}$	-	-	Not required
$QS_{biota,sec\ pois}$	-	-	Not required
$QS_{biota, hh}$	20 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (ADI)	-	1217 µg.kg^{-1} 45 µg.L^{-1}

8.2 Microcosm and mesocosm studies

Publications of two microcosm studies were found in the literature.

In the fresh water indoor study reported by van den Brink et al. (2000) and Cuppen et al. (2000) effects of chronic concentrations of derosal (active substance carbendazim) of 0, 3.3, 33, 100, 330, and 1000 µg carbendazim.L^{-1} were studied in zooplankton-dominated freshwater microcosms. The concentration of carbendazim was kept constant during four weeks. Endpoints were assessed during this period and within seven weeks in a post-treatment period. The lowest NOEC of 3.3 µg.L^{-1} was determined for the taxa *Dugesia tigrina*, *Dero* or *Stylaria lacustris*, *Alboglossiphonia heteroclita*, juveniles of *Gammarus pulex* and the cladoceran *Acroperus harpae*. Fish was not investigated in this study. Thus, the NOECs based on the increase in abundancy were not considered for this assessment. Long-term results with observed dose-response relations were used for the SSD-approach.

There is only one article available focussing on the *D. magna* feeding assay from a mesocosm study performed by Slijkerman et al. (2003). Clear dose-response effects were observed for cladocerans, however no data on specific species were presented in the paper. These data was not used for this assessment.

8.3 Derivation of the $MAC\text{-}QS_{WATER}$

Freshwater environment

AF method

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The lowest short-term test result is the EC_{50} of 7 µg.L^{-1} for fish (*Ictalurus punctatus,* test with yolk-sac fry). This data is used for the $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ derivation by applying an assessment factor of 10. This assessment factor was selected as the base data set is complete. No data is available for benthic organisms and aquatic plants.
The quality standard derivation results into a $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ of 0.7 µg.L^{-1}.

SSD-approach

Data from short-term tests are available for Plathelminthes (Turbellaria: *Dugesia lugubris)*, Annelida (Clitellata: *Dero digitata*, *Stylaria lacustris),* Mollusca (*Crassostrea virginica)*, Arthropoda (Crustacea: *Gammarus pulex, Daphnia magna, Macrobrachium ferreirai, Americamysis bahia)*, Ciliates *(Tetrahymena pyriformis)* (van Wijingaarden et al., 1998; Rico et al, 2011; Bates et al., 1998; Rankin et al., 1977) and Amphibians (*Rana hexadactyla*) (Khangarot et al., 1985). However, the study reported by van Wijingaarden et al. (1998) was performed with carbendazim in a formulation. The results obtained for *Daphnia magna* (<1.5 mm; 48-h EC_{50} 192 µg.L^{-1} and 25-d NOEC 25.8 µg.L^{-1}) were compared with results of other peer reviewed tests (e.g. 48-h EC_{50} 150 µg.L^{-1} (Fischer, 1988) and 21-d NOEC 0.0015, (Kelly, 1997)). The comparison revealed that the sensitivity of *Daphnia* in the test performed by van Wijingaarden et al. (1998) using carbendazim in a formulation was very similar to the sensitivity found in the standard tests. Thus, the data reported by van Wijingaarden et al. was considered in the assessment.

The database for a species sensitivity distribution (SSD) based upon short-term exposure contains thirteen LC_{50}/EC_{50} from different species covering seven taxonomic groups (fish, crustacean, ciliates, annelida, algae, plathelminthes and amphibians). The geometric mean (236 µg.L^{-1}) from data on *Daphnia magna* in 48 h immobilisation tests, geometric mean (98.7 µg.L^{-1}) from data on *Gammarus pulex* in 96 h tests, as well as geometric mean (539.5 µg.L^{-1}) from results for *Oncorhynchus mykiss,* were used for the SSD calculation (using ETX-2000 software, Van Vlaardingen et al. 2003).
No data from vascular plants are available. However, taking into account the data available for algae, the primary producers are not supposed to be a sensitive group.

According to data on *Crassostrea virginica,* the 96-h EC_{50} is higher than 1145 µg.L^{-1}, indicating the very low sensitivity of Mollusca. Due to the “higher than” value, the SSD-approach was conducted for only seven taxonomic groups without data on molluscs . Applying the highest assessment factor of 10 is considered to be acceptable in this case. The median HC_5 of 11.9 µg.L^{-1} was estimated.
The data used for the SSD are shown in the Appendix.

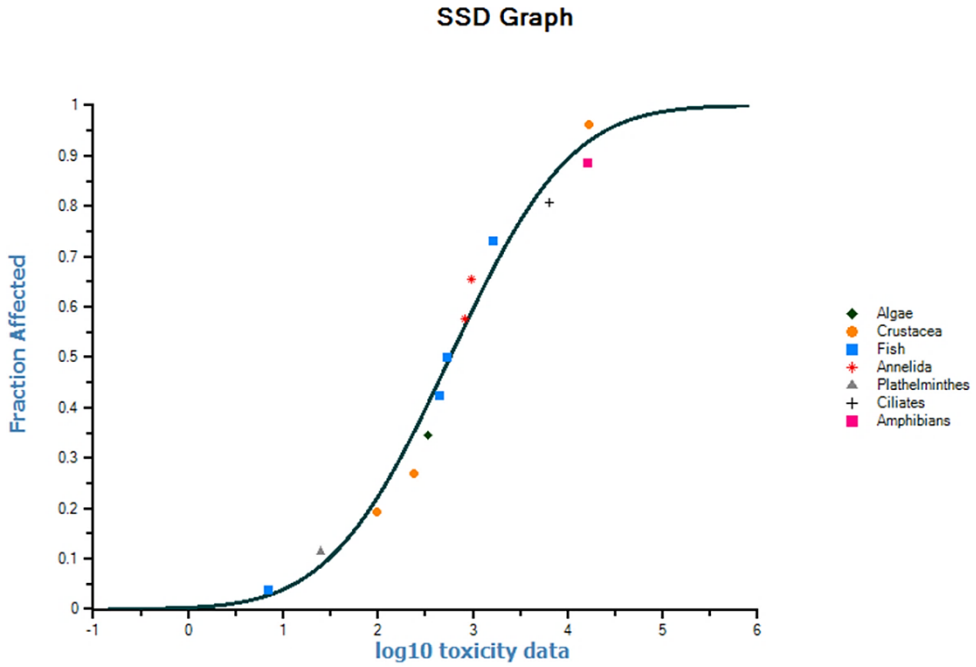
The data are normally distributed (as the input number is lower 20 (n<20) only Anderson-Darling test for normality was considered).

HC5 results			
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**
LL HC5	1.25	0.096	lower estimate of the HC5
HC5	**11.9**	1.077	median estimate of the HC5
UL HC5	48.0	1.681	upper estimate of the HC5
sprHC5	38.4	1.585	spread of the HC5 estimate

The data of goodness of fit are shown below.

Anderson-Darling test for normality				
Sign. level	**Critical**	**Normal distribution?**		**n**
0.1	0.631	Accepted		
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic: 0.234	13
0.025	0.873	Accepted		
0.01	1.035	Accepted		
Kolmogorov-Smirnov test for normality				
0.1	0.819	Accepted		
0.05	0.895	Accepted	KS Statistic: 0.453	13
0.025	0.995	Accepted		
0.01	1.035	Accepted		
Cramer von Mises test for normality				
0.1	0.104	Accepted		
0.05	0.126	Accepted	CM Statistic: 0.026	13
0.025	0.148	Accepted		
0.01	0.179	Accepted		

The QS derivation based on the SDD-approach yields the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 1.19 µg.L^{-1}. All data used for SSD are presented in appendix (Table 1).



Summary of proposed EQS for fresh water (MAC-$QS_{fw, eco}$)

The MAC-$QS_{freshwater, eco}$ which was derived using the AF method was proposed for tentative QS as more reliable and more protective.

Method	**AF**	**Proposed EQS (µg.L^{-1})**
Assessment factor	10	0.7
SSD approach	10	1.19

Marine environment

The short-term L(E)C_{50} from each of the three trophic levels of the base set (fish, crustaceans and algae) and one short-term EC_{50} from an additional specific saltwater taxonomic group (Mollusca) were available. The LC_{50} of 7 µg.L^{-1} from a test with *Ictalurus punctatus* was used and the assessment factor 50 was applied, resulting in a MAC-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.14 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

AF-method

The lowest long-term test results were assessed for invertebrates (NOEC of 1.5 µg.L^{-1} for *Daphnia magna),* fish (NOEC of 3.2 µg.L^{-1} for *Oncorhynchus mykiss)* and Plathelminthes (NOEC of 3.4 µg.L^{-1} for *Dugesia lugubris)*. For *Daphnia magna* further long-term data ranging from 1.5 to 13 µg.L^{-1} was available from literature. However, this data was extracted from studies of different quality, and partially different performance, thus no geometric mean was used for QS derivation applying AF method. In the microcosm study by van den Brink et al. (2000) and Cuppen et al. (2000) the EC_{10} of 25 (17 - 37) µg.L^{-1} was determined after 21 days of exposure (data used as additional information). Thus, invertebrates (*Daphnia magna)* appeared to be the most sensitive organisms.
For the AA-QS derivation the NOEC value of 1.5 µg.L^{-1} for (*Daphnia magna)* was used. The assessment factor of 10 was applied as long-term results (NOECs) for three trophic levels were available. This leads to an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.15 µg.L^{-1}.

SSD-approach

The long-term data reported by van Wijingaarden et al. (1998) for Plathelminthes (Turbellaria: *Dugesia lugubris)*, Annelida (Clitellata: *Dero digitata*, *Stylaria lacustris),* Mollusca (Gastropoda: *Bithynia tentaculata, Planorbis planorbis)*, Arthropoda (Crustacea: *Gammarus pulex, Daphnia magna, Simocephalus vetulus, Cyclops agilis, Asellus aquatcus)* and Insecta *(Chaoborus obscuripes)* were considered in the assessment.

As mentioned in chapter 8.2, the data obtained in the microcosm study performed by Cuppen et al. (2000) were also used for the SSD-approach, however only NOECs based on a decrease of abundancy with a sound dose-response relation were considered.

In the cases where several values per species were available and no geometric mean calculation could be applied, the lowest NOEC/EC_{10} was considered for the toxicity data used for SSD (using the ETX-2000 software, Van Vlaardingen et al. 2003).

In summary, the database applied for a species sensitivity distribution (SSD) based upon long-term exposure includes 11 NOEC/EC_{10} from different species covering seven taxonomic groups (fish, crustacean, insect, Annelida, Mollusca, algae and Plathelminthes). The geometric mean (5.8 µg.L^{-1}) from data on *Daphnia magna* was used for SSD calculation (for data see Appendix). Data on higher plants are not available. However, taking into account the data available for algae, the primary producers are not supposed to be a sensitive group. Thus, the SSD approach including only seven taxonomic groups is considered to be acceptable in this case. The median HC_5 of 0.64 µg.L^{-1} was estimated. The data are normally distributed at P≤0.05 (as the input number is lower 20 (n<20), only Anderson-Darling test for normality was considered).

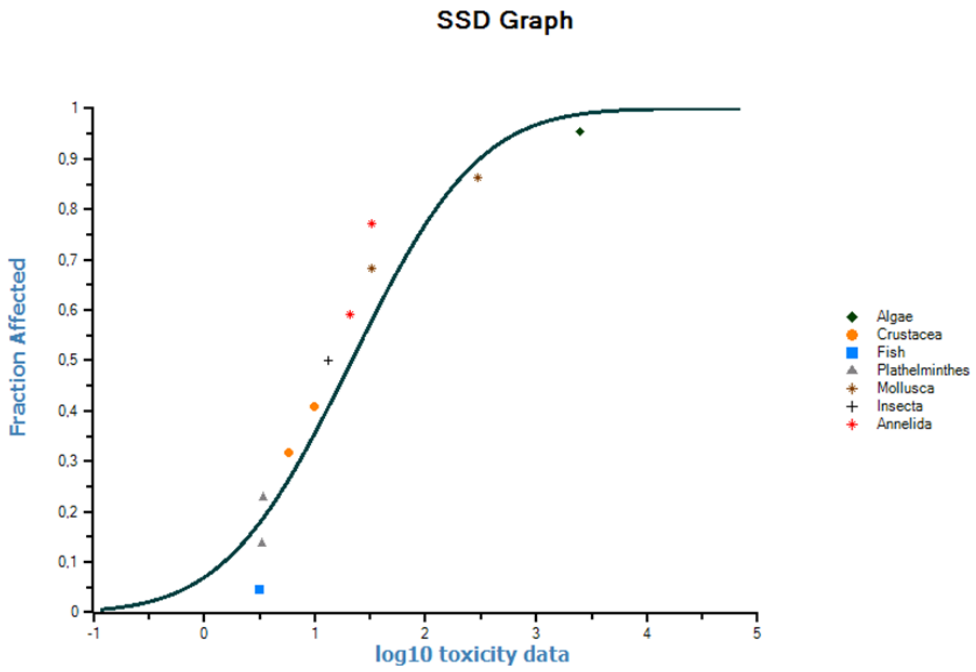
As the data set for the SSD-approach consisted of only seven taxonomic groups and the Anderson Darling test at a significance level of 0.1 was not passed, the highest factor 5 proposed by Guideline (EC, 2011) is considered to underestimate the toxicity. From the other

point of view, if applying a factor 10 to HC_5 based on long-term data, this technique will disregard the profits of a SSD approach, overestimating the final concentration. Thus a factor of 7 was applied to HC_5 of 0.64 µg.L^{-1}, resulting into an $AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ of 0.09 µg.L^{-1}.

HC5 results			
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**
LL HC5	0.06	-1.202	lower estimate of the HC5
HC5	**0.64**	-0.193	median estimate of the HC5
UL HC5	2.49	0.396	upper estimate of the HC5
sprHC5	39.6	1.598	spread of the HC5 estimate

The data of goodness of fit are shown below.

Anderson-Darling test for normality				
Sign. level	**Critical**	**Normal distribution?**		**n**
0.1	0.631	Accepted		
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic: 0.693	11
0.025	0.873	Accepted		
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: 0.845	11
0.025	0.995	Accepted		
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: 0.098	11
0.025	0.148	Accepted		
0.01	0.179	Accepted		



All data used for SSD are presented in appendix (Table 2, Appendix).

Summary of proposed EQS for fresh water ($AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$)

The $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ derived by means of the AF-method was proposed for tentative QS since it was considered as more reliable.

Method	AF	Proposed EQS ($\mu g.L^{-1}$)
Assessment factor	10	0.15
SSD approach (supporting information)	7	0.09

Marine environment

Since only long-term data for freshwater species representing three trophic levels are available, whereas long-term data on saltwater organisms are lacking, the assessment factor of 100 was applied to the fresh water long-term NOEC of 1.5 $\mu g.L^{-1}$, resulting in an $AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$ of 0.015 $\mu g.L^{-1}$.

8.5 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria for triggering an assessment for effects on the sediment are not met. With a K_{oc} between 200-246 the organic carbon adsorption coefficient is below the threshold value of 500 - 1000 $L.kg^{-1}$, and a log K_{ow} of 1.5 was reported which is below 3, i.e. below the trigger value for sediment effects assessment.

8.6 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / 2-y / chronic toxicity NOEL: 22 000 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	Sherman, 1972
	Mouse / 18 month / cancerogenicity NOEL: 22 500 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	Beems, 1976
Avian oral toxicity	*Anas platyrhynchos* / oral / mortality NOEL: 26 400 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	Frey et al., 1996

Carbendazim does not exhibit a potential to accumulate in the food web when considering the BCF in fish ranging between 23 and 27, which is well below the trigger value of 100. Due to the low bioaccumulation potential in the food web the assessment for biota aiming to avoid a secondary poisoning of predators was not performed. A $QS_{biota, sec\ pois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	-	-	Not required

8.7 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rat / oral / 24 months / developmental NOAEL: 10 000 $\mu g.kg^{-1}_{bw.}d^{-11}$	EFSA, 2010
CMR	Dir 67/548 EEC: Muta. Cat. 2, R46, Repr. Cat. 2, R60, R61; CLP (2008): Muta. Cat. 1B, H340 Repro Cat. 1B, H360FD Carbendazim is not classified carcinogenic.	ESIS (European Chemical Substances Information System)

Carbendazim is assigned H340 (Muta. Cat. 1B), H360FD (Repr. Cat. 1B), i.e. it is not classified carcinogenic. Therefore, an assessment regarding human health was performed and a tentative $QS_{biota, hh\ food}$ was derived based on the available ADI of 20 $\mu g.kg^{-1}$ bw (EFSA, 2011).
As neither a BMF nor a BAF was available the default BMF of 1 value was assumed according to the Technical Guidance for deriving Environmental Quality Standards No. 27 (EC, 2011).
A $QS_{biota, hh\ food}$ of 1217.4 $\mu g.kg^{-1}$ was derived using defaults for human body weight (70 kg) and for the consumption of fishery products (0.115 kg/d) and a BCF of 27 resulting in an quality standard of 45 $\mu g.L^{-1}$ (freshwater and marine waters).

As neither an EU nor a WHO drinking water standard was available, the preferred regulatory standard of 0.1 $\mu g.L^{-1}$ (EU, 1998) was adopted.

Tentative $QS_{biota, hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota, hh}$**
Human health	20 $\mu g.kg^{-1}_{bw.}d^{-1}$ (ADI)	-	1217 $\mu g.kg^{-1}$ 45 $\mu g.L^{-1}$

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EU, 1998
ADI	20 µg.kg^{-1} bw/day	EFSA, 2011

8.8 Mode of action

"Carbendazim belongs to the class of benzimidazole fungicides. It is a systemic compound with protective and curative action against a wide range of diseases in cereals, fruits and vegetables. Carbendazim acts on the beta-tubulin synthesis, inhibiting the development of the germ tubes, the formation of appressoria, and the growth of mycelia", (EFSA, 2010).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Bates, K., Williams, D., Marscarenha, R. and Sutton, A. (1998). Proposed Environmental Quality Standards for carbendazim in water. Report No. DoE 3920/1 for the Department of the Environment UK. Cited by WFD-UK TAG (2009). Johnson I., Lawton E., Atkinson C., Aldous E. Water Framework Directive. United Kingdom Technical Advisory Group. Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: carbendazim (For consultation).

Baer, K. (1993). Early life-stage toxicity test of DPX-E965-299 (carbendazim, MBC) with rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Report No. A52478. Registration No. WAT94-01358, cited in EU DAR 1997 and WFD-UK TAG (2009). Cited by WFD-UK TAG (2009). Johnson I., Lawton E., Atkinson C., Aldous E. Water Framework Directive. United Kingdom Technical Advisory Group. Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: carbendazim (For consultation).

Beems, R. B., Til, H.P. and van der Hejden, C.A. (1976). Carcinogenicity study with carbendazim in mice. As cited by EFSA (2009e). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 6: Toxicology and metabolism.

Bell, G. (1996a). Carbendazim technical.- Algal growth inhibition. GLP test. As cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology. Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Bell, G. (1996b). Carbendazim technical. Acute toxicity study to *Daphnia magna*. GLP test. As cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology. Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Bell, G. (1996c). Carbendazim technical. Acute toxicity study to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). As cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology. Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Boeri, R. (1988). Static acute toxicity of carbendazim technical to the sheepshead minnow (*Cyprinodon variegates*). Report No. A52017. Registration No. WAT95-50458. Cited in EU DAR 1997 and WFD-UK TAG (2009)

Buccafusco, R.J. and Bentley, R.E. (1976). Acute (96-hour) toxicity of H-9910 to rainbow trout. As cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Canton, J. H. (1976). The toxicity of benomyl, thiophanate methyl, and BCM to four freshwater organisms. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 16 (2), 214-218. Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Cuppen, J. G. M., van den Brink, P. J., Camps, E., Uil, K. F. and Brock, T. C .M. (2000). Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates. Aquatic Toxicology 48: 233-250.

Dang, Z.C. and Smit, E. (2008). Environmental risk limits for carbendazim. RIVM Letter report 601716014/2008. RIVM (National Institute for Public Health and the Environment of the Netherlands).

Dorn, E. (1979). Partition coefficient of technical active substance (n-octanol/water). As cited by EFSA, 2009b. European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. Annex B: Summary, scientific evaluation and assessment.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

EFSA (2009a). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 1.

EFSA (2009b). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. Annex B: Summary, scientific evaluation and assessment.

EFSA (2009c). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 8: Environmental fate and behaviour.

EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

EFSA (2009e). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 6: Toxicology and metabolism.

EFSA (2010). European Food Safety Authority. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance carbendazim. EFSA Journal 2010; 8(5):159.

EFSA (2011). European Food Safety Authority. The 2009 European Union report on pesticide residues in food. EFSA Journal 2011 9 (11), 2430.

EFSA (2012). European Food Safety Authority. Reasoned opinion on the modification of the existing MRLs for thiophanate-methyl and carbendazim in apples and pears. EFSA Journal 2012 10 (4), 2685.

ESIS (European Chemical Substances Information System). Available at: http://esis.jrc.ec.europa.eu/ [last access February, 2014].

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Fischer, R. (1989a). The effect of carbendazim- substance, technical (Identification code: Hoe 017411 OF ZD99 0010) to Cyprinus carpio (Mirror carp) in a static-acute toxicity test (method OECD). Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Fischer, R. (1989b). The effect of carbendazim- substance, technical (Identification code: Hoe 017411 OF ZD99 0010) to Salmo gairdneri (Rainbow trout) in a static-acute toxicity test (method OECD). Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Fischer, R. (1989c). The effect of carbendazim- substance, technical (Identification code: Hoe 017411 OF ZD99 0010) to *Daphnia magna* (water flea) in a 21-day reproduction test (method OECD). Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Fischer, R. (1989d). The effect of carbendazim- substance, technical (Identification code: Hoe 017411 OF ZD99 0010) to *Salmo gairdneri* (Rainbow trout) in a 21-day prolonged toxicity test (method OECD). Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Fischer, R. (1988). The effect of carbendazim- substance, technical (Identification code: Hoe 017411 OF ZD99 0010) to *Daphnia magna* (water flea) in a static-acute toxicity. Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Frey, L.T., Stence, M., Beavers, J.B. and Jaber, M. (1996). DPX-T1991-615,-529 (Benomyl): A reproduction study with the mallard (*Anas platyhynchos*). Cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Gorbach. (1971). Solubility in water of technical active substance. As cited by EFSA, 2009b. European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. Annex B: Summary, scientific evaluation and assessment.

Görlitz, G. (1982). Behaviour of plant protection agents in water. As cited by EFSA, 2009c.

Görlitz, G. (1986). Hoe 017411- adsorption/desorption in soil/water system. As cited by EFSA, 2009b.

Görlitz, G. (1987). Vapour pressure of technical active substance. Hoe 174111 OF ZB990004. As cited by EFSA, 2009b. European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. Annex B: Summary, scientific evaluation and assessment.

Grewer. (1987). Vapour pressure of technical active substance. Hoe 174111 OF ZB990004. As cited by EFSA, 2009b. European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. Annex B: Summary, scientific evaluation and assessment.

Hall, C.L. and Stahl, R.G. (1985). Static acute 48-hour EC 501 of carbendazim (INE-965-231) and carbendazim-HC (INU-810-11) to Daphnia magna. As cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Hansch, C., Leo, A., and Hoekman, D. (1995). Exploring QSAR - hydrophobic, electronic, and steric constants. Washington, DC, American Chemical Society, p. 55.

HSDB (2007). Hazardous Substances Database. TOXNET Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine: http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search. Carbendazim CASRN: 10605-21-7. Last Review Date: Reviewed by SRP on 2/13/2003.

Hutton, D. G. (1986). Chronic toxicity of carbamic acid, 1H-benzimidazol-2-yl-methyl ester to *Daphnia magna*. As cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Hutton, D. (1988). Static acute 48 hour EC50 of Carbamic acid. 1H-benzimidazol-2-yl-,methyl ester to fed Daphnia magna. Report No. A52904. Registration No. WAT95-50227. As cited by Johnson et al., 2009

Johnson, I., Lawton, E., Atkinson, C. and Aldous, E. (2009). Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: carbendazim (For consultation). Water Framework Directive. United Kingdom Technical Advisory Group (WFD-UK TAG).

Junghans, M., Di Paolo, C., Homazava, N. and Kase, R. (2011). Aquatic risks of plant protection products: A comparison of different hazard assessment strategies for surface waters in Switzerland. Commissioned by the Federal Office for the Environment (FOEN), Swiss Centre for Applied Ecotoxicology (Ecotox Centre), Eawag-EPFL.

Kelly, C., Thirkettle, K., Smith, B. and Graham, F.H. (1997). Carbendazim technical prolonged toxicity to *Daphnia magna*. As cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Khangarot, B., Sehgal, A. and Bhasin, M. (1985). "Man and Biosphere" - Studies on the Sikkim Himalayas. Part 6: Toxicity of Selected Pesticides to Frog Tadpole Rana hexadactyla (Lesson). Acta Hydrochim.Hydrobiol. 13(3), 391-394. Cited by Johnson et al., 2009.

Knoch, E. (2001). Degradability and fate of (U-14C-phenyl) carbendazim in the aquatic environment (water/sediment system). As cited by EFSA (2009c). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 8: Environmental fate and behaviour.

Lu, S.-Y., Liao, J.-W., Kuo, M.-L., Wang, S.-C., Hwang, J.-S. and Ueng, T-H. (2004). Endocrine-disrupting activity in carbendazim-induced reproductive and developmental toxicity in rats. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A 67 (19), 1501-1515. Cited at WFD-UKTAG, 2009.

Palawski, D.U. (1984). Toxicological studies of Benomyl and Carbendazim in Fish. As cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Palawski, D.U. and Knowles, C.O. (1986). Toxicological studies of benomyl and carbendazim in rainbow trout, channel catfish and bluegills. Environmental Toxicology and Chemistry, 5, 1039-1046.

Rankin, P.W., Surak, J.G. and Thompson, N.P. (1977). Effect of benomyl and benomyl hydrolysis products on *Tetrahymena pyriformis.* Food and Cosmetics Toxicology 15 (3), 187-193.

Rico, A., Waichman A.V., Geber-Correa R. and van den Brink P.J. (2011). Effects of malathion and carbendazim on Amazonian freshwater organisms: comparison of tropical and temperate species sensitivity distributions. Ecotoxicology 20:625–634.

PPDB (2012). University of Hertfordshire. Pesticide Properties Database. Carbendazim Ref: BAS 346F. Last complete update: 07. August 2012. Available at: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/.

Priester, T. (1984). Hydrolysis of carbendazim (2-14C). As cited by EFSA (2009c). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 8: Ecotoxicology.

Sherman, H. (1972). Long-term feeding study in rats and dogs with 2-Benzimidazole carbamic acid, methyl ester. As cited by EFSA (2009e). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 6: Toxicology and metabolism.

Singh, H. (1988). N-octanol/water partition coefficient determination of carbendazim at pH 5, pH 7, and pH 9. A52841. As cited by EFSA, 2009b. European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. Annex B: Summary, scientific evaluation and assessment.

Slijkerman, D.M.E., Baird, D.J., Conrad, A., Jak, R.G. and van Straalen, N.M. (2003). Assessing structural and functional plankton responses to carbendazim. Environmental Toxicology and Chemistry 23, 455-462.

Sowig, P. and Gosch, H. (2002). Chronic toxicity to the sediment dwelling chironomid larvae *Chironomus riparius* – Carbendazim; water miscible suspension. As cited by EFSA (2009d). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 9: Ecotoxicology.

Van den Brink, P.J., Hattink J., Bransen F., van Donk, E. and Brock, T.C.M. (2000). Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. II. Zooplankton, primary producers and final conclusions. Aquatic Toxicology 48 (2-3), 251-264.

Van Vlaardingen, P., Traas, T.P. and Aldenberg, T. (2003). ETX-2000, Normal Distribution Based Hazardous Concentration and Potentially Affected Fraction. Bilthoven, The Netherlands: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.

Van Wijngaarden, R. P. A., Crum, S. J. H., Decraene, K., Hattink, J. and van Kammen, A. (1998). Toxicity of derosal (active ingredient carbendazim) to aquatic invertebrates. Chemosphere 37 (4), 673-683.

Weller, O. (1991). Volatility from water/Henry constant Hoe 017411 (Carbendazim) A46097. As cited by EFSA, 2009b. European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. Annex B: Summary, scientific evaluation and assessment.

WFD (2000/60/EC). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1).

http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

WHO (1993). World Health Organization. Environmental Health Criteria 149, Carbendazim. First draft prepared by IPCS staff, using texts made available by Hershberger L. W. and Arce G. T. World Health Organization, Geneva.

Yu, G., Guo, Q., Xie, L., Liu, Y. and Wang, X. (2009a). Effects of subchronic exposure to carbendazim on spermatogenesis and fertility in male rats. Toxicology and Industrial Health, 25 (1), 41-47. Cited at WFD-UKTAG, 2009.

Yu, G., Liu, Y., Xie, L. and Wang, X. (2009b). Involvement of sertoli cells in spermatogenic failure induced by carbendazim. Environmental Toxicology and Pharmacology, 27(2), 287-293. Cited at WFD-UKTAG, 2009.

Zillgens, B. (2007). Predicted environmental concentrations of carbendazim in surface water and sediment associated with use in arable crops: Modelling for the European Union. As cited by EFSA (2009c). European Food Safety Authority. Draft re-assessment report. Carbendazim. Volume 3. B 8: Ecotoxicology.

12 APPENDIX

Table 1: Data used in the SSD approach for MAC-QS_{WATER} derivation.

		LC_{50}/EC_{50} values used for HC_5 calculation	Master reference
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Chlorella pyrenoidosa* / 48 h ErC_{50}: 340	Canton, 1976
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h / static (species < 1.5 mm) EC_{50}: 87	Hutton, 1988
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50}: 150	Fischer, 1988
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50}: 190	Bell, 1996b
		Daphnia magna / 48 h / semi-static EC_{50}: 192	van Wijngaarden et al., 1998
		Daphnia magna / 48 h / semi-static LC_{50}: 320	van Wijngaarden et al., 1998
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50}: 350	Hall and Stahl, 1985
		Daphnia magna / 48 h EC_{50}: 390	Baer, 1993
		Daphnia magna / 48 h EC_{50}: 460	Canton., 1976
		Geometric mean (*Daphnia magna* / 48 h / immobilisation) EC_{50} : 265	calculated by assessor
		Macrobrachium ferreirai / 96 h EC_{50}: 16770	Rico et al, 2011
		Gammarus pulex / 96 h EC_{50}: 55	van Wijngaarden et al., 1998

LC_{50}/EC_{50} values used for HC_5 calculation			Master reference
		Gammarus pulex / 96 h EC_{50}: 177	van Wijngaarden et al., 1998
		Geometric mean (*Gammarus pulex* / 96 h) EC_{50}: 177	calculated by assessor
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Ictalurus punctatus* / 96 h / yolk-sac fry LC_{50} : 7	Palawski et al., 1986
		Cyprinus carpio / 96 h / static LC_{50}: 440	Fischer, 1989a
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 190	Buccafusco, and Bentley, 1976
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 340	Canton, 1976
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 830	Fischer, 1989b
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 870	Palawski, 1984
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 980	Bell, 1996c
		Geometric mean (*Oncorhynchus mykiss*) LC_{50} :: 539.5	calculated by assessor
		Paracheirodon axelrodi / 96 h / static LC_{50}: 1650	Rico et al, 2011
Annelida **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Stylaria lacustris* / 96 h LC_{50}: 821	van Wijngaarden et al., 1998
		Dero digitata / 48 h LC_{50}: 980	van Wijngaarden et al., 1998
Plathelminthes	**Freshwater**	*Dugesia lugubris* / 96 h / response to	van Wijngaarden

LC_{50}/EC_{50} values used for HC_5 calculation			Master reference
(µg.L^{-1})		stimul EC_{50}: 25	et al., 1998
Ciliates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Tetrahymena pyriformis* / 36 h / growth LC_{50}: 6380	Rankin et al., 1977
Amphibians	**Freshwater**	*Rana hexadactyla* / 96 h LC_{50}: 16020	Khangarot et al., 1985

Table 2: Data used in the SSD approach for AA-QS_{WATER} derivation.

NOEC/EC_{10} values used for HC_5 calculation			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h / biomass NOEC : 2500	Bell, 1996a
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 1.5	Kelly et al., 1997
		Daphnia magna / 21 d NOEC : 10	Fischer, 1989
		Daphnia magna / 21 d NOEC : 13	Hutton, 1986
		Geometric mean (*Daphnia magna* / 21 d) NOEC : 5.8	calculated by assessor
		Gammarus pulex / 21 d LC_{10}: 10	van Wijngaarden et al., 1998
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 21 d / flow through / behaviour NOEC: 3.2	Fischer, 1989d
Plathelminthes (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Dugesia lugubris* / 21 d / number of cocoons NOEC: 3.4	van Wijngaarden et al., 1998
		Dugesia tigrina / 10 weeks / decrease NOEC: 3.3	Cuppen et al., 2000
		Bithynia tentaculata / 10 weeks / decrease NOEC: 33	Cuppen et al., 2000
		Planorbis planorbis / 28 d / number of egg clutches NOEC: 301	van Wijngaarden et al., 1998
Insecta (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Chironomus riparius* / 28 d / static / emergence NOEC: 13.3	Sowig and Gosch, 2002

NOEC/EC_{10} values used for HC_5 calculation			**Master reference**
Annelida **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Stylaria lacustris* / 7 d / LC_{10}: 21	van Wijngaarden et al., 1998
		Dero sp. / 10 weeks / decrease NOEC: 33	Cuppen et al., 2000

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

CHLOROACETIC ACID

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

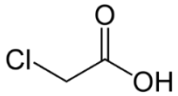
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 8
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 9
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 10
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 10
4.2 Specific Quality Standard (QS) 11
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of uses and quantities 12
5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 12
6.1 Environmental distribution 13
6.2 Abiotic and biotic degradations 13
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 14
7.1 Estimated concentrations 14
7.2 Measured concentrations 14
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 15
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 15
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 19
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 19
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 21
8.5 Secondary poisoning 22
8.6 Human health 23
8.7 Mode of action 23
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 24
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 24
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 25

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BAF	Bioaccumulation factor
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
BUA	Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe. Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance (German institution)
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EFSA	European Food Safety Authority
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
MCAA	Monochloroacetic acid
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
TDI	Tolerable Daily Intake
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Chloressigsäure**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Monochloressigsäure
IUPAC Name	2-Chloro-ethanoic acid
Chemikalienklasse	organische Verbindung
CAS Nummer	79-11-8
EU Nummer	201-178-4
Summenformel	$C_2H_3ClO_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	94,5

Eine ausführliche Substanz Evaluierung und Risikobewertung wurde unter der Regulierung (EEC) No 793/93 durchgeführt und im Risikobewertungsbericht (EU, 2005) veröffentlicht. Aus 1993 liegt ein Bewertungsbericht des Beratergremiums für umweltrelevante Altstoffe vor (BUA, 1993).

In der Europäischen Gemeinschaft wird Chloressigsäure hauptsächlich als ein Zwischenprodukt für die Synthese anderer Produkte wie Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylstärke, Pflanzenschutzmittel (z. B. 2,4-D oder MCPA), Kunststoffe, Thioglykolsäure, Natriumchloracetat und weiterer Produkte wie Ester und Amide verwendet. Das Salz der Chloressigsäure wird als aktiver Wirkstoff in Herbiziden verwendet. Zurzeit sind in der EU keine Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff zugelassen (EU, 2014). Bis Ende 2007 bestand noch in Großbritannien eine Genehmigung mit Berufung auf "wesentliche Verwendungszwecke" (ADAS, 2008).

Verhalten in der Umwelt

Chloressigsäure ist gut wasserlöslich (4210 g.L^{-1} bei 20 °C). Im Wasser ist eine Bindung der Substanz an die Feststoffe unwahrscheinlich. Außerdem ist die Chloressigsäure leicht biologisch abbaubar und besitzt keine bioakkumulierenden Eigenschaften. Es wurde ein BCF von 3,16 berechnet.
Der Koc Wert von 4 deutet auf eine hohe Mobilität der Chloressigsäure im Boden hin.
Der Dampfdruck von 8.7 Pa bei 25°C weist darauf hin, dass eine Verflüchtigung von Chloressigsäure von Oberflächen keinen bedeutenden Abbauweg darstellt.

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.
Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätskriterien (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0.58 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs - faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h	10	8,1 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 33 µg.L^{-1} EC_{50} : 230 µg.L^{-1} Geometrische Mittel 87,1 µg.L^{-1}	50	1,62 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h	10	0,58 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 5,8 µg.L^{-1}	100	0,058 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw.}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, sw}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

MAC-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Algen wurden als die sensibelste Organismengruppe identifiziert. Von den akuten Daten sind drei Kurzzeitergebnisse für die Alge *Desmodesmus subspicatus* verfügbar: 72-h E_rC_{50} = 33 µg.L^{-1}, 72-h E_rC_{50} = 230 µg.L^{-1} und 48-h E_rC_{50} = 70 µg.L^{-1}. Das geometrische Mittel von 81 µg.L^{-1} dieser Werte wurde für die MAC-QS Herleitung verwendet. Der Bewertungsfaktor 10 wurde angewandt, da der Wirkmechanismus bekannt ist und repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe in dem Datensatz enthalten sind. Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 8,1 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen liegen Kurzzeit-Testergebnisse für drei Süßwasser Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) und eine zusätzliche taxonomische Gruppe (Bakterien) vor. Demzufolge wurde für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater, eco}$ der Bewertungsfaktor 50 angewendet. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 1,62 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Es liegen Daten der Langzeitstudien für Algen, Crustacea und Fische vor. Den empfindlichsten belastbaren NOEC von 5.8 µg.L^{-1} weist die Grünalge *Desmodesmus subspicatus* auf. Dieser Wert wurde für die Ableitung von AA-QS verwendet. Daten aus anderen Studien mit *Desmodesmus subspicatus*, *Pseudokirchneriella subspicata* und *Scenedesmus quadricauda* zeigen vergleichbare Ergebnisse, und bestätigen somit, dass Algen die empfindlichste der geprüften taxonomischen Gruppen ist. Der Bewertungsfaktor 10 wurde angewandt, weil Langzeitergebnisse (NOECs, EC_{10}) von mindestens drei Arten (Fisch, Schalentiere und Algen) dreier verschiedener Trophie Ebenen verfügbar sind.
Nach der AF-Methode ergibt sich daraus ein Langzeit-Qualitätskriterium AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,58 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen repräsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 58 µg.L^{-1}, der in einer Studie mit Süßwasserorganismen erhoben wurde, angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,058 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet, weil eine Exposition des Sediments zu vernachlässigen ist. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Chloressigsäure liegt weit unter dem Schwellenwert <500-1000 L.kg^{-1}, somit ist die Bindung der Substanz an Sediment unwahrscheinlich. Die log Koc und log Kow Werte sind kleiner als drei und unterschreiten die Triggerwerte für die Durchführung einer Sediment Bewertung nicht erreicht.
Außerdem gibt es keine Hinweise einer hohen Toxizität für im Sediment lebende Organismen. Eine $QS_{sediment}$ wurde daher nicht abgeleitet.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es ist keine Biota Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere beim Fressen kontaminierter Beute erwartet wird. Da keine gemessene BCF, BAF oder BMF vorliegen, wurde der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log Kow = 0,34) stellvertretend für ein Bioakkumulationspotential verwendet. Der BCF von 3,162 wurde mittels des BCFWIN v2.17 Modells des EPI Suite v3.20 Programms berechnet und in der Datenbank der ECHA (2013) veröffentlicht. Es gibt keine Hinweise für eine Akkumulation der Substanz in der Nahrungskette, außerdem ist Chloressigsäure leicht biologisch abbaubar. Eine $QS_{biota, sec pois}$ wurde nicht abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Für den Schutz der menschlichen Gesundheit ist keine Ableitung eines Biota-Standards erforderlich, da keiner Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten erwartet wird. Es gibt keine Hinweise auf eine Fortpflanzung Schädigung, eine mutagene oder karzinogene Wirkung (ECHA, 2013). Eine $QS_{biota, hh food}$ wurde nicht abgeleitet.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (Verordnung (EU) No. 253/2011, Anhang XIII) <u>Persistenz</u> Die Substanz ist leicht biologisch abbaubar DT_{50} (Boden) = 66 h – 33 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser) < 10-14 d (P Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Sediment) – keine Daten <u>Bioakkumulation</u> BCF = 3.162 (P Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise auf chronische Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Nein

Existierende Qualitätsstandards für Monochloressigsäure

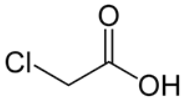
Für Monochloressigsäure wird der generell für Pestizide geltende Trinkwasser-Standard der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft (EG Richtlinie 98/83/EG (EU,1998) mit 0,1 µg.L^{-1} verwendet.

$MPC_{freshwater}$ [1]	0.58 µg.L^{-1}	Vos and Bodar, 2008
$MPC_{marine\ water}$ [1]	0.058 µg.L^{-1}	Vos and Bodar, 2008
PNEC[2]	0.58 µg.L^{-1}	EU, 2005

[1] MPC_{water} – höchstzulässige Konzentration im Wasser (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater,\ eco}$)

[2] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater,\ eco}$)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Chloroacetic acid**
Chemical name (IUPAC)	Monochloroacetic acid
IUPAC name	2-Chloro-ethanoic acid
Chemical class	organic compound
CAS number	79-11-8
EC number	201-178-4
Molecular formula	$C_2H_3ClO_2$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	94.5

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Detailed evaluations of chloroacetic acid were performed and risk assessments were prepared under Regulation (EC) No. 793/93 and published in Risk Assessment Report (EU, 2005). A previous evaluation for environmental aspects of the substance was conducted by BUA, the Advisory Committee on Existing Chemicals of Environmental Relevance, Germany (BUA, 1993).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Annex I
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils the T criteria (Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII): <u>Persistence</u> Substance is readily biodegradable DT_{50} (soil) = 66 h – 33 d (P threshold > 120 days) DT_{50} (water) < 10-14 d (P threshold > 40 days) DT_{50} (sediment) - no data <u>Bioaccumulation</u> BCF = 3.162 (P threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2). Toxicity criteria are met as follows: Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 0.01 $mg.L^{-1}$ for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	No

Existing Quality Standards for Monochloroacetic acid

$MPC_{freshwater}$ [1]	0.58 µg.L^{-1}	Vos and Bodar, 2008
$MPC_{marine\ water}$ [1]	0.058 µg.L^{-1}	Vos and Bodar, 2008
PNEC[2]	0.58 µg.L^{-1}	EU, 2005

[1] MPCwater - Maximum Permissible Concentration in water compartment (equivalent to AA-$QS_{freshwater, eco}$)
[2] PNEC - Predicted No Effect Concentrations equivalent to AA-$QS_{freshwater, eco}$

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ for freshwater is selected as the "critical QS" for derivation of an Environmental Quality Standard.

Short-term and long-term results (LC_{50} , EC_{50} , EC_{10} and NOECs) from species representing three trophic levels (fish, crustacean and algae/aquatic plants) are available. This dataset enables the application of the assessment factor of 10 for derivation of the Quality Standard for fresh water. The $QS_{freshwater, eco}$ is calculated by applying the assessment factor of 10 to the lowest available long term result (see section 8.3). However no data is available on marine taxonomic groups, thus the assessment factor of 100 was applied to derive an AA-$QS_{saltwater, eco}$ due to the high uncertainty.

No assessment for a sediment standard is required. The criteria triggering an assessment are not met.

Biota assessments have not been performed since no risks are expected through bioaccumulation or biomagnification.

No assessment for human health via consumption of fishery products is required.

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.58**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.058**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**8.1**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**1.6**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.58	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.058	
Benthic community (freshwater)	-	Not required	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	-	Not required	
Predators (secondary poisoning)	-	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	-	Not required	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

The short-term and long-term results (EC_{50} , EC_{10} and NOEC) for algae and aquatic plants, invertebrates, and fish are available. The short- and long-term results for algae reveal the most critical values, thus the algae is considered the most sensitive taxonomic group. This data are applied for the QS freshwater derivation.

No Quality Standards has been derived for the sediment compartment because exposure of sediment is considered negligible. The organic carbon adsorption coefficient (K_{oc}) of chloro-acetic acid is well below the trigger value of <500– 1000 L·kg^{-1}, thus the substance is not likely to be sorbed to sediment. The log K_{oc} or log K_{ow} values are also < 3, and do not reach the trigger value for sediment effects assessment. Furthermore, there is no evidence for high toxicity to sediment dwelling organisms.

No biota assessment is required as no risk of secondary poisoning for predators from eating contaminated prey or risk to humans from consumption of fishery products is expected. The substance does not exhibit any potential to accumulate through food chains and is confirmed to be ready biodegradable. Though no measured BCF, BAF or BMF is available the octanol–water partition coefficient (log K_{ow} = 0.34) is used as a surrogate for bioaccumulation potential. The BCF of 3.162 was calculated using the BCFWIN v2.17 model of EPI Suite v3.20 as reported in the ECHA (2013) data base. The available toxicokinetics, metabolism and distribution studies in rat reveal the rapid elimination of the substance. A case study in human, describing an acci-dental dermal contamination with radiolabeled chloroacetic acid, supports the available animal data. In this study a half-life for chloroacetic acid of about 15 hours is determined (EU, 2005).

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

"...In the European Community the substance is mainly used as a chemical intermediate for the synthesis of other products like carboxymethylcellulose (CMC), carboxymethyl starch, crop protection chemicals (like 2,4 D and MCPA), plastics, thioglycol acid, sodium salt of MCAA and other products such as ester and amides.
Other uses are as a constituent in acidic paint remover or graffiti remover, can coating for food (i.e. as modifier for resins) escharotic agent, wart remover, anti-microbial additive for food and analytical reagent. However, these are not identified as current or significant consumer uses in the EU, therefore this risk assessment has not identified any risks for consumer.
The risk assessment has identified other sources of exposure to the substance for man and the environment in particular; the substance can be formed (indirectly) in the atmosphere from the industrial chlorinated chemicals. Besides atmospheric sources, the substance is also expected to be formed *de novo* in the environment, which does not result from the life-cycle from the substance produced in or imported into the European community (EU, 2005)."
The sodium salt of monochloroacetic acid is used (<10 tonnes/year) as an active ingredient for herbicides (EU, 2005). The active substance is not registered for use in Europe (EU, 2014). It has in the past been approved for "essential use" in the United Kingdom, however, the approval expired at the end of 2007 (ADAS, 2008).

5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions

According to the EU Risk Assessment Report (EU, 2005) the total use volume for chloroacetic acid and its salt was estimated at 135,872 $t.a^{-1}$. "However, an average emission factor of 0.0005 can be calculated from the site specific emission factors. Atmospheric emissions can be expected during the cleaning operations with water." (EU, 2005) Release during use of end products is expecting to be negligible.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Monochloroacetic is well soluble in water (4210 $g.L^{-1}$). The substance is hydrolytically stable, 0.01 % after 30 days at 20 °C were reported. If released to the water, chloroacetic acid is not likely to adsorb to suspended solids and sediment. Moreover, chloroacetic acid is ready biodegradable.

Monochloroacetic is supposed to degrade rapidly in soil. The highest degradation rate of (DT_{50} = 66 hours) is reported for neutral soil at 15°C and lowest rate 33 days at 7°C (Jensen, 1959). Released to soil, monochloroacetic is unlikely to adsorb to soils, due to a K_{oc} of 4 $L.kg^{-1}$. Thus the substance is expected to have a very high mobility in soil. Volatilisation from moist soil surfaces is expected to be negligible.

No significant bioaccumulation of monochloroacetic in the food web is expected. A calculated BCF of 3.162 is reported.

Volatilisation of monochloroacetic is not expected due to the low vapour pressure (8.7 Pa at 25 °C) and the low Henry's Law constant (1.9×10^{-4} $Pa.m^3.mol^{-1}$).

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	4210 at 20°C	EU, 2005
	3170 at 10°C	ECHA, 2013
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	< 1 hPa at 20°C; 8.7 Pa at 25°C	EU, 2005
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	1.9×10^{-4}	EU, 2005
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient K_{oc} (L/kg)	4	EU, 2005
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	4 x 0.1 = 0.4	Derived from the K_{oc}
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	≤ 0.2	Vos and Bodar, 2006
	0.34 (EPI-Suite, EPA (USA) / KOWWIN v1.67)	ECHA, 2013
BCF (measured)	Using the BCFWIN v2.17 model of EPI Suite v3.20, the BCF was 3.162 (log BCF from regression-based method = 0.500).	ECHA, 2013

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	0.01 % after 30 d at 20 °C (distilled water) No data for salt water	EU, 2005
Photolysis	DT_{50} = 58 d	EU, 2005
Biodegradation	60-70 % (fresh water) time window 10-14 d	EU, 2005
	> 86 % after 2 days (anaerobic)	EU, 2005

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data is extracted from the EU Risk Assessment Report (EU, 2005), BUA report 127 (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe BUA, 1993) and RIVM letter report (National Institute for Public Health and the Environment in the Netherlands). These assessments and the associated data had already undergone thorough peer review and considered as valid.

No critical ecotoxicity data on sensitive species (algae) and corresponding endpoints became available since the publication of the EU.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short- and long-term results were available building a base data set across three trophic levels (fish, invertebrates and algae/aquatic plants). Additionally data for bacteria were found in the publicly available literature.

The lowest long-term test result (NOEC = 5.8 µg.L^{-1}) was determined for algae *Desmodesmus subspicatus*. This value was used for the AA-QS derivation.

From acute data the lowest short-term results were found for the green algal species *Desmodesmus subspicatus* with E_rC_{50} of 33 and 230 µg.L^{-1} exposed for 72 hours and E_rC_{50} of 70 µg.L^{-1} after 48 hours exposure. The geometric mean of these values (81 µg.L^{-1}) was used for MAC-QS derivation.

Data for sediment dwelling organisms are not available.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Desmodesmus subspicatus** / 72 h E_rC_{50}: 33	Hoechst AG, 1992
		Desmodesmus subspicatus / 72 h E_rC_{50}: 230	Roberts, 2010
		Desmodesmus subspicatus / 48 h E_rC_{50}: 70	Kühn and Pattard, 1990
		Desmodesmus subspicatus Geometric mean: 81	Performed by assessor
		Lemna gibba / 7 d / wet weight EC_{50} : 5100	Hanson et al., 2002
	Marine	No data	-
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Brachionus calyciflorus* / 48 h EC_{50} : 68 900	ECETOC, 1999
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 75 000	EU, 2005
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 77 000	Kühn et al., 1989a
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Pimephales promelas* / 96 h LC_{50} : 145 000	EU, 2005
		Leuciscus idus melanotus / 96 h LC_{50} : >100 000	Hoechst AG, 1992
		Poecillia reticulata / 96 h LC_{50} : 369 000	AKZO, 1985
		*Danio rerio*** / 96 h LC_{50} : 370 000	EU, 2005
	Marine	No data	-

ACUTE EFFECTS			Master reference
	Sediment	No data	
Micro-organisms (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Tetrahymena pyriformis* / 9 h NOEC : 83 000	EU, 2005
		Tetrahymena pyriformis / 9 h NOEC : 106 000	EU, 2005
	Marine	*Vibrio fischeri* / 22 h NOEC : 10 000 EC_{50}: 68 900	EU, 2005

* previous name: *Scenedesmus subspicatus*

** previous name: *Brachydanio rerio*

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h / growth NOEC : 5.8	Hoechst AG, 1992
		Desmodesmus subspicatus / 72 h E_rC_{10} : 7	Hoechst AG, 1992
		Desmodesmus subspicatus / 48 h E_yC_{10}: 7 E_rC_{10}: 14	Kühn and Pattard, 1990
		Desmodesmus subspicatus / 72 h Geometric mean: 8.3	Performed by assessor
		Pseudokirchneriella subspicata / 72 h EC_3: 5 EC_{10}: 60	EU, 2005
		Scenedesmus quadricauda / 8 d EC_{10}: 130	EU, 2005
		Lemna gibba / 21 d EC_{10} : 1300 (frond number)	Hanson et al., 2002
		Myriophyllum spicatum / 28 d EC_{10} : 900 (total root length)	Hanson et al., 2002
		Myriophyllum spicatum / 28 d EC_{10} : 1600 (wet mass)	Hanson et al., 2002
		Myriophyllum sibiricum / 28 d EC_{10} : 2200 (total root length)	Hanson et al., 2002
		Myriophyllum sibiricum / 28 d EC_{10} : 1400 (wet mass)	Hanson et al., 2002
	Marine	No data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 32 000	Kühn et al.,1989a
	Marine	No data	-

CHRONIC EFFECTS			Master reference
	Sediment	No data	-
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Danio rerio*** / OECD 210 / 28 d (new name *Danio rerio*) NOEC : 12 500	EU, 2005
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Micro-organisms (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Tetrahymena pyriformis* / 36 h NOEC : 16 000	EU, 2005

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Short-term results for fish, invertebrates and algae were available representing three trophic levels. From the acute data three short-term results for the algal species *Desmodesmus subspicatus* are available 72-h E_rC_{50} of 33 µg.L^{-1}, 72-h E_rC_{50} of 230 µg.L^{-1} and 48-h E_rC_{50} of 70 µg.L^{-1}. The assessment factor of 10 was selected as the mode of toxic action is known and representative species for most sensitive taxonomic group were included in the data set. The calculated geometric mean of 81 µg.L^{-1} was used for MAC-QS$_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10 that results into MAC-QS$_{freshwater, eco}$ of 8.1 µg.L^{-1}.

Marine environment

The short-term L(E)C_{50} from each of the three trophic levels of the base set (fish, crustaceans and algae) and one short-term EC_{50} from an additional specific saltwater taxonomic group (Bacteria) were available, thus the assessment factor 50 was applied for MAC-QS$_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 1.62 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

- Assessment factor (AF) approach

The lowest long-term test result for the most sensitive species is the NOEC of 5.8 µg.L^{-1} for the alga *Desmodesmus subspicatus*. This value was used for the AA-QS$_{freshwater, eco}$ derivation. Data from other studies on *Desmodesmus subspicatus*, *Pseudokirchneriella subspicata* and *Scenedesmus quadricauda* show comparable results. The assessment factor of 10 was applied as the long-term results (NOECs) are available from three species (fish, Daphnia and algae/aquatic plants) representing three trophic levels. This leads to AA-QS$_{freshwater, eco}$ of 0.58 µg.L^{-1}.

- Species Sensitivity Distribution (SSD) method

For additional information a species sensitivity distribution (SSD) was performed for the primary producers: algae and aquatic plants. Data (NOECs, EC_{10}) from long-term tests contain six values covering six species. The geometric mean (8.28 µg.L^{-1}) from data on *Desmodesmus subspicatus* (NOEC= 5.8 µg.L^{-1}, E_rC_{10} = 7 µg.L^{-1} and E_rC_{10} = 14 µg.L^{-1}) was used for the SSD calculation (for data see table "Chronic effects"). In a case, where macrophytes data were available for several endpoints, most critical values were used.
For HC5 calculation the ETX 2.0 software was used (Van Vlaardingen, 2003). The median HC_5 was estimated to be of 5.5 µg.L^{-1}.

Since the HC5 calculation was based on only six data points the assessment factor 10 was used for derivation of AA-$QS_{freshwater, eco}$, deviating to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), according to it the highest factor 5 should be applied.
The QS derivation based on the SDD-approach yields the AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.55 µg.L^{-1}, confirming the AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.58 µg.L^{-1} obtained with the assessment factor approach.

The data are normally distributed (as the input number is lower 20 (n < 20), only Anderson-Darling test for normality may be considered).

Toxicity data

Anderson-Darling test for normality

Sign. level	Critical	Normal?
0,1	0,631	Accepted
0,05	0,752	Accepted
0,025	0,873	Accepted
0,01	1,035	Accepted

AD Statistic: 4,59E-1
n: 6

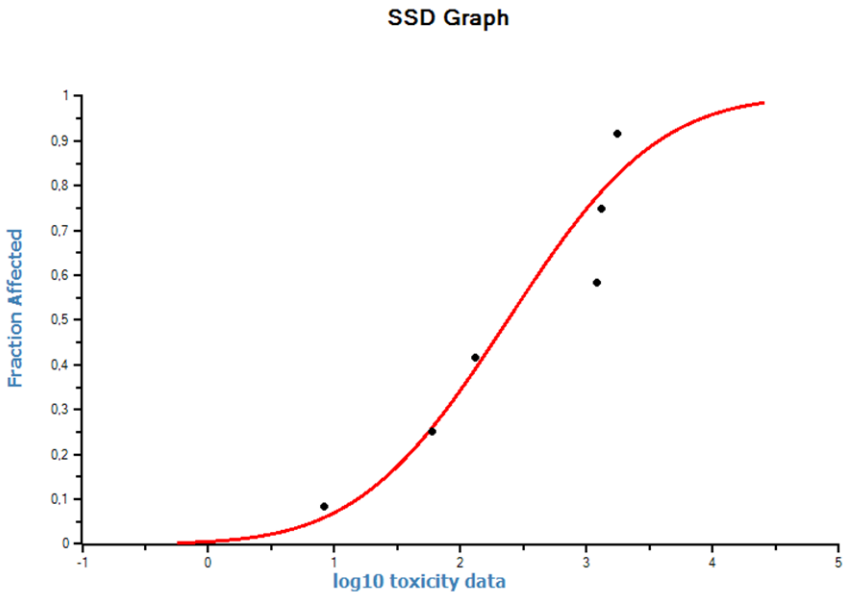
Note: below n=8, this test may not perform well.

Parameters of the normal distribution

Name	Value	Description
mean	2,37E0	mean of the log toxicity values
s.d.	9,32E-1	sample standard deviation
n	6,00E0	sample size

HC5 results

Name	Value	log10(Value)	Description
LL HC5	8,287E-2	-1,082E0	lower estimate of the HC5
HC5	5,532E0	7,429E-1	median estimate of the HC5
UL HC5	3,624E1	1,559E0	upper estimate of the HC5
sprHC5	4,373E2	2,641E0	spread of the HC5 estimate



Summary of proposed EQS for fresh water ($AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$)

Method	AF	Proposed EQS ($\mu g.L^{-1}$)
Assessment factor	10	0.58
SSD approach (additional information, does not fulfil the criteria for a reliable SSD (EC, 2011)	10	0.55

The $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ of 0.58 $\mu g.L^{-1}$ obtained with the assessment factor approach is proposed as relevant quality standard.

Marine environment

There were no long-term studies on saltwater taxonomic groups available, thus the assessment factor 100 was applied to the lowest result for the fresh water organism. The $AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$ derivation results in a quality standard of 0.058 $\mu g.L^{-1}$.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

No QS derivation for the sediment compartment was performed as the criteria triggering an assessment for effects on sediment are not met. According to the Technical Guidance for deriving Environmental Quality Standards No. 27 (EC, 2011) no assessment is required when there is no evidence of accumulation in the sediments. Monochloroacetic acid has an organic carbon adsorption coefficient of K_{oc} = 4 and is not likely to be sorbed to sediment. The risk for sediment organisms is considered negligible.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus / 72 h*	10	8.1 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	Geometric mean: 81 µg.L^{-1}	50	1.62 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h	10	0.58 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 5.8 µg.L^{-1}	100	0.058 µg.L^{-1}
$QS_{sediment}$	-	-	Not required

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	F344/N rat / 104 wk / oral NOAEL : 3500 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ LOAEL: 126 100 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	EU, 2005
	Mouse B6C3F1 / 13 weeks / oral NOAEL : 100 000 µg.kg^{-1}	OECD, 1996
Avian oral toxicity	Gees/ Oral LD_{50} 75 000 µg.kg^{-1} NOAEL : 50 000 µg.kg^{-1}	ECETOC, 1999

Monochloroacetic acid does not exhibit a potential to accumulate in the food web when considering the calculated BCF of 3.162, which is well below the trigger value of 100. Due to the low bioaccumulation potential in the food web the assessment for biota aiming to avoid a secondary poisoning of predators was not performed. A $QS_{biota, sec\ pois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
Biota	-	-	Not required

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	-	-
CMR	No CMR properties	EU, 2005

Monochloroacetic acid has very low accumulation potential in the food web. A calculated BCF of 3.162 was reported (ECHA, 2013) indicating no tendency for bioaccumulation. Moreover, the substance is proved to be readily biodegradable. No assessment for human health via consumption of fishery products was performed.

The criteria for classification and labelling for reproduction, mutagenic, carcinogenic and/or high chronic toxicity according to CLP (2008) are not met.

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$
Human health	-	-	Not required

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	0.10 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	Directive 98/83/EC EU (1998)
	20 µg.L^{-1}	WHO (2004)

8.7 Mode of action

The corrosive monochloroacetic acid has i.a. a major impact on cellular energy production (i.a. inhibiting pyruvate-dehydrogenase (PDH) and alpha-ketoglutatarate dehydrogenase enzyme as shown in-vitro (EU, 2005)).
Monochloroacetic acid is a chlorinated aliphatic contact herbicide. A primary target has not yet been identified and it is thought instead that the chlorinated aliphatic herbicides act by non-specific combination with cell proteins (Corbett et al., 1984). As a contact herbicide the exposure route via leaves may be more sensitive than the root exposure inn the seedling emergence/growth test (EU, 2005).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

The ubiquitous dispersion of chloroacetic acid in the environment is illustrated by measurements in all compartments, including glacial ice samples of pre-industrial origin. Moreover, it is suggested that “chlorine atoms produced in the marine boundary layer could react with unsaturated hydrocarbons of natural origin to produce monochloroacetic acid” (ECETOC, 1999). This fact indicates that natural sources contribute a significant part to monitored concentrations.
On the other hand anthropogenic emissions can increase the existing background levels and/or enhance the building of chloroacetic acid in the environment.
More difficulties can occur by differentiation between input of pollutant coming from geogenic or anthropogenic sources and estimation of background concentration for every compartment.

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

AKZO (1985). Not published investigation (D85/69). Cited by BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe). 1993. Monochloroacetic acid, Sodium monochloroacetat, BUA report 127.

BUA (1993).Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe. Monochloroacetic acid, Sodium monochloroacetat, BUA report 127.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Corbett, J.R., Wright K., Baillie A.C., (1984). The biochemical mode of action of pesticides. Academic Press, London, 2nd edition.

EC (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECETOC (1999). Monochloroacetic acid (CAS no. 79-11-8) and its sodium salt (CADS no. 3926-62-3). JACC report no. 38.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

ECHA (2013). Database on registered substances. Chloroacetic acid, CAS No. 79-11-8. Joint submission. Available at: http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances. [last access January, 2014].

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (1988). Recommendations for and Documentation of Biological Values for Use in Risk Assessment. EPA/600/6-87/008. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. February 1988 [online]. Available: http:// cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm [accessed June 10, 2008].

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2005). European Union. Risk Assessment Report Monochloroacetic acid (MCAA). Vol. 52. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. Institute for health and consumer protection. European chemicals Bureau. Existing substances. EUR 21403 EN.

EU (2011). Commision Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

EU (2014). EU Pesticides database. Last search for “sodium monochloroacetate” January 2014. (http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=homepage).

Hanson, M.L, Sibley, P.K, Ellis, D.A, Mabury, S.A, Muir, D.C.G. and Solomon K.R. (2002). Evaluation of monochloroacetic acid (MCA) degradation and toxicity to Lemna gibba, Myriophyllum spicatum, and Myriophyllum sibiricum in aquatic microcosms. Aquatic Toxicology. 61: 251-273.

Hanson, M.L. and Solomon, K.R. (2004). Haloacetic acids in the aquatic environment. Part I: macrophyte toxicity. Environmental Pollution. 130: 371-383.

Hanson, M.L and Solomon, K.R. (2004). Haloacetic acids in the aquatic environment.Part II: ecological risk assessment. Environmental Pollution. 130: 385-401.

Hoechst AG (1979). Not published investigation (79.0399). Cited by BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe). 1993. Monochloroacetic acid, Sodium monochloroacetat, BUA report 127.

Hoechst AG (1992). Not published investigation. Cited by BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe). 1993. Monochloroacetic acid, Sodium monochloroacetat, BUA report 127.

ADAS (2008). Agricultural and environmental consultancy - ADAS UK Ltd. Pest, disease and weed incidence report, harvest year 2007 (available at: http://www.pesticides.gov.uk/guidance/industries/pesticides/).

Jensen, H.L. (1959). Decomposition of chlorine-substituted organic acids by fungi. Acta Agric Scand 9: 421-434. As cited at EC (Risk Assessment Report). (2005). European Union. Monochloroacetic acid (MCAA). Vol. 52. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. Institute for health and consumer protection. European chemicals Bureau. Existing substances. EUR 21403 EN.

Kühn, R. and Pattard, M. (1990). Results of the harmful effects of water pollutants to green algae (scenedesmus subspicatus) in the cell multiplication inhibition test. Water Research 24, 31-38.

Kühn, R., Pattard, M., Pernak, K.-D. and Winter, A. (1989a). Results of the harmful effects of selected water pollutants (anilines, phenols, aliphatic compounds) to daphnia magna. Water Research 23, 495-499.

Kühn, R., Pattard, M., Pernak, K.-D. and Winter, A. (1989b). Results of the harmful effects of water pollutants to daphnia magna in the 21 day reproduction test. Water Research 23, 501-510.

OECD (1969). Organisation for Economic Co-operation and Development. Chloroacetic Acid (79-11-8). Pp. 118-124 in Screening Information Data Set (SIDS) for High Production Volume Chemicals, Vol. III, Part 3. Geneva: United Nations Environment Programme Chemicals [online]. Available: http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSIDS/79118.pdf [accessed June 13, 2008].

Roberts, J.F, van Egmondm, R. and Price, O.R. (2010). Toxicity of haloacetic acids to freshwater algae. Ecotoxicology and Environmental Safety 73: 56–61.

Van Vlaardingen, P., Traas, T.P. and Aldenberg, T. (2003). ETX-2000, Normal Distribution Based Hazardous Concentration and Potentially Affected Fraction. Bilthoven, The Netherlands: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.

Vos, J.H. and Bodar, C. (2008). Environmental risk limits for monochloroacetic acid (MCAA). The Netherlands: national Institute for Public Health and the Environment. RIVM letter report 601782006/2008.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

WHO (2004). WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Third edition (2004). World Health Organization, Geneva.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

CHROMIUM

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany
FKZ 3712 28 232

Monika Nendza
Analytisches Laboratorium AL-Luhnstedt
Bahnhofstr. 1
24816 Luhnstedt
Germany

May 2014

CONTENTS

1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 8
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 13
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 13
4.2 Specific Quality Standard (QS) 14
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 16
5.1 Summary of uses and quantities 16
5.2 Summary of estimated environmental emissions 16
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 17
6.1 Environmental distribution 18
6.2 Abiotic and biotic degradations 19
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 20
7.1 Estimated concentrations 21
7.2 Measured concentrations 21
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 21
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 22
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 37
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 37
8.4 Derivation of the AA-$QS_{SEDIMENT}$ 39
8.5 Secondary poisoning 40
8.6 Human health 40
8.7 Mode of action 41
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 41
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 41
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 42

ABBREVIATIONS

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, secpois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Chrom**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Chrom
CAS Name	Chrom
Chemische Klasse	Metall
CAS Nummer	7440-47-3
EC Nummer	231-175-5
Summenformel	Cr
SMILES	
Strukturformel	
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	51,996

Chrom ist ein relativ häufiges Element und kommt in einer durchschnittlichen Konzentration von 200 $mg.kg^{-1}$ in der Erdkruste vor (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). In Böden findet man im Allgemeinen Gehalte von 10 bis 90 $mg.kg^{-1}$ (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). In Oberflächengewässern sind die Gehalte meist zwischen 1 und 10 $\mu g.L^{-1}$, in skandinavischen Seen häufig niedriger (Maycock et al. 2007). Typische Konzentrationen in den Ozeanen liegen im Bereich 0,1–5 $\mu g.L^{-1}$ und zumeist <1 $\mu g.L^{-1}$ (Maycock et al. 2007).
Anthropogene Chromemissionen können in der Metallurgie, der metallverarbeitenden Industrie und bei der Verwendung als Zwischenprodukt der chemischen Industrie erfolgen.
Chrom kommt im Gewässer in drei- und sechswertiger Form vor. Unter aeroben Bedingungen ist Chrom(VI) stabil. Unter anaeroben Bedingungen wird es zu Chrom(III) reduziert. Unter oxidierenden Bedingungen ist auch eine Umwandlung von Chrom(III) zu Chrom(VI) möglich. Die Anteile von Chrom(III) und Chrom(VI) an der gesamten Chromkonzentration in Fließgewässern ist nicht konstant, Chrom(VI) hat einen Anteil von 30-70% (Slooff et al. 1990, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009).
Dreiwertiges Chrom ist ein essentielles Spurenelement für Mensch und Tier. Sechswertige Chromverbindungen verursachen allergische und asthmatische Reaktionen und gelten als krebserzeugend.

Bewertungen und regulatorische Informationen

<table>
<tr><td>Annex III UQN Richtlinie (2008/105/EC)</td><td>Nicht aufgeführt</td></tr>
<tr><td>Altstoffverordnung (793/93/EC)</td><td>Anhang 1 listet einige Chromverbindungen:
<table>
<tr><th>Name</th><th>Formel</th><th>EU</th><th>CAS</th></tr>
<tr><td>Dichromtrioxid</td><td>Cr_2O_3</td><td>215-160-9</td><td>1308-38-9</td></tr>
<tr><td>Chromtrioxid</td><td>CrO_3</td><td>215-607-8</td><td>1333-82-0</td></tr>
<tr><td>Dichromtris(sulfat)</td><td>$Cr_2(SO_4)_3$</td><td>233-253-2</td><td>10101-53-8</td></tr>
<tr><td>Chromdioxid</td><td>CrO_2</td><td>234-630-4</td><td>12018-01-8</td></tr>
<tr><td>Dichromeisentetraoxid</td><td>Cr_2FeO_4</td><td>235-105-2</td><td>12068-77-8</td></tr>
<tr><td>Chromhydroxidsulfat</td><td>$CrHO_5S$</td><td>235-595-8</td><td>12336-95-7</td></tr>
<tr><td>Fritte, chem.</td><td></td><td>266-047-6</td><td>65997-18-4</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC)
EC Richtlinie 1107/2009</td><td>Nicht aufgeführt

Nicht aufgeführt</td></tr>
<tr><td>Biozide (98/8/EC)</td><td>Anhang 1 listet einige Chromverbindungen:
<table>
<tr><th>Name</th><th>EU</th><th>CAS</th></tr>
<tr><td>Chromtrioxid</td><td>215-607-8</td><td>1333-82-0</td></tr>
<tr><td>Kaliumdichromat</td><td>231-906-6</td><td>7778-50-9</td></tr>
<tr><td>Natriumdichromat</td><td>234-190-3</td><td>10588-01-9</td></tr>
<tr><td>Mischung von Chromtrioxid (EINECS 215-607-8; 34.2%), Diarsenpentoxid (EINECS 215-116-9; 24.1%), Kupfer(II)oxid (EINECS 215-269-1; 13.7%), Wasser (EINECS 231-791-2; 28%)</td><td colspan="2">Mischung</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>PBT Substanzen</td><td>Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Annex XIII (European Union 2011))</td></tr>
<tr><td>Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)</td><td>Die SVHC Kandidatenliste enthält einige Chromverbindungen:
<table>
<tr><th>Name</th><th>CAS</th><th>EU</th><th>Begründung</th></tr>
<tr><td>Dichromtris (chromat)</td><td>24613-89-6</td><td>246-356-2</td><td>Karzinogen (Art. 57a)</td></tr>
<tr><td>Chromtrioxid</td><td>1333-82-0</td><td>215-607-8</td><td>Karzinogen und mutagen (Art. 57a und 57b)</td></tr>
<tr><td>Kaliumdichromat</td><td>7778-50-9</td><td>231-906-6</td><td>Karzinogen, mutagen und reprotoxisch (Art. 57a, 57b und 57c)</td></tr>
<tr><td>Ammonium-dichromat</td><td>7789-09-5</td><td>232-143-1</td><td>Karzinogen, mutagen und reprotoxisch (Art. 57a, 57b und 57c)</td></tr>
<tr><td>Natriumchromat</td><td>7775-11-3</td><td>231-889-5</td><td>Karzinogen, mutagen und reprotoxisch (Art. 57a, 57b und 57c)</td></tr>
<tr><td>Kaliumchromat</td><td>7789-00-6</td><td>232-140-5</td><td>Karzinogen und mutagen (Art. 57a und 57b)</td></tr>
<tr><td>Blei sulfo-chromat gelb (C.I. Pigment Yellow 34)</td><td>1344-37-2</td><td>232-693-2</td><td>Karzinogen und reprotoxisch (Art. 57a und 57c)</td></tr>
<tr><td>Blei chromate molybdat sulfat rot (C.I. Pigment Red 104)</td><td>12656-85-8</td><td>235-759- 9</td><td>Karzinogen und reprotoxisch (Art. 57a und 57c)</td></tr>
<tr><td>Bleichromat</td><td>7758-97-6</td><td>231-846-0</td><td>Karzinogen und repro-toxisch (Art. 57a und 57c)</td></tr>
<tr><td>Natrium-dichromat</td><td>7789-12-0
1058801-9</td><td>234-190-3</td><td>Karzinogen, mutagen und reprotoxisch (Art. 57a, 57b und 57c)</td></tr>
<tr><td>Strontium-chromat</td><td>7789-06-2</td><td>232-142-6</td><td>Karzinogen (Art. 57a)</td></tr>
</table></td></tr>
</table>

POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht belegt, basierend auf den verfügbaren Informationen

Verhalten in der Umwelt

Bedingt durch die Bildung schwerlöslicher Chrom(III)-Verbindungen und die Adsorption von Chrom an Schwebstoffen ist ein großer Teil des Chroms in Gewässern partikulär gebunden. Letztendlich findet eine Deposition im Sediment statt. Während die hohe Wasserlöslichkeit des Cr(VI) das Ausmaß seiner Sorption limitiert, reduziert die geringe Wasserlöslichkeit des Cr(III) seine Bioverfügbarkeit (Maycock et al. 2007).
Chrom(VI) ist die thermodynamisch stabile Spezies unter stark oxidierenden Bedingungen, während Cr(III) unter reduzierenden Bedingungen vorherrscht. Die Adsorption von Cr(III) an Schwebstoffen und Sediment nimmt mit ansteigendem pH zu, im Gegensatz dazu nimmt die Adsorption von Cr(VI) mit abnehmendem pH zu (Maycock et al. 2007).
In den meisten Böden liegt Chrom als Cr(III), überwiegend in Form unlöslicher Karbonate und Oxide, die nicht mobil sind, vor. Das Verhalten von Chrom im Boden hängt von seiner Speziation ab, die durch das Redoxpotential und den pH des Boden bestimmt wird (Maycock et al. 2007).
Bioabbau ist für Metalle nicht relevant. Die mikrobielle Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) hängt ab von der Menge an Biomasse, Cr(VI) Konzentration, Temperatur, pH, Kohlenstoffquelle, Redoxpotential, sowie der Anwesenheit von Oxyanionen und Metallkationen. Allerdings ist Cr(VI) für die meisten Mikroben toxisch, doch einige resistente Bakterienarten wurden identifiziert (Maycock et al. 2007).

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ 3,4 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Die zur Ableitung der Umweltqualitätsnormen herangezogenen Daten sind überwiegend dem UK EQS Dossier (Maycock et al. 2007) entnommen, das die Daten des EU RAR (European Commission 2005) enthält. Das IKSR Dossier verwendet dieselbe Datenbasis (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). Damit stehen viele Daten zu akuten und längerfristigen ökotoxikologischen Effekten von Cr(III) und Cr(VI) in verschiedenen limnischen und marinen Organismen (Fische, Invertebraten, Algen, Pflanzen und Amphibien) zur Verfügung. Die Prüfung der Datenqualität wurde aus dem EU RAR (European Commission 2005) und dem UK EQS Dossier (Maycock et al. 2007) übernommen. Aktuelle Daten zur aquatischen Toxizität von Chrom (Borgmann et al. 2005, van Kolck et al. 2008, Vignati et al. 2010, Ouyang et al. 2012, Norwood et al. 2013, Dutton and Fisher 2014) liegen in der gleichen Größenordnung wie die qualitätsgeprüften Daten aus dem EU RAR (European Commission 2005) und dem UK EQS Dossier (Maycock et al. 2007). Daher wird empfohlen die bereits validierten Daten zu verwenden und die etablierten Ableitungen zu übernehmen (European Commission 2005, Maycock et al. 2007).

Die Datenlage zur akuten Toxizität erfordert die QN Ableitung mittels eines Bewertungsfaktors, während zur längerfristigen Toxizität die Anwendung des statistischen Verfahrens (Species Sensitivity Distribution Model (SSD)) möglich ist. Daraus resultiert eine niedrigere PNEC bei kurzfristigen Expositionen als bei chronischer Exposition. Aufgrund der CMR Eigenschaften von Cr(VI) ist dennoch ein MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 2,0 µg Cr(VI).L^{-1} abgeleitet worden, dieser Wert

ist aber nicht konsistent mit dem AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 3,4 µg Cr(VI).L^{-1}. Das TGD sieht für Fälle dieser Art in Kapitel 3.2.1. vor, dass die kurzfristige UQN mit der Jahresdurchschnitts-UQN gleichgesetzt wird (European Communities 2011). Daher wird ein MAC-UQN Wert von 3,4 µg/l für Cr vorgeschlagen.

Langzeitergebnisse liegen für Cr(III) für repräsentative Arten aus mindestens 3 trophischen Ebenen vor. Das niedrigste chronische Ergebnis ist eine NOEC von 47 µg Cr.L^{-1} für *Daphnia magna* (Chapman and et al. 1985), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 4,7 µg.L^{-1} ergibt (Maycock et al. 2007).
26 Langzeitergebnisse für Cr(VI), NOECs oder geometrische Mittelwerte multipler NOECs, erlauben die Ableitung mittels SSD. Mit ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004) wurde ein HC5 von 10,3 µg Cr(VI).L^{-1} berechnet (Maycock et al. 2007). Mit einem Bewertungsfaktor von 3 (European Communities 2011) ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 3,4 µg Cr(VI).L^{-1} (Maycock et al. 2007).

Für Salzwasserorganismen sind für Cr(III) keine Langzeit-Testergebnisse verfügbar, die akuten Daten weisen aber auf eine ähnliche Empfindlichkeit wie Süßwasserspezies hin. Für Cr(VI) ist die niedrigste valide NOEC von 6 µg Cr(VI).L^{-1} für *Nereis arenaceodentata* angegeben (Mearns et al. 1976), die mit einem Bewertungsfaktor von 10 einen AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,6 µg Cr(VI).L^{-1} ergibt (Maycock et al. 2007).

Die fast gleichen Werte für Cr(III) und Cr(VI) legen nahe die Chromspezies hinsichtlich ihrer Wirkungen auf aquatische Biota nicht zu differenzieren und eine gemeinsame QN für gesamt-Chrom vorzuschlagen.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	HC5 von 10,3 µg Cr(VI).L^{-1} (European Commission 2005, Maycock et al. 2007)	3	3,4 µg Cr.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	---	---	Keine Angabe
AA-$QS_{freshwater, eco}$	HC5 von 10,3 µg Cr(VI).L^{-1} (European Commission 2005, Maycock et al. 2007)	3	3,4 µg Cr.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	*Nereis arenaceodentata* 2 w Mortalität NOEC = 6 µg Cr(VI).L^{-1} (Mearns et al. 1976)	10	0,6 µg Cr.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, fw}$	*Daphnia magna* NOEC = 47 µg Cr(III).L^{-1} (Chapman and et al. 1985)	10, EP (European Commission 2005)	80000 µg Cr.kg^{-1}_{dw}
AA-$QS_{sediment, sw}$	---	---	Keine Daten
$QS_{biota, sec\ pois}$	---	---	---
$QS_{biota, hh\ food}$	Da karzinogener Stoff, keine UQN abgeleitet		

Gemäß UK EQS dossier (Maycock et al. 2007) ist die Datenlage unzureichend um eine QN für Sedimentorganismen abzuleiten. Die IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2009) empfiehlt die $PNEC_{sediment}$ aus dem EU RAR (European Commission 2005) von 31000 µg $Cr.kg^{-1}_{ww}$ (~80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$) zu übernehmen, ggf. mit Berücksichtigung von Hintergrundkonzentrationen. Unter der Annahme eines Verteilungskoeffizienten von 75000 $L.kg^{-1}$, entspricht die Konzentration an Schwebstoffen von 80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$ einer gelösten Konzentration von ~1 µg $Cr.L^{-1}$ (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009).
Weil Chrom an Schwebstoffen und Sedimenten akkumulieren kann, empfiehlt IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2009) die Einhaltung des vorgeschlagenen $AA\text{-}QS_{sediment}$ zu überwachen und zu prüfen ob die QS für die Wasserphase ausreichen, um die Chromgehalte in Schwebstoffen und Sedimenten unterhalb von 80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$ zu halten.

Bioakkumulation und Anreicherung entlang von Nahrungsketten ist für die Wirkungen von Chrom nicht relevant (European Commission 2005, Maycock et al. 2007, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). Ein $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde nicht abgeleitet.

Die CMR Eigenschaften einiger Chromate, die auch auf der SVHC Kandidatenliste geführt werden, sind für die Bewertung der Ökotoxizität von Chrom nicht relevant. Sie stellen aber eine große Besorgnis hinsichtlich der menschlichen Gesundheit dar. Eine angemessene Berücksichtigung war im Rahmen dieses Vorhabens nicht möglich, da UQN für flussgebietsspezifische Stoffe nur auf den Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft abzielen, so dass keine $QS_{biota,\ hh\ food}$ Ableitung erfolgte.

Existierende UQN Vorschläge für Chrom

	Cr(III)	**Cr(VI)**	
EQS Süß- und Küstengewässer, Klasse 1	---	0,2 µg.L^{-1}	Norwegen (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
QC AQL Süßwasser	8,9 µg.L^{-1}	1 µg.L^{-1}	Canada (CCME-Canadian Council of Ministers of the Environment 1999)
QC AQL PNEC	4,7 µg.L^{-1}	3,4 µg.L^{-1}	EU (European Commission 2005)
PNEC Süßwasser langfristig	4,7 µg.L^{-1}	3,4 µg.L^{-1}	UK (Maycock et al. 2007)
EQS Süß- und Küstengewässer, Klasse 2 (PNEC)	4,7 µg.L^{-1}	3,4 µg.L^{-1}	Norwegen (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
JD-UQN Binnenoberflächengewässer (Flüsse und Seen)	Cr (III + VI): HK^{*} + 3,4 µg.L^{-1}		IKSR (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)
PNEC Süßwasser kurzfristig	32 µg.L^{-1}	---	UK (Maycock et al. 2007)
QS AQL	50 µg.L^{-1}	10 µg.L^{-1}	Schweiz (Behra et al. 1994)
QC AQL Süßwasser CCC	74 µg.L^{-1}	11 µg.L^{-1}	USA (US EPA 2009)
QC AQL Süßwasser CMC	570 µg.L^{-1}	16 µg.L^{-1}	USA (US EPA 2009)
EQS Süß- und Küstengewässer, Klasse 3 (kurzzeitig)	36 µg.L^{-1}		Norwegen (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)

EQS Süß- und Küstengewässer, Klasse 4 (akut)	360 µg.L^{-1}		Norwegen (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
JD-UQN Küsten- und Übergangsgewässer	Cr (III + VI): HK* + 0,6 µg.L^{-1}		IKSR (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)
PNEC Meerwasser langfristig	---	0,6 µg.L^{-1}	UK (Maycock et al. 2007)
QC AQL Meerwasser	56 µg.L^{-1}	1,5 µg.L^{-1}	Canada (CCME-Canadian Council of Ministers of the Environment 1999)
PNEC Meerwasser kurzfristig	---	32 µg.L^{-1}	UK (Maycock et al. 2007)
QC AQL Meerwasser CCC	---	50 µg.L^{-1}	USA (US EPA 2009)
QC AQL Meerwasser CMC	---	1100 µg.L^{-1}	USA (US EPA 2009)
EQS Sediment, Klasse 1	60000 µg.kg^{-1}_{dw}		Norwegen (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
QC AQL Sediment	80000 µg.kg^{-1}_{dw}	---	EU (European Commission 2005)
AA AQL sediment	80000 µg.kg^{-1}_{dw} (+ HK)		IKSR (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)
EQS sediment, class 2 (PNEC)	620000 µg.kg^{-1}		Norwegen (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
EQS sediment, class 3 (short-term)	6000000 µg.kg^{-1}		Norwegen (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
EQS sediment, class 4 (acute)	60000000 µg.kg^{-1}		Norwegen (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
Zielwert, Schwebstoffe	100000 µg.kg^{-1}_{dw}		IKSR (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)

* HK = Hintergrundkonzentration (Oberflächengewässer) = ca. 0,02 – 0,5, Rhein = 0,38 (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Chromium**
Chemical name (IUPAC)	Chromium
CAS name	Chromium
Chemical class	Metal
CAS number	7440-47-3
EC number	231-175-5
Molecular formula	Cr
SMILES	
Molecular structure	
Molecular weight ($g.mol^{-1}$)	51.996

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Annex 1 lists several chromium compounds:
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included
Biocides (98/8/EC)	Annex 1 lists several chromium compounds:
PBT substances	Not designated as PBT substance (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (European Union 2011))

Existing Substances Reg. (793/93/EC)

Name	Formula	EU	CAS
Dichromium trioxide	Cr_2O_3	215-160-9	1308-38-9
Chromium trioxide	CrO_3	215-607-8	1333-82-0
Dichromium tris(sulphate)	$Cr_2(SO_4)_3$	233-253-2	10101-53-8
Chromium dioxide	CrO_2	234-630-4	12018-01-8
Dichromium iron tetraoxide	Cr_2FeO_4	235-105-2	12068-77-8
Chromium hydroxide sulphate	$CrHO_5S$	235-595-8	12336-95-7
Frits, chemicals		266-047-6	65997-18-4

Biocides (98/8/EC)

Name	EU	CAS
Chromium trioxide	215-607-8	1333-82-0
Potassium dichromate	231-906-6	7778-50-9
Sodium dichromate	234-190-3	10588-01-9
Mixture of chromium trioxide (EINECS 215-607-8; 34.2%), diarsenic pentoxide (EINECS 215-116-9; 24.1%), copper(II)oxide (EINECS 215-269-1; 13.7%), water (EINECS 231-791-2; 28%)	mixture	

<table>
<tr><td>Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)</td><td>Several chromium compounds are listed on the SVHC Candidate List:
<table>
<tr><th>Name</th><th>CAS</th><th>EU</th><th>Reason for inclusion</th></tr>
<tr><td>Dichromium tris(chromate)</td><td>24613-89-6</td><td>246-356-2</td><td>Carcinogenic (article 57a)</td></tr>
<tr><td>Chromium trioxide</td><td>1333-82-0</td><td>215-607-8</td><td>Carcinogenic and mutagenic (articles 57a and 57b)</td></tr>
<tr><td>Potassium dichromate</td><td>7778-50-9</td><td>231-906-6</td><td>Carcinogenic, mutagenic and toxic for reproduction (articles 57a, 57b and 57c)</td></tr>
<tr><td>Ammonium dichromate</td><td>7789-09-5</td><td>232-143-1</td><td>Carcinogenic, mutagenic and toxic for reproduction (articles 57a, 57b and 57c)</td></tr>
<tr><td>Sodium chromate</td><td>7775-11-3</td><td>231-889-5</td><td>Carcinogenic, mutagenic and toxic for reproduction (articles 57a, 57b and 57c)</td></tr>
<tr><td>Potassium chromate</td><td>7789-00-6</td><td>232-140-5</td><td>Carcinogenic and mutagenic (articles 57a and 57b)</td></tr>
<tr><td>Lead sulfo-chromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34)</td><td>1344-37-2</td><td>232-693-2</td><td>Carcinogenic and toxic for reproduction (articles 57a and 57c)</td></tr>
<tr><td>Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red 104)</td><td>12656-85-8</td><td>235-759- 9</td><td>Carcinogenic and toxic for reproduction (articles 57a and 57c)</td></tr>
<tr><td>Lead chromate</td><td>7758-97-6</td><td>231-846-0</td><td>Carcinogenic and toxic for reproduction (articles 57a and 57c)</td></tr>
<tr><td>Sodium dichromate</td><td>7789-12-0
1058801-9</td><td>234-190-3</td><td>Carcinogenic, mutagenic and toxic for reproduction (articles 57a, 57b and 57c)</td></tr>
<tr><td>Strontium chromate</td><td>7789-06-2</td><td>232-142-6</td><td>Carcinogenic (article 57a)</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>POPs (Stockholm convention)</td><td>No</td></tr>
<tr><td>Endocrine disrupter</td><td>There are no indications based on available information</td></tr>
</table>

Existing EQS for chromium

	Cr(III)	Cr(VI)	
EQS freshwater and coastal water, class 1	---	0.2 µg.L^{-1}	Norway (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
QC AQL freshwater	8.9 µg.L^{-1}	1 µg.L^{-1}	Canada (CCME-Canadian Council of Ministers of the Environment 1999)
QC AQL PNEC	4.7 µg.L^{-1}	3.4 µg.L^{-1}	EU (European Commission 2005)
PNEC freshwater long-term	4.7 µg.L^{-1}	3.4 µg.L^{-1}	UK (Maycock et al. 2007)
EQS freshwater and coastal water, class 2 (PNEC)	4.7 µg.L^{-1}	3.4 µg.L^{-1}	Norway (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
AA AQL surface water (rivers, lakes)	Cr (III + VI): BG* + 3.4 µg.L^{-1}		IKSR (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)
PNEC freshwater short-term	32 µg.L^{-1}	---	UK (Maycock et al. 2007)
QS AQL	50 µg.L^{-1}	10 µg.L^{-1}	Switzerland (Behra et al. 1994)
QC AQL freshwater CCC	74 µg.L^{-1}	11 µg.L^{-1}	USA (US EPA 2009)
QC AQL freshwater CMC	570 µg.L^{-1}	16 µg.L^{-1}	USA (US EPA 2009)
EQS freshwater and coastal water, class 3 (short-term)	36 µg.L^{-1}		Norway (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
EQS freshwater and coastal water, class 4 (acute)	360 µg.L^{-1}		Norway (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
AA AQL coastal, transitional water	Cr (III + VI): BG* + 0.6 µg.L^{-1}		IKSR (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)
PNEC marine waters long-term	---	0.6 µg.L^{-1}	UK (Maycock et al. 2007)
QC AQL marine waters	56 µg.L^{-1}	1.5 µg.L^{-1}	Canada (CCME-Canadian Council of Ministers of the Environment 1999)
PNEC marine waters short-term	---	32 µg.L^{-1}	UK (Maycock et al. 2007)
QC AQL marine CCC	---	50 µg.L^{-1}	USA (US EPA 2009)
QC AQL marine CMC	---	1100 µg.L^{-1}	USA (US EPA 2009)
EQS sediment, class 1	60000 µg.kg$^{-1}_{dw}$		Norway (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
QC AQL sediment	80000 µg.kg$^{-1}_{dw}$	---	EU (European Commission 2005)

AA AQL sediment	80000 µg.kg$^{-1}_{dw}$ (+ BG)	IKSR (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)
EQS sediment, class 2 (PNEC)	620000 µg.kg^{-1}	Norway (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
EQS sediment, class 3 (short-term)	6000000 µg.kg^{-1}	Norway (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
EQS sediment, class 4 (acute)	60000000 µg.kg^{-1}	Norway (Klima- og forurensningsdirektoratet 2012)
Target value, suspended particulate matter	100000 µg.kg$^{-1}_{dw}$	IKSR (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)

* BG = background concentration in surface waters = ca. 0.02 – 0.5, Rhine = 0.38 (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

The quality standards for chromium, unlike the cationic metals, are not based on the dissolved or bioavailable concentrations of chromium. Rather, the quality standards are based on the speciation of chromium. The speciation of chromium in aqueous systems depends on the redox state of the system and is dominated by two forms: Cr(III) and Cr(VI). The speciation of chromium in sediments is a function of the oxidation-reduction status of the sediment related to the presence or absence of AVS (Burgess et al. 2013). Most of the chromium released into water will ultimately be deposited in the sediment, with a very small percentage present in the aqueous phase in both soluble and insoluble forms. Most of the soluble chromium is present as Cr(VI) or as soluble Cr(III) complexes.

The present datasheet is only concerned with environmental hazards. The CMR properties of several Cr(VI) compounds, that are listed on the SVHC Candidate List, are not considered regarding effects on aquatic life. Regarding effects on human health, the CMR properties are important concerns and have to be considered appropriately. Assuming that there would be greater interest in controlling chromium(VI) than chromium(III), the UKTAG (2008) has recommended focusing initially on assessing compliance with the PNEC for chromium(VI).

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

Quality-controlled data are available from the 2007 UK EQS dossier (Maycock et al. 2007) that includes those used in the 2005 EU RAR (European Commission 2005). The 2009 IKSR dossier uses the same data base (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). Substantial short-term and long-term ecotoxicological data sets are available that describe the effects of Cr(III) and Cr(VI) compounds for a wide variety of organisms (freshwater and marine fish, invertebrates, algae, plants and amphibians). Saltwater data are available for Cr(VI) compounds from studies with algae, crustaceans, fish and echinoderms. There are few reliable ecotoxicological data for saltwater organisms exposed to Cr(III).

Because the recent data on aquatic toxicity of chromium compounds (Borgmann et al. 2005, van Kolck et al. 2008, Vignati et al. 2010, Ouyang et al. 2012, Norwood et al. 2013, Dutton and Fisher 2014) are very well in the range of the data used in the EU RAR (European Commission 2005) and the UK EQS dossier (Maycock et al. 2007), it is recommended to use the previously validated data and adopt the established evaluations (European Commission 2005, Maycock et al. 2007).

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for saltwater [µg.L^{-1}]**	3.4 0.6	**Critical QS is AA-$QS_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for saltwater [µg.L^{-1}]**	3.4	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS) [1]

Protection objective	**Unit**	**Value**	**Comments**
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	3.4	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.6	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	80000	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	No data available	
Predators (secondary poisoning)	[µg.l^{-1}]	Not relevant	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	To be discussed regarding the CMR properties of several chromium compounds	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	To be discussed regarding the CMR properties of several chromium compounds	See section 8.6

[1] Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS, "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

Freshwater Cr(III)
Long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The *Daphnia magna* NOEC of 47 µg $Cr.L^{-1}$ (Chapman and et al. 1985) was used for the AA-QS derivation applying an assessment factor of 10 resulting in a PNEC of 4.7 µg $Cr(III).L^{-1}$ (Maycock et al. 2007).

Freshwater Cr(VI)
Long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The cladoceran *Ceriodaphnia dubia* reproduction NOEC of 4.7 µg $Cr.L^{-1}$ (Degraeve et al. 1992) was used for the AA-QS derivation applying an assessment factor of 10, giving a PNEC of 0.47 µg $Cr(VI).L^{-1}$ (Maycock et al. 2007). The statistical extrapolation (ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004)) based on 26 long-term NOECs (European Commission 2005, Maycock et al. 2007) and an assessment factor of 3 gives a PNEC of 3.4 µg $Cr(VI).L^{-1}$ (Maycock et al. 2007).

The **proposed AA-$QS_{freshwater, eco}$** of **3.4 µg $Cr.L^{-1}$** is based on the PNEC for Cr(VI) (Maycock et al. 2007) and thus considered protective for the total amount of the chromium species.

Marine Cr(III)
Long-term studies of marine species with Cr(III) are not available. The PNEC derived for Cr(III) in freshwater may be used as an indicative value for marine water bodies until sufficient long-term studies with marine organisms are available (Maycock et al. 2007).

Marine Cr(VI)
Long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The polychaete worm *Nereis arenaceodentata* NOEC of 6 µg $Cr(VI).L^{-1}$ (Mearns et al. 1976) was used for the AA-QS derivation applying an assessment factor of 10 resulting in a PNEC of 0.6 µg $Cr(VI).L^{-1}$ (Maycock et al. 2007).

The **proposed AA-$QS_{saltwater, eco}$** of **0.6 µg $Cr.L^{-1}$** is based on the PNEC for Cr(VI) (Maycock et al. 2007) and thus considered protective for the total amount of the chromium species.

As the acute effects values of chromium for the most sensitive species are nearly in the range of the lowest chronic effects values (i.e. very low acute to chronic effects ratios) and, since a long-term PNEC is of greater utility, a short-term standard is not recommended (UKTAG 2008). The CMR properties of Cr(VI), however, support to present a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 2.0 µg $Cr(VI).L^{-1}$, but this value is not consistent with the AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 3.4 µg $Cr(VI).L^{-1}$ due to methodical reasons. According to the TGD-EQS (European Communities 2011), the MAC-QS is set equal to the AA-QS for direct ecotoxicity if the derivation of a MAC-QS leads to a lower value than the AA-QS and a **MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 3.4 µg $Cr.L^{-1}$** is proposed. The $PNEC_{sediment}$ as derived in the EU RAR (European Commission 2005) of 31000 µg $Cr.kg^{-1}_{ww}$ gives a **preliminary $QS_{sediment}$ of 80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$** based on the equilibrium partitioning method.

Secondary poisoning is considered to be not relevant in the effect assessment of chromium (European Commission 2005, Maycock et al. 2007, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). An assessment for secondary poisoning was not performed. A $QS_{biota, secpois}$ was not derived.

Some chromium(VI) compounds meet the criteria for classification and labelling for carcinogenic, mutagenic, reproduction and/or high chronic toxicity. Their specific effects on aquatic life are not considered here. However, CMR properties cause very high concerns regarding risks to human health and have to be considered appropriately. A $QS_{biota, hh food}$ assessment was not performed within this project.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Chromium occurs naturally in average concentrations of 200 $mg.kg^{-1}$ in the earth crust (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). Generally, soil contents range between 10 and 90 $mg.kg^{-1}$ (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). The concentrations of chromium in freshwaters are usually between 1 and 10 $\mu g.L^{-1}$, although levels in lakes in Scandinavia tend to be lower than this (Maycock et al. 2007). In oceans, the chromium concentrations are typically reported to be in the range 0,1–5 $\mu g.L^{-1}$ and generally < $\mu g.L^{-1}$ (Maycock et al. 2007).
Chromium also enters the environment through emissions from metallurgy and the metal-finishing industries and from its use as a chemical intermediate.
Chromium occurs in surface waters in two (trivalent and hexavalent) oxidation states. Cr(VI) is stable under aerob conditions. Reduction to Cr(III) happens under anaerob conditions. Oxidising conditions stimulate the transformation from Cr(III) to Cr(VI). The fractions of Cr(III) and Cr(VI) of the total chromium concentration in rivers are not constant, the amount of Cr(VI) may range between 30 and 70% (Slooff et al. 1990, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

The estimated releases, expressed as chromium, are summarised in the following table taken from the EU RAR (European Commission 2005).

Process	**Compart-ment**	**Tonnes/year**	**Kg/day**	**Continental (tonnes/year)**
Production	Air water	5.6 0.4	19 1.3	6.2 0.6
Pigment production	water	1.9	6.3	5.6
Chromium (III) oxide production	water	0.94	3.1	22
Chrome tanning salt production	water	4.2	14	38
Wood preservative formulation	water	2.1	6.9	8.2
Wood preservative application	Water soil	0.054 0.054	0.18 0.18	6.2 6.2
Metal treatment formulation	Air water	1.1 0.93	3.1 3.7	14 12
Metal treatment use	water	0.11-1.3	0.73-4.4	2,342
Mordant dyeing	water	0.004	0.014	1.1

Berichtsjahr:	**2011**	**Stand der Daten 31.03.2013**		
Bundesland:	**alle**			
Haupttätigkeit:	**Haupttätigkeit**			
Schadstoff:	**Chrom und Verbindungen (als Cr)**			
Jahresfrachten	**Gesamtfracht**			
	Freisetzung in die Luft (kg/ Jahr)	**Freisetzung in das Wasser (kg/ Jahr)**	**Freisetzung in den Boden (kg/ Jahr)**	**Verbringung in das Abwasser (kg/ Jahr)**
2011	11.100	12.200	85	5.850
2010	12.000	15.900	60	3.220
2009	12.700	15.800	59,3	2.240

(Summe der berichtspflichtigen Einträge (ab 50kg/a) in Deutschland. Quelle: PRTR; http://www.thru.de/thrude/)

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Most of the chromium released into waters will ultimately be deposited in sediments, with a very small percentage present in the aqueous phase in both soluble and insoluble forms. Most of the soluble chromium is present as Cr(VI) or as soluble Cr(III) complexes. There are three principal processes that control the concentration of Cr(III) in water (Maycock et al. 2007):

- the oxidation of dissolved organic matter leading to the reduction of Cr(VI) to Cr(III);
- microbial reduction of Cr(VI), which could still occur in samples filtered to 0.4 µm, as it is accepted that a pore size of 0.2 µm is required to remove bacteria;
- the stabilisation of the reduced species by organic ligands in most natural waters.

Chromium readily sorbs to sediments, though the high water solubility of Cr(VI) limits the extent to which this occurs. The low solubility of Chromium(III) in water limits its bioavailability (Maycock et al. 2007). The adsorption of Cr(III) and Cr(VI) is complicated by redox changes that can occur. Chromium(VI) is the thermodynamically stable species under highly oxidising conditions, whereas Cr(III) predominates under reducing conditions. The adsorption of Cr(III) on suspended solids and sediment increases as pH increases, in contrast to Cr(VI), the adsorption of which decreases with increasing pH (Maycock et al. 2007).

In most soils, chromium will be present predominantly in the Cr(III) state. Chromium(III) in soil is mostly present as insoluble carbonates and oxides, and will not be mobile in soil. The fate of chromium in soil is greatly dependent upon the speciation of chromium, which is a function of redox potential and the pH of the soil (Maycock et al. 2007).

Biodegradation is not relevant for metals. Factors affecting the microbial reduction of Cr(VI) to Cr(III) include biomass concentration, initial Cr(VI) concentration, temperature, pH, carbon source, redox potential, and the presence of both oxyanions and metal cations. Although high levels of Cr(VI) are toxic to most microbes, several resistant bacteria species have been identified (Maycock et al. 2007).

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	insoluble	(Maycock et al. 2007)
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	involatile	(Maycock et al. 2007)
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	Not applicable	
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{oc})	Not applicable	
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	$K_{susp-water}$ = 75000 $L.kg^{-1}$	(IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009)
Sediment – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	$K_{sed-water}$ = 1.91 x 10^5 $L.kg^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (log K_{ow})	Not applicable	
BCF (measured)	estimated concentration of Cr(VI) in fish: $\frac{[Cr(VI)]_{fish}\ mg/kg}{[Cr(VI)]_{water}\ mg\ l^{-1}}$ = $BCF_{Cr(VI)}$ = 1 $l\ kg^{-1}$ estimated concentration of Cr(III) in fish resulting from uptake and subsequent reduction of Cr(VI): $\frac{[Cr(III)]_{fish}\ mg/kg}{[Cr(VI)]_{water}\ mg/kg}$ = $BCF_{Cr(VI)-Cr(III)}$ = 100 $l\ kg^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
	Killifish (*Fundulus heteroclitus*): Cr(III) BCF = 0.5 – 1.3	(Dutton and Fisher 2014)
	Mussel (*Mytilus edulis*): Cr(III) BCF = 208 – 417	(van Kolck et al. 2008)
BCF (calculated)	Not applicable	

Bioaccumulation: For the EU RAR (European Commission 2005), a reliable value for the BCF in fish was needed. The available data indicated that the BCF for Cr(VI) in fish is relatively low at around 1 $L.kg^{-1}$. Once in the organism, reduction of Cr(VI) to Cr(III) appears to occur, resulting in an accumulation of total chromium in the organisms to a factor of approximately 100 times the original concentration in water. Uptake of Cr(III) directly from water is likely to be very

low due to the limited water solubility and strong adsorption to sediment under most conditions found in the environment.

The uptake of chromium by other organisms appears to be higher than seen for fish, although few if any of the experiments distinguish between Cr(VI) and Cr(III) (Maycock et al. 2007). Similar to the situation for fish, it is possible that once taken up by the organism, Cr(VI) is reduced to Cr(III) in the tissues, resulting in a build-up of Cr(III) and hence an overestimate for the true BCF for Cr(VI). BCFs of up to around 9,100 $L.kg^{-1}$ for Cr(VI) and 2,800 $L.kg^{-1}$ for Cr(III) have been determined in mussels (on a dry weight basis). In algae, BCFs of around 500 $L.kg^{-1}$ for Cr(VI) and 12,000–130,000 $L.kg^{-1}$ for Cr(III) have been determined (on a cell dry weight basis). Transfer of chromium via alga→bivalve and sediment→bivalve food chains appears to be relatively low (Maycock et al. 2007).

Chromium is not expected to biomagnify in the aquatic food chain (Maycock et al. 2007).

6.2 Abiotic and biotic degradations

Abiotic and biotic degradation are not relevant parameters for environmental fate of metals.

		Master reference
Hydrolysis	Not applicable	
Photolysis	Not applicable	
Biodegradation	Not applicable	

Most of the chromium present in water will ultimately be deposited in sediments. In the aquatic phase, chromium occurs in the soluble state or adsorbed onto suspended particulate matter. Soluble Cr(VI) may persist in some bodies of water for a long time, but will eventually be reduced to Cr(III) by organic matter or other reducing agents in water. The residence times of total chromium in lake water range from 4.6 to 18 years (Maycock et al. 2007).

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

The concentrations of chromium in rivers and freshwaters are usually between 1 and 10 µg.L^{-1} (although levels in lakes in Scandinavia tend to be lower than this). In oceans, the chromium concentrations are typically reported to be in the range 0.1–5 µg.L^{-1} and generally <1 µg.L^{-1} (Maycock et al. 2007).

The following table compares the median concentrations of Cr in the FOREGS samples and in some reference datasets (FOREGS 2007):

Chromium (Cr)	Origin – Source	Number of samples	Size fraction mm	Extraction	Median mg kg^{-1}
Crust [1)]	Upper continental	n.a.	n.a.	Total	92
Subsoil	FOREGS	787	<2.0	Total (ICP-MS)	62.0
Subsoil	FOREGS	784	<2.0	Aqua regia (ICP-MS)	24.0
Topsoil	FOREGS	845	<2.0	Total (ICP-MS)	60.0
Topsoil	FOREGS	837	<2.0	Aqua regia (ICP-MS)	22.0
Soil [2)]	World	n.a.	n.a.	Total	80
Soil, C-horizon [3)]	Barents region	1357	<2	Aqua regia (ICP-MS)	18.8
Water	FOREGS	806	Filtered <0.45µm		0.38 (µg l^{-1})
Water [4)]	World	n.a.	n.a.		1 (µg l^{-1})
Stream sediment	FOREGS	852	<0.15	Total (XRF)	63.0
Stream sediment	FOREGS	845	<0.15	Aqua regia (ICP-AES)	21.0
Floodplain sediment	FOREGS	747	<2.0	Total (XRF)	59.0
Floodplain sediment	FOREGS	747	<2.0	Aqua regia (ICP-AES)	23.0
Stream sediment [5)]	Canada	26227	<0.18	Total (INAA)	80
Stream sediment [5)]	Canada	7875	<0.18	Aqua regia (ICP-AES)	49

[1)] Rudnick & Gao 2004, [2)] Koljonen 1992, [3)] Salminen et al. 2004, [4)] Ivanov 1996, [5)] Garret 2006.

7.1 Background concentrations

IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2009) indicates a wide range of ambient background concentrations throughout Europe.
Suspended matter (average, Germany): 80 mg.kg^{-1}
Unpolluted surface waters: <0.1 µg.L^{-1} – 0.5 µg.L^{-1}
European surface waters (<0.45 µm filtrate): 0.38 µg.L^{-1}
River water (Rhine, total chromium): 2.5 µg.L^{-1}
Sea water (Atlantic ocean, dissolved Cr(VI)): 0.05 – 120 µg.L^{-1}
Sea water (North Sea, Baltic Sea): 0.02 µg.L^{-1} (minimum), 0.50 µg.L^{-1} (lowest median)

7.2 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.3 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

Data collection started with the 2007 UK EQS dossier (Maycock et al. 2007) that includes those used in the 2005 EU RAR (European Commission 2005). The 2009 IKSR dossier uses the same data base (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). Substantial short-term and long-term ecotoxicological data sets are available that describe the effects of Cr(III) and Cr(VI) compounds for a wide variety of organisms (freshwater and marine fish, invertebrates, algae, plants and amphibians). Saltwater data are available for Cr(VI) compounds from studies with algae, crustaceans, fish and echinoderms. There are few reliable ecotoxicological data for saltwater organisms exposed to Cr(III).

Toxicity data taken from the EU RAR (European Commission 2005) and the UK EQS dossier (Maycock et al. 2007) were not subjected to additional quality assessment as experts had already assessed these.

Search for recent data identified additional toxicity data:

Chromic nitrate	*Pseudokirchneriella subcapitata* biomass 72 h EbC50 = 17.4 µg $Cr.L^{-1}$	(Vignati et al. 2010)
Potassium chromate	*Chlorella vulgaris* biomass, photosynthesis 96 h NOEC = 26 µg $Cr.L^{-1}$	(Ouyang et al. 2012)
Sodium chromate	*Hyalella azteca* mortality 7 d LC50 (soft water) = 3.1 µg $Cr.L^{-1}$ 7 d LC50 (tap water) = 137 µg $Cr.L^{-1}$	(Borgmann et al. 2005)
Sodium chromate	*Hyalella azteca* mortality 4 week LC50 = 38 µg $Cr.L^{-1}$	(Norwood et al. 2013)

and BCF studies:

Cr(III)	Killifish (*Fundulus heteroclitus*) BCF = 0.5 – 1.3	(Dutton and Fisher 2014)
Cr(III)	Mussel (*Mytilus edulis*) BCF = 208 – 417	(van Kolck et al. 2008)

These recent data are in the same range of the previously evaluated data (European Commission 2005, Maycock et al. 2007).

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

A large amount of good quality acute and long-term toxicity results for Cr(III) and Cr(VI) are available from species across more than three trophic levels (fish, invertebrates, algae/aquatic plants, amphibians and/or bacteria). The number of available values is significantly more than the minimum requirements for extrapolations using SSDs of at least 10 different species from at least eight taxonomic groups (European Communities 2011). In contrast to the chronic data, the acute data do not comply with the requirement for normal distribution (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009).

Based on the available acute toxicity data for Cr(III), algae are the most sensitive organisms (Maycock et al. 2007). Then, the lowest E_bC_{50} of 320 µg $Cr.L^{-1}$ was reported for *Selenastrum capricornutum* biomass gain over 96 hours (Greene et al. 1988). More recently, a *Pseudokirchneriella subcapitata* 72 h E_bC_{50} of 17.4 µg $Cr.L^{-1}$ considered low solubility and bioavailability of Cr(III)-salts (Vignati et al. 2010). For invertebrates, the lowest EC_{50} value is 1200 µg $Cr.L^{-1}$ for *Daphnia magna* and, for fish, the lowest acute LC_{50} is 3330 µg $Cr.L^{-1}$ for *Poecilia reticulate* (Maycock et al. 2007). The results of the available short-term studies with marine fish and invertebrates cover the same range as the respective studies of their freshwater relatives.
Based on the available acute toxicity data for Cr(VI), crustaceans are the most sensitive organisms (Maycock et al. 2007). The lowest EC_{50} of 20 µg $Cr.L^{-1}$ is for immobilisation of the crustacean *Moina australiensis* after 48-hour exposure (Krassoi and Julli 1994). Similar effect concentrations were evident from acute studies with other crustaceans, molluscs and annelids, resulting in geometric mean 48 h LC_{50} of 46 µg $Cr.L^{-1}$ for *Daphnia magna* mortality/immobilisation and in geometric mean 48 h EC_{50} of 87.7 µg $Cr.L^{-1}$ for *Daphnia pulex* immobilization (Maycock et al. 2007). Algae sensitivity is similar with a geometric mean 72 h EC_{50} of 104 µg $Cr.L^{-1}$ for *Selenastrum capricornutum* growth and for fish, the lowest acute LC_{50} is 113 µg $Cr.L^{-1}$ for *Lepomis machrochirus* (Maycock et al. 2007). Short-term ecotoxicological data on the effects of hexavalent chromium compounds are available for saltwater algae, crustaceans, fish and echinoderms. The lowest valid LC_{50} is 320 µg $Cr.L^{-1}$ for *Callinectes sapidus* (Bookhout et al. 1984).

Based on the available long-term toxicity data for Cr(III), crustaceans and fish are the most sensitive organisms (Maycock et al. 2007). NOEC values are 50 µg $Cr.L^{-1}$ for rainbow trout

(*Oncorhynchus mykiss*) and 47 µg $Cr.L^{-1}$ for invertebrates (*Daphnia magna*) (Chapman and et al. 1985). For marine species, only one multi-generation NOEC of >50400 µg $Cr.L^{-1}$ for the polychaete worm *Neanthes arenaceodentata* is available (Maycock et al. 2007).
Based on the available long-term toxicity data for Cr(VI), crustaceans are the most sensitive organisms (Maycock et al. 2007). The lowest values are the geometric mean NOEC of 4.7 µg $Cr.L^{-1}$ for *Ceriodaphnia dubia* reproduction and 8.4 µg $Cr.L^{-1}$ for *Ceriodaphnia dubia* survival (Degraeve et al. 1992). Algae and fish are of similar sensitivity with 10 µg $Cr.L^{-1}$ for the 72 h EC_{10} for *Selenastrum capricornutum* growth rate and for two NOEC for fish (7 months growth of eggs of *Oncorhynchus tshawytscha*, 8 months growth of *Salvelinus fontinalis*) (Maycock et al. 2007). Among marine species, invertebrates are the most sensitive organisms. The lowest valid NOEC is 6 µg $Cr.L^{-1}$ for 2-week mortality in *Nereis arenaceodentata* (Mearns et al. 1976). Studies with marine fish indicate lower sensitivity than invertebrates.

ACUTE EFFECTS of Cr(III)				**Master reference**
Algae & aquatic plants	**Freshwater**	Chromic chloride	*Selenastrum capricornutum* biomass 96 h E_bC_{50} = 320 µg $Cr.L^{-1}$	(Greene et al. 1988)
		Chromic nitrate	*Pseudokirchneriella subcapitata* biomass 72 h E_bC_{50} = 17.4 µg $Cr.L^{-1}$	(Vignati et al. 2010)
	Marine	---	No data	
Invertebrates	**Freshwater**	Chromic chloride	Crustacean, *Asellus aquaticus* (sowbug) 48 h EC_{50} = 937000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	Crustacean, *Asellus aquaticus* (sowbug) 96 h EC_{50} = 442000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	Crustacean, *Crangonyx pseudogracilis* (amphipod) 48 h EC_{50} = 388000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	Crustacean, *Crangonyx pseudogracilis* (amphipod) 96 h EC_{50} = 291000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	Crustacean, *Daphnia magna* (water flea) 24 h EC_{50} = 111000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	Crustacean, *Daphnia magna* (water flea) EC_{50} = 1200 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic nitrate	Crustacean, *Daphnia magna* (water flea) EC_{50} = 16800 – 58700 µg $Cr.L^{-1}$ (increasing with water hardness)	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	Crustacean, *Gammarus* sp. (amphipod) EC_{50} = 3200 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)

ACUTE EFFECTS of Cr(III)				Master reference
		Chromic chloride	Crustacean, *Orconectes limosus* (crayfish) EC_{50} = 6600 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	Insect, Caddis fly (unidentified) EC_{50} = 58000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	Insect, *Chironomus* sp. (midge) EC_{50} = 11000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	Insect, Damselfly (unidentified) EC_{50} = 43100 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	Insect, *Ephemarella subvaris* (mayfly) EC_{50} = 2000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	Insect, *Hydropsyche bettoni* (caddis fly) EC_{50} = 64000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	Mollusc, *Amnicola* sp. (snail; embryo) EC_{50} = 12400 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	Mollusc, *Amnicola* sp. (snail; adult) EC_{50} = 12400 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	Annelid, *Neis* sp. (worm) EC_{50} = 9300 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
	Marine	Chromic chloride	*Crassostrea virginica* (eastern oyster) EC_{50} = 10300 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	*Ophtyotrocha diadema* (polychaete worm) 48 h EC_{50} = 100000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
	Sediment	---	No data	
Fish	**Freshwater**	---	*Anguilla rosttrata* (American eel) LC_{50} = 13900 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Dichromium trioxide	*Brachydanio rerio* (zebra fish) 96h NOEC >1 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005,

ACUTE EFFECTS of Cr(III)				Master reference
				Maycock et al. 2007)
		Chromium hydroxide sulphate	Brachydanio rerio (zebra fish) 96h NOEC >3130000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromium potassium sulphate	*Carassius auratus* (goldfish) 96h LC_{50} = 4100 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	*Fundulus diaphanus* (banded killifish) LC_{50} = 16900 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	*Cyrprinus carpio* (common carp) LC_{50} = 14300 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	*Lepomis gibbosus* (pumpkinseed) LC_{50} = 17000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromium potassium sulphate	*Lepomis macrochirus* (bluegill) 96 h LC_{50} = 7460 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Dichromium trioxide	*Leuciscus idus* (ide) 48 h NOEC >684000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromium hydroxide sulphate	*Leuciscus idus* (ide) 96 h -LC_{50} = 157000 µg $Cr.L^{-1}$ (effects may have been due to pH changes)	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	*Marone americana* (white perch) LC_{50} = 14400 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		---	*Marone saxatillis* (striped bass) LC_{50} = 17700 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic nitrate	*Oncorhynchus mykiss* (rainbow trout) LC_{50} = 24100 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	Oncorhynchus mykiss (rainbow trout) LC_{50} = 11200 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic nitrate	*Oncorhynchus mykiss* (rainbow trout) LC_{50} = 4400 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005,

ACUTE EFFECTS of Cr(III)				Master reference
				Maycock et al. 2007)
		Chromium potassium sulphate	*Pimephales promelas* (fathead minnow) 96h-LC_{50} = 5070 – 67400 µg $Cr.L^{-1}$ (increasing with water hardness)	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromium potassium sulphate	*Pimephales promelas* (fathead minnow) LC_{50} = 27000 – 29000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromium potassium sulphate	*Poecillia reticulata* (guppy) 96 h LC_{50} = 3330 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
	Marine	Chromic chloride	*Fundulus heterociltus* (mummichog) LC_{50} = 31500 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	*Cynoglossus joyneri* (red tongue sole) larvae mortality 72 h LC_{50} = 900 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

ACUTE EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
Algae & aquatic plants	**Fresh-water**	Potassium dichromate	*Anacystis aeruginosa* growth 96 h EC50 = 389 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Chlorella vulgaris* abundance 72 h EC50 = 120 µg $Cr.L^{-1}$ 96 h EC50 = 160 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Drepanomonas revoluta* mortality 24 h LC50 = 46 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Euglena gracilis* cellular proliferation 96 h IC50 = 166 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Nitzschia linearis* biomass 5 d EbC50 = 208 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Selenastrum capricornutum* population change 72 h EC50 = 65.7 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Selenastrum capricornutum* population growth 72 h EC50 = 74.3 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Selenastrum capricornutum* growth rate 72 h ErC50 = 233 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Selenastrum capricornutum* growth 72 h EC50 = **104** µg $Cr.L^{-1}$ **(geometric mean)**	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Selenastrum capricornutum* population growth 96 h EC50 = 170 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

ACUTE EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
		Potassium dichromate	*Selenastrum capricornutum* biomass 96 h EbC50 = 217 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	*Selenastrum capricornutum* carbon uptake 4 h NOEC = 20 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Selenastrum subspicatus* biomass 72 h EbC50 = 130 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Spirulina platensis* photosynthesis 6 h 10 µg $Cr.L^{-1}$ (endpoint not specified)	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Macrophyte, *Hydrilla verticillata* peroxidase activity 5 d NOEC = 1 µg $Cr.L^{-1}$ 5 d LOEC = 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Macrophyte, *Lemna minor* growth 7–10 d EC50 = 80 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Macrophyte, *Nelumbo lutea* growth 96 h LOEC? = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
	Marine	Potassium dichromate	*Cryptophycophyta* population growth 72 h EC50 = 230 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	*Gymnodinium splendens* population decrease >65% (endpoint not specified) 48 h 20–500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Nitzschia* sp. population growth 72 h EC50 = 260 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Skeletonema costatum* photosynthesis 20 h EC10 = 46 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	*Thalassiosira pseudonana* population growth 48 h EC50 = 350 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
Invertebrates	**Fresh-water**	---	Mollusc, *Anodonta imbecillis* mortality 96 h LC50 39 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Nematode, *Caenorhabditis elegans* mortality 96 h LC50 = 60 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* immobilisation 24 h EC50 = 53 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Crustacean, *Ceriodaphnia reticula* immobilisation 48 h EC50 = 195 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Ceriodaphnia* sp. immobilisation 48 h EC50 = 30 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 24 h EC50 = 3 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 48 h EC50 = 35 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 48 h EC50 = 112 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

ACUTE EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* mortality 48 h LC50 = 105 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* mortality 48 h LC50 = 11 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* mortality/ immobilisation 48 h LC50 = **46** µg $Cr.L^{-1}$ **(geometric mean)**	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Daphnia magna* mortality 96 h LC50 = 50 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 96 h EC50 = 7 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia pulex* immobilisation 48 h EC50 = 63 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Crustacean, *Daphnia pulex* immobilisation 48 h EC50 = 122 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Crustacean, *Daphnia pulex* immobilisation 48 h EC50 = **87.7** µg $Cr.L^{-1}$ **(geometric mean)**	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Gammarus fasciatus* mortality 96 h LC50 = 110 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Gammarus pseudolimnaeus* mortality 96 h LC50 = 67 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	Crustacean, *Gammarus pulex* mortality 96 h LC50 = 70 – 110 µg $Cr.L^{-1}$ (increasing with water hardness)	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Mesocyclops pehpeiensis* mortality 48 h LC50 = 510 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Moina australiensis* immobilisation 48 h EC50 = 20 µg $Cr.L^{-1}$	(Krassoi and Julli 1994)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Streptocephalus proboscideus* mortality 24 h LC50 = 61 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
	Marine	Potassium dichromate	Crustacean, *Ampelisca araucana* mortality 48 h LC50 = 56900 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Artemia franciscana* mortality 24 h NOEC = 1000 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Callinectes sapidus* mortality 96 h LC50 = 320 µg $Cr.L^{-1}$	(Bookhout et al. 1984)
		Potassium dichromate	Echinoderm, *Paracentrotus lividus* embryo development 48 h NOEC = 1.7 (0.78–3.85) µg $Cr.L^{-1}$ geometric mean (*n* = 11)	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Penaeus chinensis* mortality 96 h LC50 = 3.4 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	Crustacean, *Penaeus indicus* mortality 48 h LC50 = 1010 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

ACUTE EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
		Potassium dichromate	Crustacean, *Portunus pelagicus* moult inhibition Z1–Z2 72 h MATC = 320 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Annelid, *Tubifex tubifex* mortality 48 h LC50 = 63 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
	Sediment	---	No data	
Fish	**Fresh-water**	Chromium trioxide	*Carassius auratus* (goldfish) mortality embryo-larval 7 d LC50 = 660 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Lepomis macrochirus* (bluegill) mortality 96 h LC50 = 113 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Lepomis macrochirus* (bluegill) mortality 96 h LC50 = 135 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Chromium trioxide	*Micropterus salmoides* (largemouth bass) mortality embryo-larval 8 d LC50 = 1170 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Odonthestes bonariensis* (silverside) mortality 96 h LC50 = 1460 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Oncorhynchus mykiss* (rainbow trout) mortality 72 h LC50 = 220 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Oncorhynchus mykiss* (rainbow trout) avoidance yearling 30 min LOEC = 28 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Oncorhynchus mykiss* (rainbow trout) reduction in fertilisation 40 min 5 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Pimephales promelas* (fathead minnow) growth larvae 7 d NOEC = 2940 – 3190 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	*Pimephales promelas* (fathead minnow) growth 7 d NOEC = 3000 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Pimephales promelas* (fathead minnow) growth larvae 7 d NOEC = 1500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
	Marine	---	No data	
Other taxonomic groups	**Amphibian**	---	*Bufo melanostictus* (common indian toad) mortality tadpole 96 h LC50 = 2520 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

LONG-TERM EFFECTS of Cr(III)				Master reference
Algae & aquatic plants	**Fresh-water**	Chromium potassium Sulphate	*Chlorella pyrenoidosa* biomass 5 d NOEC > 2000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromium potassium sulphate	*Chlorella pyrenoidosa* cell no. 5 d NOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromium hydroxide sulphate	*Scenedesmus subspicatus* Oxygen production inhibition 24 h NOEC >313 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
	Marine	---	No data	
Invertebrates	**Fresh-water**	Chromic nitrate	Crustacean, *Daphnia magna* lifecycle NOEC = 47 – 129 µg $Cr.L^{-1}$ LOEC = 93 – 291 µg $Cr.L^{-1}$ MATC = 66 – 193 µg $Cr.L^{-1}$ (increasing with water hardness)	(Chapman and et al. 1985)
		Chromic chloride	Crustacean, *Daphnia magna* reproduction 21 d NOEC = 3400 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
	Marine	Chromic chloride	Neanthes arenaceodentata (ragworm) mulitgen. NOEC >50400 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
	Sediment	---	No data	
Fish	**Fresh-water**	Chromium hydroxide sulphate	*Brachydanio rerio* early life stage 30 d NOEC >313000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic nitrate	*Oncorhynchus mykiss* early life stage NOEC = 50 µg $Cr.L^{-1}$ LOEC = 157 µg $Cr.L^{-1}$ MATC = 89 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromium potassium sulphate	*Pimephales promelas* life-cycle NOEC = 750 µg $Cr.L^{-1}$ LOEC = 1400 µg $Cr.L^{-1}$ MATC = 1030 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
	Marine	---	No data	
Other taxonomic groups		Chromium hydroxide sulphate	*Activated sludge* inhibition of oxygen consumption 3 h NOEC >3131000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromic chloride	*Azobacter vinelandii* (soil bacterium) growth inhibition 4 d LOEC/NOEC ~ 260 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)

LONG-TERM EFFECTS of Cr(III)				Master reference
		Chromic chloride	*Fusarium oxysporum* (soil fungus) growth inhibition 27 h NOEC >6500 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Dichromium trioxide	*Pseudomonas fluorescens* 24 h NOEC >6840000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)
		Chromium hydroxide sulphate	*Pseudomonas fluorescens* 24 h NOEC >313000 µg $Cr.L^{-1}$	(European Commission 2005, Maycock et al. 2007)

LONG-TERM EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
Algae & aquatic plants	**Fresh-water**	Sodium chromate	*Chlorella pyrenoidosa* biomass 96 h NOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium chromate	*Chlorella vulgaris* biomass, photosynthesis 96 h NOEC = 26 µg $Cr.L^{-1}$	(Ouyang et al. 2012)
		Sodium chromate	*Chlorella* sp. (wild) biomass 96 h NOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Chlorella* sp. Nitrogen content 44 h NOEC = 35 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium chromate	*Glaucocystis nostochinearum* Carotenoids/ Protein content/nitrase reduction 7 d NOEC = 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Microcystis aeruginosa* growth rate 96 h NOEC = 350 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Microcystis aeruginosa* biomass 8 d NOEC = 2 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Microcystis aeruginosa* chlorophyll 7 d EC50 = 211 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Scenedesmus pannonicus* biomass 96 h NOEC = 110 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Scenedesmus subspicatus* biomass 72 h EC10 = 32 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Selenastrum capricornutum* growth rate 72 h EC10 = 110 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Selenastrum capricornutum* growth rate 72 h EC10 = 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Selenastrum capricornutum* biomass 72 h NOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	Macrophyte, *Hydrilla verticillata* biomass 21 d 50 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Macrophyte, *Lemna minor* growth 7 d NOEC = 110 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Macrophyte, *Lemna minor* growth 14 d LOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Macrophyte, *Lemna gibba* growth biomass 8 d NOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

LONG-TERM EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
		Potassium dichromate	Macrophyte, *Lemna gibba* growth 14 d NOEC 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Macrophyte, *Spirodela polyrhiza* growth 8 d NOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Macrophyte, *Spirodela punctata* growth 8 d NOEC = 500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
	Marine	Potassium chromate	*Champia parvula* reproduction 48 h NOEC = 0.1 – 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	*Glenodinium halli* population decrease 8–14 d 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Gracilaria tenuistipitata* population growth 96 h NOEC = 40 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Gracilaria tenuistipitata* population growth 96 h NOEC = 260 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Skeletonema costatum* biomass 96 h MATC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Thalassiosira pseudonana* growth inhibition 15 d NOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	*Thalassiosira pseudonana* population growth 48 h LOEC = 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
Invertebrates	**Fresh-water**	Potassium dichromate	Crustacean, *Asellus aquaticus* mortality 10 d LC50 = 510 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* reproduction 7 d NOEC = 4.7 µg $Cr.L^{-1}$ (geometric mean of 18 ring tests)	(Degraeve et al. 1992)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* survival 7 d NOEC = 8.4 µg $Cr.L^{-1}$ (geometric mean of 18 ring tests)	(Degraeve et al. 1992)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* reproduction 7 d IC50 = 13 $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia carinata* reproduction 14 d NOEC = 50 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* mortality/ reproduction 21 d NOEC = 18 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* mortality/ reproduction 21 d NOEC = 35 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* growth 21 d NOEC = 60 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* reproduction 14 d NOEC = 25 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* reproduction/ growth 21 d NOEC = 12.5 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* survival/ growth/ reproduction 63 d NOEC = 3.5 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

LONG-TERM EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
		---	Crustacean, *Daphnia magna* survival 14 d NOEC = 15 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Daphnia magna* survival/ reproduction 28 d NOEC <10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Crustacean, *Daphnia magna* reproduction 14 d MATC = 2.5 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	Crustacean, *Daphnia magna* mortality 21 d LC100 = 5 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	Crustacean, *Daphnia magna* mortality 7 d LC50 = 11.3 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Moina macrocopa* mortality 9.43 d LT50 = 20 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Gammarus fossarum* mortality 10 d LC50 = 190 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Mesocyclops pehpeiensis* larval development 9 d EC50 = 268 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Niphargus rhenorhodanensis* mortality 10 d LC50 = 230 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	*Hyalella azteca* mortality 7 d LC50 (soft water) = 3.1 µg $Cr.L^{-1}$ 7 d LC50 (tap water) = 137 µg $Cr.L^{-1}$	(Borgmann et al. 2005)
		Sodium chromate	*Hyalella azteca* mortality 4 week LC50 = 38 µg $Cr.L^{-1}$	(Norwood et al. 2013)
		Potassium dichromate	Insect, *Culex pipiens* survival/ growth 1st instar 25 d NOEC = 1100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Insect, *Heptagenia sulphurea* mortality 10 d LC50 = 220 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Coelenterates, *Hydra littoralis* reproduction 11 d threshold = 35 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Coelenterates, *Hydra oligactis* growth rate 21 d NOEC = 1100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Mollusc, *Lymnaea stagnalis* reproduction 40 d NOEC = 110 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
	Marine	Chromium trioxide	Annelid, *Capitella capitata* mortality adult 28 d LC50 = 280 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Chromium trioxide	Annelid, *Ctenodrilus serratus* reproduction 21 d LOEC = 50 µg $Cr.L^{-1}$ (~25% reduction)	(Maycock et al. 2007)
		Potassium chromate	Annelid, *Dinophilus gyrociliatus* reproduction 7 d NOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Chromium trioxide	Annelid, *Neanthes arenaceodentata* mortality adult 28 d LC50 = 550 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Annelid, *Nereis arenaceodentata* reproduction 123 d ET50 = 50 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Annelid, *Nereis arenaceodentata* mortality 59 d LC50 = 200 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

LONG-TERM EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
		Potassium dichromate	Annelid, *Nereis arenaceodentata* reproduction F1 gen. 2 generation lifecycle NOEC = 17 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Annelid, *Nereis arenaceodentata* reproduction reduction in no. of progeny 2nd generation 2 generation lifecycle NOEC = 12.5 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Chromium trioxide	Annelid, *Nereis arenaceodentata* mortality 14 d NOEC = 6 µg $Cr.L^{-1}$	(Mearns et al. 1976)
		Potassium dichromate	Annelid, *Nereis arenaceodentata* reproduction 350 d LOEC <12 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Annelid, *Nereis diversicolor* mortality 16 d LC50 = 700 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Acartia tonsa* development 5 d NOEC = 1000 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Allorchestes compressa* mortality 28 d LOEC = 250 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Americamysis bahia* reproduction 7 d NOEC = 320 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Americamysis bahia* growth 7 d NOEC = 600 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Callinectes sapidus* development 40 d EC50 = 930 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Cancer anthonyi* mortality/hatching success 7 d LOEC = 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Mysidopsis bahia* reproduction brood size 38 d NOEC = 88 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Neomysis integer* mortality 14 d NOEC = 156 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Palaemon elegans* mortality 38 d NOEC 1560 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Palaemonetes pugio* histopathological changes 28 d LOEC = 500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Palaemonetes varians* survival and larval development 30 d LOEC = 312 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Crustacean, *Portunus pelagicus* growth 6 weeks MATC = 300 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Praunus flexuosus* mortality 23 d NOEC = 1000 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Crustacean, *Rhithropanopeus harrisii* survival to 1st crab stage 19 d NOEC = 360 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Crustacean, *Rhithropanopeus harrisii* survival hatch – 1st crab 19 d NOEC = 360 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

LONG-TERM EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
Fish		Potassium dichromate	Crustacean, *Tisbe battagliai* reproduction 8 d NOEC = 320 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		---	Mollusc, *Crassostrea gigas* growth inhibition 14 d 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	Mollusc, *Mytilus edulis g*rowth 12 weeks NOEC (unbounded) = 4 – 6 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	Mollusc, *Monodonta turbinate* mortality 16.8 d LT50 = 500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium chromate	Nematode, *Monhystera disjuncta* reproduction 96 h LOEC = 750 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
	Sediment	---	No data	
	Fresh-water	Sodium dichromate	*Catostomus commersoni* growth eggs/fry 60 d NOEC = 290 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Cyprinus carpio* mortality adult 42 d LC100 = 1000 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Esox lucius* mortality eggs/fry 20 d NOEC = 538 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Ictalurus punctatus* growth eggs/fry 30 d NOEC = 150 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Ictalurus punctatus* mortality 30 d LC50 = 1500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Nuria danrica* mortality adult 20 d LC50 = 304 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Oncorhynchus mykiss* growth eggs/fry 60 d NOEC = 51 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Oncorhynchus mykiss* growth alevin juvenile 8 months NOEC = 100 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Oncorhynchus mykiss* growth fry 110 d NOEC = 13 µg $Cr.L^{-1}$ 110 d LOEC = 20 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Oncorhynchus mykiss* mortality eyed eggs 244 d NOEC = 20 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Chromium trioxide	*Oncorhynchus mykiss* mortality embryo-larval 28 d LC50 = 180 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Oncorhynchus mykiss* biochemical alterations in liver – adults 180 d 200 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Oncorhynchus tshawytscha* growth egg 7 months NOEC = 10 µg $Cr.L^{-1}$ 7 months LOEC = 16 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Oryzias latipes* mortality embryo/larvae 40 d NOEC = 3500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Pimephales promelas* growth larvae 30 d NOEC = 50 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Pimephales promelas* growth larvae 7 d NOEC = 1100 µg $Cr.L^{-1}$ (median of results of ring test)	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Pimephales promelas* growth larvae 28 d LOEC = 1860 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

LONG-TERM EFFECTS of Cr(VI)				Master reference
		Potassium dichromate	*Pimephales promelas* survival 4-week juvenile 412 d NOEC = 1000 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Pimephales promelas* mortality/reproduction 32 d MATC = 2270 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Pimephales promelas* mortality juvenile 30 d LC50 = 4360 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Pimephales promelas* mortality 3–14 days 30 d LC50 = 900 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Poecilia reticulata* mortality 3–4 weeks 28 d NOEC = 3500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Salmo salar* mortality eyed egg swim-up fry 113 d MATC = 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Salmo trutta* reduction body weight 266 d 1010 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Salvelinus fontinalis* (brook trout) growth 8 months NOEC = 10 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Sodium dichromate	*Salvelinus namaycush* growth eggs/fry 60 d NOEC = 105 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Wallago attu* mortality 35 d NOEC = 500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
	Marine	Potassium dichromate	*Citharichthys stigmaeus* mortality 21 d LC50 = 5000 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Cyprinodon variegatus* growth larvae <24 h 7 d NOEC = 3200 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Cyprinodon variegatus* growth larvae <24 h 7 d NOEC = 2500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Dicentrarchus labrax* biochemical changes 15 d 2840 – 14000 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Oncorhynchus kisutch* mortality 11 d NOEC = 17800 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
		Potassium dichromate	*Pleuronectes platessa* histopathological changes spleen macrophage 27 d 500 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)
Other taxonomic groups	**Amphibian**	Potassium dichromate	*Xenopus laevis* mortality tadpole <2 days 100 d NOEC = 350 µg $Cr.L^{-1}$	(Maycock et al. 2007)

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

The acute data are not normally distributed (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). Hence, the short-term freshwater PNEC was estimated using assessment factors while the long-term PNEC was derived using the SSD Model.
Since the short-term standard is stricter than the long-term standard and a long-term PNEC is of greater utility, a short-term standard is not recommended (UKTAG 2008). The CMR properties of Cr(VI), however, support to present a MAC-QS$_{freshwater, eco}$, but this value is not consistent with the AA-QS$_{freshwater, eco}$. If the derivation of a MAC-QS leads to a lower value than the chronic QS, the TGD-EQS (European Communities 2011) recommends to set the MAC-EQS equal to the AA-EQS for direct toxicity.

Freshwater environment

Cr(III): According to the UK EQS dossier (Maycock et al. 2007), the lowest reliable acute value is an EC_{50} of 320 µg Cr(III).L^{-1} for *Selenastrum capricornutum* biomass gain over 96 h (Greene et al. 1988). As data for a number of taxa are available, an assessment factor of 10 (instead of 100) was applied, giving a **PNEC of 32 µg Cr(III).L^{-1}** (Maycock et al. 2007). More recently, a *Pseudokirchneriella subcapitata* 72 h E_bC_{50} of 17.4 µg Cr.L^{-1} considered low solubility and bioavailability of Cr(III)-salts (Vignati et al. 2010). Application of an assessment factor of 10 gives a **PNEC of 1.7 µg Cr(III).L^{-1}**, very close to the value of 2 µg.L^{-1} derived for Cr(VI) by Maycock et al. (2007).

Cr(VI): According to the UK EQS dossier (Maycock et al. 2007), the lowest reliable acute value is an EC_{50} of 20 µg Cr(VI).L^{-1} for immobilisation of the crustacean Moina australiensis (Krassoi and Julli 1994). As the acute effects values of the most sensitive species are nearly in the range of the lowest chronic effects values (i.e. very low acute to chronic effects ratios) and a broad range of taxonomic groups is covered by the acute data base, the assessment factor was reduced to 10 (instead of 100), giving a **PNEC of 2 µg Cr(VI).L^{-1}** (Maycock et al. 2007).

Marine environment

Cr(III): Short-term studies of saltwater species with Cr(III) are available for only one marine fish, one mollusc and one annelid species and, therefore, are considered too few for the calculation of a reliable PNEC. The results of the available short-term studies with marine fish and invertebrates appear to cover the same range as the respective studies of their freshwater relatives. Therefore, the PNEC derived for Cr(III) in freshwater may be used as an indicative value for marine water bodies until sufficient long-term studies with marine organisms are available (Maycock et al. 2007).

Cr(VI): Short-term ecotoxicological data on the effects of hexavalent chromium compounds are available for saltwater algae, crustaceans, fish and echinoderms (Maycock et al. 2007). The lowest quality assessed toxicity value that meets the minimum requirements used in the EU RAR (European Commission 2005) is the 96-hour LC_{50} of 320 µg Cr(VI).L^{-1} reported for the crab *Callinectes sapidus* (Bookhout et al. 1984). As good quality toxicity data for algae, crustacean and echinoderms are available, the assessment factor was reduced to 10 (instead of 100), giving a **PNEC of 32 µg Cr(VI).L^{-1}** (Maycock et al. 2007). Due to some uncertainties in the derivation, the short-term standard is not recommended by IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2009).

8.3 Derivation of the AA-QS$_{WATER}$

Because the recent data on aquatic toxicity of chromium compounds (Borgmann et al. 2005, van Kolck et al. 2008, Vignati et al. 2010, Ouyang et al. 2012, Norwood et al. 2013, Dutton and

Fisher 2014) are in the same range of the data used in the 2005 EU RAR (European Commission 2005) and the 2007 UK EQS dossier (Maycock et al. 2007), it is recommended to use the previously validated data and adopt the established evaluations (European Commission 2005, Maycock et al. 2007).

Freshwater environment

Cr(III): According to the EU RAR (European Commission 2005), the lowest reliable value is a NOEC of 47 µg $Cr.L^{-1}$ for invertebrates (*Daphnia magna*) (Chapman and et al. 1985). As long-term toxicity data for representatives of at least three different taxonomic groups are available, the appropriate assessment factor is 10, giving a **PNEC of 4.7 µg Cr(III).L^{-1}** (Maycock et al. 2007).
There are insufficient data available to carry out an SSD calculation for Cr(III).

Cr(VI): According to the EU RAR (European Commission 2005), the lowest reliable value is a NOEC of 4.7 µg $Cr.L^{-1}$ for reproduction of the cladoceran *Ceriodaphnia dubia* (Degraeve et al. 1992). Because a large amount of good quality long-term effect data is available on a wide range of aquatic organisms including algae, insects, molluscs and fish, an assessment factor of 10 was used, giving a **PNEC of 0.47 µg Cr(VI).L^{-1}** (Maycock et al. 2007).

Twenty-six long-term NOECs (or geometric mean NOECs) were selected in the EU RAR (European Commission 2005) as input data for the derivation of a $PNEC_{freshwater}$ by means of statistical extrapolation. The following Table lists the data used for establishing an SSD on the basis of long-term NOECs of freshwater species as given in the UK EQS dossier (Maycock et al. 2007).

	Species	**NOEC** (µg Cr(VI).L^{-1})	**Notes**
Cyanobacteria	*Microcystis aeruginosa*	350	
Algae	*Chlorella pyrenoidosa*	100	
	Chlorella sp. (wild)	100	
	Scenedesmus pannonicus	110	
	Selenastrum capricornutum	33	Geometric mean of EC10 (g)
Macrophytes	*Lemna gibba*	100	
	Lemna minor	110	
	Spirodela polyrhiza	100	
	Spirodela punctata	500	
Crustaceans	*Ceriodaphnia dubia*	4.7	Reproduction value
	Daphnia carinata	50	
	Daphnia magna	19	Geom. mean of reproduction values
Coelenterates	*Hydra littoralis*	35	
	Hydra oligactis	1100	
Insect	*Culex pipiens*	1100	Survival/growth NOEC
Mollusc	*Lymnaea stagnalis*	110	Reproduction value
Fish	*Catastomus commersoni*	290	Longer growth value
	Esox lucius	538	
	Ictalurus punctatus	150	30-day growth NOEC
	Oncorhynchus mykiss	70	Geom. mean of growth NOECs
	Oryzias latipes	3500	Survival NOEC
	Pimephales promelas	680	Geom. mean of growth NOECs
	Poecilia reticulata	3500	Growth/mortality NOEC
	Salvelinus fontinalis	10	Growth NOEC
	Salvelinus namaycush	105	Growth NOEC

Amphibian	*Xenopus laevis*	350	Mortality NOEC

Based on the 26 NOECs, the program ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004) was used to calculate the median (i.e. 50 per cent confidence) 5th percentile cut-off value of 10.3 µg Cr(VI).L^{-1} with a lower 95 per cent confidence interval (CI) of 3.8 µg Cr.L^{-1} and an upper 95 per cent CI of 21 µg Cr.L^{-1} (Maycock et al. 2007). The 5th percentile cut-off value is the same as calculated in the EU RAR (European Commission 2005) for an assumed log-normal distribution. According to the TGD (European Communities 2011), an assessment factor of 3 was applied to derive the PNEC from the 5th percentile of the SSD, giving a **PNEC of 3.4 µg Cr(VI).L^{-1}** (Maycock et al. 2007).

Marine environment

Cr(III): Long-term studies of marine species with Cr(III) are not available. The results of the available short-term studies with marine fish and invertebrates appear to cover the same range as the respective studies of their freshwater relatives. Therefore, the PNEC derived for Cr(III) in freshwater may be used as an indicative value for marine water bodies until sufficient long-term studies with marine organisms are available (Maycock et al. 2007).

Cr(VI): A PNEC referring to the pelagic community in saltwater was not derived in the EU RAR on chromates (European Commission 2005). According to the UK EQS dossier (Maycock et al. 2007), the lowest reliable value is a NOEC of 6 µg Cr(VI).L^{-1} for the 2-week mortality of the polychaete worm *Nereis arenaceodentata* (Mearns et al. 1976). As long-term toxicity data for fish, crustaceans and algae are available, the appropriate assessment factor is 10, giving a **PNEC of 0.6 µg Cr(VI).L^{-1}** (Maycock et al. 2007).
There are insufficient marine data available to carry out SSD calculations for Cr(VI).

8.4 Derivation of the AA-$QS_{SEDIMENT}$

Freshwater and marine environment

According to the UK EQS dossier (Maycock et al. 2007), there are insufficient data available to derive a PNEC from studies on sediment-dwelling organisms. Until a better data basis is available, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2009) recommended to adopt the $PNEC_{sediment}$ as derived in the EU RAR (European Commission 2005) of 31000 µg $Cr.kg^{-1}_{ww}$ (~80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$) for suspended particulate matter and sediments, if needed in addition to a background level. Assuming an average partition coefficient of 75000 $L.kg^{-1}$, the suspended matter concentration of 80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$ corresponds to a dissolved concentration of ~1 µg Cr.L^{-1} (IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). These considerations give a **preliminary AA-$QS_{sediment}$ of 80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$.**

Because chromium accumulates in suspended matter and sediments, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2009) recommends to monitor compliance with the preliminary AA-$QS_{sediment}$ and to assess if the QS for the water phases are suffice
ent to maintain chromium levels in suspended matter and sediments below 80000 µg $Cr.kg^{-1}_{dw}$.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	HC5 of 10.3 µg Cr(VI).L^{-1} (European Commission 2005, Maycock et al. 2007)	3	3.4 µg Cr.L^{-1}
$MAC_{marine\ waters, eco}$	---	---	No proposal
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	HC5 of 10.3 µg Cr(VI).L^{-1} (European Commission 2005, Maycock et al. 2007)	3	3.4 µg Cr.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{marine\ waters, eco}$	*Nereis arenaceodentata* 2 w mortality NOEC = 6 µg Cr(VI).L^{-1} (Mearns et al. 1976)	10	0.6 µg Cr.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, sed.}$	*Daphnia magna* NOEC = 47 µg Cr(III).L^{-1} (Chapman and et al. 1985)	10, EP (European Commission 2005)	80000 µg Cr.kg^{-1}_{dw}
$AA\text{-}QS_{marine\ waters, sed.}$	---	---	No data available

8.5 Secondary poisoning

Bioaccumulation and biomagnification (i.e. accumulation and transfer through the food chain, possibly causing secondary poisoning) of chromium in animals is considered to be not relevant in the effect assessment of chromium (European Commission 2005, Maycock et al. 2007, IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 2009). An assessment for secondary poisoning was not performed. A $QS_{secpois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$QS_{secpois}$	---	---	Not relevant

8.6 Human health

The CMR properties of several chromium compounds, that are listed on the SVHC Candidate List, are not considered regarding effects on aquatic life. Regarding effects on human health, the CMR properties are important concerns and have to be considered appropriately.

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	To be discussed regarding the CMR properties of several chromium compounds	---
CMR	See Section 3	

A QS_{hh} assessment was not undertaken within this project.

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$
Human health	---	---	To be discussed regarding the CMR properties of several chromium compounds

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	50 µg.L^{-1}	(WHO 1996)
	50 µg.L^{-1}	(European Commission 1998)

8.7 Mode of action

Trivalent chromium is an essential trace element for humans and animals. Hexavalent chromium compounds can cause allergic and asthmatic reactions and are considered carcinogenic.

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

Chromium(VI) is generally considered much more toxic as compared to Cr(III). This is true regarding the CMR properties of chromium(VI) compounds that are listed on the SVHC Candidate List. Regarding effects on human health, the CMR properties are important concerns and have to be considered appropriately. The relevance of CMR properties regarding effects on aquatic life are assumed to be negligible and the difference in toxic potency between Cr(III) and Cr(VI) levels out. Indeed, the difference between the long-term PNEC values of 4.7 µg Cr(III).L^{-1} and 3.4 µg Cr(VI).L^{-1} (Maycock et al. 2007) is rather small and supports the idea of one AA-$QS_{freshwater}$ for total chromium. Recent results by Vignati et al. (2010) support even higher toxicity of Cr(III).

Before PNECs for chromium can be adopted as EQSs, it will be necessary to address the issue of harmonising the AA-$QS_{freshwater}$ with tentative QS_{hh} via consumption of fishery products and drinking water with due consideration of the CMR properties of chromium(VI) compounds.

The EU RAR on chromates (European Commission 2005) adopted a total risk approach since almost all hexavalent chromium in the environment is of anthropogenic origin. The natural background levels of Cr(VI) are, therefore, insignificant and negligible.

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Behra, R., G. P. Genoni, and L. Sigg. 1994. Festlegung von Qualitätszielen für Metalle in Fließgewässern. EAWAG news **36 D**.

Bookhout, C. G., R. J. Monroe, R. B. Forward, and J. D. Costlow. 1984. Effects of soluble fractions of drilling fluids on development of crabs, Rhithropanopeus harrisii and Callinectes sapidus. Water Air Soil Pollut. **21**:183-197.

Borgmann, U., Y. Couillard, P. Doyle, and G. Dixon. 2005. Toxicity of sixty-three metals and metalloids to Hyalella azteca at two levels of water hardness. Environ.Toxicol.Chem. **24**:641-652.

Burgess, R. M., W. J. Berry, D. R. Mount, and D. M. DiToro. 2013. Mechanistic sediment quality guidelines based on contaminant bioavailability: Equilibrium partitioning benchmarks. Environ.Toxicol.Chem. **32**:102-114.

CCME-Canadian Council of Ministers of the Environment. 1999. Canadian water quality guidelines. Winnipeg.

Chapman, G. A., and et al. 1985. Effects of water hardness on the toxicity of metals to Daphnia magna.

Degraeve, G. M., J. D. Cooney, B. H. Marsh, T. L. Pollock, and N. G. Reichenbach. 1992. Variability in the performance of the 7-d Ceriodaphnia dubia survival and reproduction test: An intra- and interlaboratory study. Environ.Toxicol.Chem. **11**:851-866.

Dutton, J., and N. S. Fisher. 2014. Modeling metal bioaccumulation and tissue distribution in killifish (Fundulus heteroclitus) in three contaminated estuaries. Environ.Toxicol.Chem. **33**:89-101.

European Commission. 1998. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption (Drinking Water Directive).

European Commission. 2005. European Union Risk Assessment Report Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate.

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.

European Union. 2011. Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

FOREGS. 2007. Geochemical Atlas of Europe: Cr – Chromium.

Greene, J. C., W. E. Miller, M. Debacon, M. A. Long, and C. L. Bartels. 1988. Use of Selenastrum capricornutum to assess the toxicity potential of surface and ground water contamination caused by chromium waste. Environ. Toxicol. Chem. **7**:35–39.

IKSR - Internationale Kommission zum Schutz des Rheins. 2009. Ableitung von Umweltqualitätsnormen für die Rhein-relevanten Stoffe.

Klima- og forurensningsdirektoratet. 2012. Bakgrunnsdokument for utarbeidelse av miljokvalitetsstandarder og klassifisering av miljogifter i vann, sediment og biota. Oslo, Norway.

Krassoi, F. R., and M. Julli. 1994. Chemical batch as a factor affecting the acute toxicity of the reference toxicant potassium dichromate to the Cladoceran-Moina australiensis (Sars). Bull.Environ.Contam.Toxicol. **53**:153-157.

Maycock, D., N. Sorokin, C. Atkinson, K. Rule, and M. Crane. 2007. Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: chromium(VI) and chromium(III) (dissolved). Environment Agency, Bristol, UK.

Mearns, A. J., P. S. Oshida, M. J. Sherwood, D. R. Young, and D. J. Reish. 1976. Chromium effects on coastal organisms. J.Water Poll.Contr.Fed. **48**:1929-1939.

Norwood, W. P., U. Borgmann, and D. G. Dixon. 2013. An effects addition model based on bioaccumulation of metals from exposure to mixtures of metals can predict chronic mortality in the aquatic invertebrate Hyalella azteca. Environ.Toxicol.Chem. **32**:1672-1681.

Ouyang, H. L., X. Z. Kong, W. He, N. Qin, Q. S. He, Y. Wang, R. Wang, and F. L. Xu. 2012. Effects of five heavy metals at sub-lethal concentrations on the growth and photosynthesis of Chlorella vulgaris. Chin.Sci.Bull. **57**:3363-3370.

Slooff, W., R. F. M. J. Cleven, J. A. Janus, P. van der Poel, P. van Beelen, L. J. M. Boumans, J. H. Canton, H. C. Eerens, E. I. Krajnc, F. A. A. M. de Leeuw, A. J. C. M. Matthijsen, D. van de Meent, A. van der Meulen, G. R. Mohn, G. C. Wijland, P. J. de Bruijn, A. van Keulen, J. J. Verburgh, and K. F. van der Woerd. 1990. Integrated Criteria Document Chromium. Basisdocument Chroom. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM.

UKTAG. 2008. Proposals for environmental quality standards for Annex VIII substances.

US EPA. 2009. National Recommended Water Quality Criteria.

van Kolck, M., M. A. J. Huijbregts, K. Veltman, and A. J. Hendriks. 2008. Estimating bioconcentration factors, lethal concentrations and critical body residues of metals in the molluscs Perna viridis and Mytilus edulis using ion characteristics. Environ.Toxicol.Chem. **27**:272-276.

van Vlaardingen, P., T. P. Traas, A. M. Wintersen, and T. Aldenberg. 2004. ETX 2.0. A program to calculate hazardous concentrations and fraction affected, based on normally distributed toxicity data. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands.

Vignati, D. A. L., J. Dominik, M. L. Beye, M. Pettine, and B. J. D. Ferrari. 2010. Chromium(VI) is more toxic than chromium(III) to freshwater algae: A paradigm to revise? Ecotoxicology and Environmental Safety **73**:743–749.

WHO. 1996. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2, Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

COPPER

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology (IME)
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

Contents

1 ZUSAMMENFASSUNG 5
2 CHEMICAL IDENTITY 11
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 11
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 15
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 15
4.2 Specific Quality Standard (QS) 15
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 16
5.1 Summary of uses and quantities 16
5.2 Summary of estimated environmental emissions 16
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 17
6.1 Environmental distribution 17
6.2 Abiotic and biotic degradations 18
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 19
7.1 Estimated concentrations 19
7.2 Measured concentrations 19
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 20
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 20
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 24
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 30
8.4 Derivation of $QS_{SEDIMENT}$ 44
8.5 Proposal for QS values 48
8.6 Secondary poisoning 48
8.7 Human health 49
8.8 Mode of action 50
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 50
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 50
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 51
12 ANNEX 1 55
13 ANNEX 2 57
14 ANNEX 3 69

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AVS	Acid Volatile Sulfur : säureflüchtiger Schwefel
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BLM	Biotic Ligand Models
bw	body weight
CCC	Criterion Continuous Concentration
CMC	Criterion Maximum Concentration
dm	dry matter
DOC	Dissolved organic carbon
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
ECI	European Copper Institute
EEC	European Economic Community
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
HC_5	Hazardous concentration for 5% of species
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
OC	Organic carbon
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PSM	Pflanzenschutzmittel (plant protection agents)
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
RWC	Reliable worst case
SCHER	Scientific Committee on Health and Environmental Risks
SSD	Species Sensitivity Distribution
TECNES	Technical Committee on New and Existing Substances
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
VRA	Voluntary Risk Assessment
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)

WHAM	Windermere Humic Aqueous Model
WHO	World Health Organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Name	**Kupfer**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Kupfer
CAS Name	Kupfer
Chemical class	Metall (Übergangsmetall)
CAS Nummer	7440-50-8
EC Nummer	231–159–6
Summenformel	Cu
Strukturformel	-
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	63,55

Eine ausführliche Substanz-Evaluierung und Risikobewertung von Kupfer wurde unter der Altstoffverordnung (EEC) No. 793/93 erforderlich. Die Kupferindustrie unter Leitung des Europäischen Kupferinstituts verpflichtete sich zu einer freiwilligen Risikoanalyse (VRA) für Kupfer und die gelisteten Kupferverbindungen (Cu, CuO, Cu_2O, $CuSO_4$ and $Cu_2Cl(OH)_3$, deren umfassender Risikobewertungsentwurf 2005 vorgelegt wurde. Die 2008 veröffentlichte Version berücksichtigt die Kommentare der EU-Mitgliedsstaaten, die in enger Zusammenarbeit mit dem „Review Country" Italien in die aktuelle Version übernommen wurden. Die Endfassung wurde 2008 veröffentlicht (ECI, 2008).

In der Zwischenzeit liegen für die betrachteten Stoffe die Stoffdatendossiers für die Registrierung unter REACH vor (ECHA, 2014), sowie für einige der Verbindungen Bewertungsberichte aus der Biozidzulassung.

Verhalten in der Umwelt

Kupfer ist ein in der Erdkruste weit verbreitetes Übergangsmetall und kommt geogen bedingt in unterschiedlichen Konzentrationen in Gewässern vor. Kupfer ist in geringen Konzentrationen ein essentielles Spurenelement für sämtliche Organismen.

In Deutschland lag der Verbrauch an raffiniertem Kupfer im Jahr 2001 bei 1,1 Millionen Tonnen (Mio. t) bzw. für Kuper einschließlich Legierungen bei 1,70 Mio. t in 2001. Kupfer wird in verschiedenen Bereichen der Landwirtschaft als Fungizid eingesetzt. Die heute üblicherweise verwendeten Wirkstoffe sind Kupferoxychlorid und Kupferhydroxid (Hillenbrand et al., 2005).

Metallisches Kupfer besitzt eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser (< 1 mg.L^{-1}). Kupfersalze sind dagegen im Allgemeinen gut wasserlöslich, z.B. Kupfersulfat Pentahydrat mit 220 g.L^{-1}. Kupfer adsorbiert an Sedimente und Schwebstoffe (mittlerer logK_d Wert zwischen 4,39 und 5,12 L.kg^{-1}). Bioakkumulation in aquatischen Organismen und innerhalb der Nahrungskette ist für Kupfer, wie generell für Metalle, nicht relevant.

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den generischen jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm" für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Süßwasser-Organismen nach WRRL, Anhang 5 (EC, 2011) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 1,1 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie zur QN-Ableitung**	**Bewer-tungs-faktor**	**Vorläufige QN**
MAC-$QS_{freshwater, eco, generic}$	SSD akute Daten, generisch, nicht-normalisiert HC_5 : 7,1 µg.L^{-1}	3 [1]	2,4 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{marine, eco, generic}$ [2]			
AA-$QS_{freshwater, eco, generic}$	SSD chronische Daten, generisch, nicht-normalisiert HC_5 : 5,7 µg.L^{-1}	5	1,1 µg.L^{-1}
AA-$QS_{marine water, eco, generic}$	SSD chronische Daten, generisch, nicht-normalisiert HC_5 : 3,5 µg.L^{-1}	5	0,7 µg.L^{-1}
$QS_{sediment freshwater}$	SSD chronische Daten, normalisiert auf 5 % OC HC_5 : 87000 µg.kg^{-1} dw) (ECI, 2008)	1	87000 µg.kg^{-1}_{dw} [2]
$QS_{sediment marine}$	$PNEC_{marine water, eco}$: 2,6 µg.L^{-1} (ECI, 2008)	EqP	338000 µg.kg^{-1}_{dw} [3]
$QS_{sediment saltwater}$	$PNEC_{estuarine water, eco}$: 2,6 µg.L^{-1} (ECI, 2008)	EqP	144000 µg.kg^{-1}_{dw} [3]
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh}$	-	-	Nicht erforderlich

[1] Geringer als der AF 10 empfohlen im Guidance Document No. 27 (EC, 2011) wegen des geringen Verhältnisses der akuten zu chronischen Effektkonzentrationen (vgl. US EPA (2007): „Final acute chronic ratio (FACR) of 3.22 was calculated as the geometric mean of the ACRs for sensitive freshwater species, *C. dubia, D. magna, D. pulex, O. tshawytscha*, and *O. mykiss* along with the one saltwater ACR for *C. variegatus*".

[2] Die Qualitätsnorm für Süßwasser wird als schützend für marines Gewässer angesehen, da Süßwasserorganismen generell empfindlicher auf Kupfer reagieren als Salzwasserorganismen (ECI, 2008d).

[3] nach dem Berwertungsansatz des ECI (2008c, d). European Voluntary Risk Assessment.

MAC-QSWATER Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur akuten Toxizität von Kupfer gegenüber Süßwasserorganismen liegen in ausreichender Qualität für 72 Spezies aus 11 taxonomischen Gruppen vor (Amphibien, Fische, Kleinkrebse, Insekten, Mosstierchen, Rädertiere, Mollusken, Anneliden, Algen, Makrophyten und Cyanobacterien). Den empfindlichsten EC_{50} Wert von 3,0 µg.L^{-1} weist die Grünalge *Chlorella sp*. auf.

Spezies-spezifische L/EC_{50}-Werte wurden ohne Normalisierung hinsichtlich der physiko-chemischen Wasserparameter in einer SSD verwendet. Dabei wurde eine generische HC_5 von 7,1 µg.L^{-1} Gesamtkupfer berechnet, die 95 % der betrachteten Spezies schützt.
Die Quantität der Daten, die taxonomische Diversität und die Berücksichtigung des geringen Verhältnisses von akuten zu chronischen Effekten (Faktor für akut/chronisch liegt bei ca. 3 (vgl. US EPA, 2007)) erlauben, dass ein Bewertungsfaktor von 3 verwendet werden kann. Damit liegt der für Kupfer vorgeschlagene generische MAC-$QS_{freshwater, eco, generic}$ bei 2,4 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Die Qualitätsnorm für Süßwasser wird als schützend für marine Gewässer angesehen, da Süßwasserorganismen generell eher empfindlicher auf Kupfer reagieren als Salzwasserorganismen (ECI, 2008d)
Demzufolge wird für die generische MAC-$QS_{saltwater, eco}$ ebenfalls eine Konzentration von 2,4 µg.L^{-1} vorgeschlagen.

AA-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur chronischen Toxizität von Kupfer gegenüber Süßwasserorganismen liegen in ausreichender Qualität für 30 Spezies aus acht taxonomischen Gruppen vor (Amphibien, Fische, Kleinkrebse, Insekten, Rädertiere, Mollusken und Algen). Den empfindlichsten NOEC von 2,75 µg.L^{-1} weist die Grünalge *Scenedesmus acutus* auf.
Spezies-spezifische NOEC-Werte wurden ohne Normalisierung hinsichtlich der physiko-chemischen Wasserparameter in einer SSD verwendet. Dabei wurde eine generische HC_5 von 5,7 µg.L^{-1} Gesamt-Kupfer berechnet, die 95 % der betrachteten Spezies schützt.
Die nicht normalisierten Toxizitätsdaten weisen teilweise eine hohe Intraspezies-Variabilität auf, so dass der entsprechende Spezies Mittelwert sowie die abgeleitete HC_5-Konzentration einer relativ hohen Unsicherheit unterliegen. Deshalb wird ein Bewertungsfaktor von 5 verwendet und für Kupfer eine generische AA-$QS_{freshwater, eco, generic}$ von 1,1 µg.L^{-1} vorgeschlagen.

Meeresumwelt

Daten zur chronischen Toxizität von Kupfer gegenüber marinen Organismen liegen in ausreichender Qualität für 38 marine Spezies aus acht taxonomischen Gruppen vor (Fische, Kleinkrebse, Algen, Mollusken, Polychaeten, Echinoderma, Coelenterata und Cnidaria), die die Durchführung einer SSD nur mit marinen Daten erlauben. Den empfindlichsten NOEC von 0,8 µg.L^{-1} weist die Kieselage *Nitzschia closterium* auf.
Spezies-spezifische NOECs wurden ohne Normalisierung hinsichtlich der physiko-chemischen Wasserparameter verwendet. Dabei wurde eine generische HC_5 von 3,5 µg.L^{-1} berechnet, die etwas geringer als der NOEC von 5,7 µg.L^{-1} aus der Mesokosmosstudie von Foekema et al. (2010) ist.
Da aber die nicht normalisierten Toxizitätsdaten teilweise eine hohe Intraspezies-Variabilität aufweisen, so dass der entsprechende Spezies Mittelwert sowie die abgeleitete HC_5-Konzentration einer realtiv hohen Unsicherheit unterliegen, wurde ein Bewertungsfaktor von 5 verwendet und für Kupfer eine generische AA-$QS_{saltwater, eco, generic}$ von 0,7 µg.L^{-1} abgeleitet.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Binnen- / Oberflächengewässer

Aus einem Datensatz von 106 qualitätsgeprüften Testergebnissen wurden im Rahmen des „Voluntary Risk Assessments“ unter Federführung des Europäischen Kupferinstituts (ECI, 2008) 63 NOEC Werte für sechs Sedimentspezies aus Untersuchungen, die unter „worst-case“ Be-

dingungen durchgeführt wurden (in Sedimenten mit einem geringen Anteil säureflüchtigen Schwefels (AVS)), ausgewählt und auf organischen Kohlenstoff (OC) normalisiert.
Bei den Spezies handelt es sich um *Hyalella azteca, Gammarus pulex, Tubifex tubifex*, *Lumbriculus variegatus, Chironomus riparius* sowie das Insekt *Hexagenia sp.*.
Der niedrigste spezies-spezifische NOEC wurde für Wachstum von *Gammarus* mit 31,1 $mg.kg^{-1}$ Sediment Trockengewicht bestimmt.
Die niedrigste $HC_{5\ sediment\ (benthic\ SSD)}$ aus einer SSD (log normal Fit) betrug 1741 mg $Cu.kg^{-1}$ OC.
Die Berechnung der $HC_{5\ sediment\ (EqP)}$ mit verschiedenen Ansätzen (WHAM Model, $K_{d\ suspendet\ solid}$, $K_{d\ sediment}$) ergab HC_5-Konzentrationen zwischen 1833 und 3808 mg $Cu.kg^{-1}$ OC, die den aus den Sedimenttests abgeleiteten Wert bestätigten.
Ein Bewertungsfaktor >1 wurde von ECI (2008c) als nicht notwendig angesehen, u.a. aufgrund der hohen Anzahl qualitätsgeprüfter Testdaten und des geringen Vertrauensbereichs der HC_5, daher wurde eine auf 5 % organischen Kohlenstoff normierte $AA\text{-}QS_{freshwater,\ sediment}$ von 87000 $\mu g.kg^{-1}$ Sediment Trockengewicht angegeben.

Meeresumwelt

Die Qualitätsnorm für marine Sedimente wurde im Rahmen des VRAR (ECI, 2008) anhand des Verteilungs-Gleichgewichtsansatzes aus der $PNEC_{saltwater}$ von 2,6 µg $Cu.L^{-1}$ berechnet. Dieser Vorgehensweise stimmte das SCHER Komitee 2009 zu und bestätigte die $PNEC_{Sediment\ marin}$-Konzentrationen von 338 000 µg $Cu.kg^{-1}$ Trockengewicht (marin) und 144 000 µg $Cu.kg^{-1}$ Trockengewicht (Estuar).
Dieser Wertebereich wird in diesem Projekt als $AA\text{-}QS_{Sediment\ saltwater,\ EqP}$ vorgeschlagen.

Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Bioakkumulation und Anreicherung entlang von Nahrungsketten ist für Kupfer nicht relevant. Ein $QS_{sec\ pois}$ wurde nicht abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Kupfer keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt wurden. Ein QS_{hh} wurde nicht abgeleitet.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang 1 listet einige Kupferverbindungen auf: CAS Kupferoxid 1317-38-0 Dikupferoxid 1317-39-1 Naphtensäure, Kupfersalze 1338-02-9 Kupferdinitrat 3251-23-8 Kupfer 7440-50-8 Kupfersulfat 7758-98-7
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC)	Anhang 1 listet einige Kupferverbindungen auf: CAS Kupfer (II) hydroxid 20427-59-2

EC Richtlinie 1107/2009	Dikupferchlorid Trihydroxid 1332-65-6 or 1332-40-7
Biozide (98/8/EC)	Anhang 1 listet Kupfer und einige seiner Verbindungen auf: CAS Kupfer 7440-50-8 Kupferthiocyanat 1111-67-7 Kupferoxid, 1317-38-0 Dikupferoxid 1317-39-1 Dikupferchlorid Trihydroxid 1332-65-6 Naphthensäuren, Kupfersalze 1338-02-9 Kupfer(II)chlorid 1344-67-8 Kupferdinitrat 3251-23-8 Kupferchlorid 7758-89-6 Kupfersulfat 7758-98-7 Kupfersulfat Pentahydrat 7758-99-8 Oxin-Kupfer 10380-28-6 Kupfer(II)carbonat-Kupfer(II)hydroxid (1:1) 12069-69-1 Bis(1-hydroxy-1H-pyridin-2-thionato-O,S)kupfer 14915-37-8 Kupferdihydroxid 20427-59-2 Bis(tetraamminkupfer)carbonat Dihydroxid 68833-88-5 Kupfer, EDTA-Komplexe 90294-99-8 Bis[1-cyclohexyl-1,2-di(hydroxy-.kappa.O) diazeniumato(2-)]-kupfer 312600-89-8 Bis(2,6-diacetyl-7,9-dihydroxy-8,9b-dimethyl-1,3 (2H,9bH)-dibenzofurandionato-O2,O3)kupfer 94246-73-8 Aluminiumnatriumsilikat-Silberkupferkomplex/ Silber-Kupfer-Zeolith 130328-19-7
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt das „T Kriterium“ (Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII) <u>Bioakkumulation</u> “Additional, it is useful to mention that the information on the mechanism of action, the homeostatic regulatory mechanisms, the comparison of the effects, data obtained from exposures through respectively water and food and the information on copper accumulations across trophic chains do not indicate towards concern from secondary poisoning nor trophic chain transfer” (ECI, 2008, Vol.: PNEC derivation for copper in freshwater sediments). <u>Toxizität</u> Kupferverbindungen, bewertet in ECI (2008), sind eingestuft als “Akut toxisch beim Verschlucken, Kategorie 4, (H302)“ nach CLP (2008). T Kriterium ist erfüllt, weil: Aquatische Langzeitzeitstudie mit NOEC/EC_{10} < 10 µg.$L^{-1.}$
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nicht aufgeführt
POPs (Stockholm Konvention)	Nicht aufgeführt
Endokriner Disruptor	Keine Hinweise basierend auf verfügbaren Informationen

Existierende UQN-Vorschläge

Süßwasser		
CMC (acute) [1] $_{fw}$	2.34 µg.L^{-1}	US EPA, 2007 normalisiert auf Referenzwasser[2]
CCC (chronic) [1] $_{fw}$	1.45 µg.L^{-1}	US EPA, 2007 normalisiert auf Referenzwasser[2]
AA-EQS $_{generic, fw, eco}$ [3]	0.6 µg.L^{-1}	ECI, 2008 nicht-normalisiert, vollständige Bioverfügbarkeit des Metallions angenommen
AA-EQS $_{reference, fw, eco}$	7.8 µg.L^{-1}	ECI, 2008 normalisiert auf pH 8.1, DOC 3.2 mg.L^{-1}, Na 14.2 mg.L^{-1}, Alkalinität 116 mg $CaCO_3$.L^{-1}, Härte 165 mg $CaCO_3$.L^{-1}, 90 % der Europäischen Ökoregionen schützend
PNEC[4] $_{fw}$	7.8 µg.L^{-1}	ECHA, 2014 (Registrierungsdossiers für Kupfer und Kupferverbidungen)
AA-EQS $_{fw, sediment}$	87000 µg.kg^{-1}	ECI, 2008
PNEC[4] $_{fw\ sediment}$	87000 µg.kg^{-1}	ECHA, 2014, (Registrierungsdossiers für Kupfer und Kupferverbindungen)
Salzwasser		
AA-EQS $_{reference, sw, eco}$	2.64 µg.L^{-1}	Maycock, Merrington and Peters (2012) DOC normalisiert auf 1 mg.L^{-1}
PNEC[4] $_{reference, sw}$	5.2 µg.L^{-1}	ECHA, 2014, (Registrierungsdossiers für Kupfer und Kupferverbindungen) DOC normalisiert auf 2 mg.L^{-1}
AA-EQS $_{reference, sw, eco}$	2.6 µg.L^{-1}	ECI, 2008 DOC normalisiert to 2 mg.L^{-1}
AA-EQS $_{reference, sw, eco}$	1.4 µg.L^{-1}	ECI, 2008 DOC normalisiert auf 0.2 mg.L^{-1}
AA-EQS $_{sw, sediment, EqP}$	338000 µg.kg^{-1}	ECI, 2008, Equil. Partioning
AA-EQS $_{estuarine, sediment, EqP}$	144000 µg.kg^{-1}	ECI, 2008, Gleichgewichts-Verteilungs-Ansatz
PNEC[4] $_{sw\ sediment}$	676000 µg.kg^{-1}	ECHA, 2014, (Registrierungsdossiers für Kupfer und Kupferverbindungen)

[1] Criterion Maximum Concentration, berechnet aus dem “Final Acute Value” durch Division mit 2.

[2] EPA Formulierung für mittelhartes rekonstituiertes Wasser(20°C), pH = 7.5, DOC = 0.5 mg/L, Ca = 14.0 mg/L, Mg = 12.1 mg/L, Na = 26.3 mg/L, K = 2.1 mg/L, SO_4 =81.4 mg/L, Cl = 1.90 mg/L, Alkalinität = 65.0 mg/L und S = 0.0003 mg/L.

[3] generischer $QS_{bioavailable}$ abgeleitet unter Annahme der vollständigen Bioverfügbarkeit des Metallions.

[4] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Copper**
Chemical name (IUPAC)	Copper
CAS name	Copper
Chemical class	Metal (transition metal)
CAS number	7440-50-8
EC number	231–159–6
Molecular formula	Cu
Molecular structure	-
Molecular weight (g.mol^{-1})	63.55

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

A detailed evaluation and risk assessment of copper was requested from the European Commission under Regulation (EEC) No 793/93. The copper industry committed to undertake a Voluntary Risk Assessment (VRA) for copper and the copper compounds on the EU working list: Cu, CuO, Cu_2O, $CuSO_4$ and $Cu_2Cl(OH)_3$, managed by the European Copper Institute (ECI, 2008).
The draft was made available 2005 and comments of several Member States were considered and included in the report in close co-operation with the Review Country (Italy – Istituto Superiori di Sanità) and published 2008.
Meanwhile, the dossiers of the respective substances for the registration under REACH are available at ECHA (ECHA, 2014).

Recently, the United Kingdom Technical Advisory Group (WFD-UKTAG) provided an in-depth assessment for a PNEC derivation for marine waters (AA-$EQS_{reference, sw, eco}$) using the data of the VRAR (ECI, 2008) and of data published after 2007 (Maycock, D. et al., 2012).

An intensive evaluation of short and long-term data was performed by the U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) for the derivation of aquatic life ambient freshwater quality criteria for copper and the updated and revised assessment report was published 2007 (US EPA, 2007).

For several of the substances under consideration, targeted risk assessments had been required under the Biocidal Product Directive (98/8/EC) and the Plant Protection Products Directive (91/414).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Annex 1 lists copper and several of its compounds: CAS Copper oxide 1317-38-0 Dicopper oxide 1317-39-1 Naphtenic acids, copper salts 1338-02-9 Copper dinitrate 3251-23-8 Copper 7440-50-8 Copper sulfate 7758-98-7
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Copper compounds are included in Annex I CAS Copper (II) hydroxide 20427-59-2 Dicopper chloride trihydroxide 1332-65-6 or 1332-40-7
Biocides (98/8/EC)	Annex 1 lists copper and several of its compounds: CAS Copper 7440-50-8 Copper thiocyanate 1111-67-7 Copper oxide, 1317-38-0 Dicopper oxide 1317-39-1 Dicopper chloride trihydroxide 1332-65-6 Naphthenic acid, copper salts 1338-02-9 Copper(II) chloride 1344-67-8 Copper dinitrat 3251-23-8 Copper chloride 7758-89-6 Copper sulfate 7758-98-7 Coppersulfat pentahydrate 7758-99-8 Copper quinolate 10380-28-6 Copper(II)carbonate-Copper(II)hydroxide (1:1) 12069-69-1 Bis(1-hydroxy-1H-pyridin-2-thionato-O,S)copper 14915-37-8 Copper(II) hydroxide 20427-59-2 Bis(tetraamminecopper)carbonate dihydroxide 68833-88-5 Copper, EDTA-complexes 90294-99-8 Bis-(N-cyclohexyldiazeniumdioxy)-copper 312600-89-8 Bis(2,6-diacetyl-7,9-dihydroxy-8,9b-dimethyl-1,3(2H,9bH)-dibenzofurandionato-O2,O3)copper 94246-73-8 Silver copper zeolite 130328-19-7
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils the T criteria (Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII): Persistence criterion is not relevant for the metal and its inorganic compounds Bioaccumulation “Additional, it is useful to mention that the information on the mechanism of action, the homeostatic regulatory mechanisms, the comparison of the effects data obtained from exposures through respectively water and food and the information on copper accumulations across trophic chains do not indicate towards concern from secondary poisoning nor trophic chain transfer” (ECI, 2008b).

	<u>Toxicity</u> Copper compounds assessed in ECI (2008) are classified as acute toxic if swallowed, category 4, (H302) according to CLP (2008). Toxicity criteria is met as follows: Long-term results (NOEC/EC_{10}) < 10 µg.L^{-1} for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	There are no indications based on available information

Existing EQS proposals

Freshwater		
CMC (acute) [1] $_{fw}$	2.34 µg.L^{-1}	US EPA, 2007 normalised at reference water[2]
CCC (chronic) [1] $_{fw}$	1.45 µg.L^{-1}	US EPA, 2007 normalised at reference water[2]
AA-EQS $_{generic, fw, eco}$ [3]	0.6 µg.L^{-1}	ECI, 2008 non-normalised, assuming complete bioavailability of the metal ion
AA-EQS $_{reference, fw, eco}$	7.8 µg.L^{-1}	ECI, 2008 normalised to pH 8.1, DOC 3.2 mg.L^{-1}, Na 14.2 mg.L^{-1}, alkalinity 116 mg $CaCO_3$.L^{-1}, hardness of 165 mg $CaCO_3$.L^{-1}, protective for 90 % of the European eco-regions
PNEC[4] $_{fw}$	7.8 µg.L^{-1}	ECHA, 2014, Registered substances copper an copper compounds, see ECI (2008)
AA-EQS $_{fw, sediment}$	87000 µg.kg^{-1}	ECI, 2008
PNEC[4] $_{fw, sediment}$	87000 µg.kg^{-1}	ECHA, 2014, Registered substances
Saltwater		
AA-EQS $_{reference, sw, eco}$	2.64 µg.L^{-1}	Maycock et al. (2012) DOC normalised to 1 mg.L^{-1}
PNEC[4] $_{reference, sw}$	5.2 µg.L^{-1}	ECHA, 2014, Registered substances DOC normalised to 2 mg.L^{-1}
AA-EQS $_{reference, sw, eco}$	2.6 µg.L^{-1}	ECI, 2008 DOC normalised to 2 mg.L^{-1}
AA-EQS $_{reference, sw, eco}$	1.4 µg.L^{-1}	ECI, 2008 DOC normalised to 0.2 mg.L^{-1}
AA-EQS $_{sw, sediment, EqP}$	338000 µg.kg^{-1}	ECI, 2008, Equil. Partioning
AA-EQS $_{estuarine, sediment, EqP}$	144000 µg.kg^{-1}	ECI, 2008, Equil. Partioning
PNEC[4] $_{sw\ sediment}$	676000 µg.kg^{-1}	ECHA, 2014, Registered substances

[1] Criterion Maximum Concentration, derived from the Final Acute Value divied by 2.

[2] EPA formulation for moderately-hard reconstituted water: 20°C, pH = 7.5, DOC = 0.5 mg/L, Ca = 14.0 mg/L, Mg = 12.1 mg/L, Na = 26.3 mg/L, K = 2.1 mg/L, SO_4 =81.4 mg/L, Cl = 1.90 mg/L, Alkalinity = 65.0 mg/L and S = 0.0003 mg/L.

[4] PNEC – predicted no effect concentration (equivalent to AA-$QS_{freshwater, eco}$)

[3] generic $QS_{bioavailable}$ derived by assuming complete bioavailabiliy of the metal ion

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The generic AA-$QS_{freshwater, eco}$ for freshwater is selected as the "critical QS" for derivation of a generic Environmental Quality Standard for freshwater.
Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{generic, freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**1.1 ***	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.7****	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**2.4 *****	**See section 0**

* derived from a non-normalised SSD HC_5 (5.7 µg.L^{-1}) using an assessment factor of 5

** derived from a non-normalised SSD HC_5 (3.5 µg.L^{-1}) using an assessment factor of 5

*** derived from a non-normalised SSD HC_5 (7.1 µg.L^{-1}) using an assessment factor of 3

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective	**Unit**	**Value**	**Comments**
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	1.1	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.7	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	87 000	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	338 000	
Benthic community (estuarine)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	144 000	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	Not relevant	See section 8.6
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not relevant	See section 8.7
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	Not relevant	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Copper is present in the earth's crust mainly in the form of sulphide minerals, predominantly as chalcopyrite ($CuFeS_2$) and to a lesser extend as bornite (Cu_5FeS_4), chalcocite (Cu_2S) and other sulphides. The copper content of the ore can range from 0.3 % - 0.5 % for lean ore to some 2 % or incidentally even 3 % for rich ore (ECI, 2008, part 1).

In Germany, 1.1 million tonnes (Mio. t) of refined copper was used in 2001 or 1.7 Mio. t including copper alloy (Hillenbrand et al., 2005). Copper compounds have been used as biocide and plant protection product (fungicide) for many years.
A detailed description of uses of copper and copper compounds is summarised in the VRAR (ECI, 2008) and identified uses are listed in the registration dossiers available at the ECHA home page (http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances).

In the following, a short summary of information taken from ECI (2008a) is given:
In 1999 in the EU a total amount of 4.6 million tonnes copper was used.
- Copper is used in semis and cast parts.
- Copper powders are mainly used as friction material such as for brake pads; carbon brushes for electrical motors; sintered parts for engineering component and filters. It is also used as a pigment in printing inks and paints, plastics, cosmetics and as active ingredient in anti fouling paints. A minor use includes its use as a hydrogenation catalyst.
- Copper chemicals: Their most important end-uses are agricultural applications (animal feeds, fungicides, seed dressing). The use of copper chemicals as an active ingredient in anti-fouling paint and wood preservatives is the other main application. Minor uses include the use as a dietary supplement –copper is an essential element- in baby food as well as in vitamins and mineral tonics. Copper chemicals are further used as a stain to produce copper ruby glass, as a catalyst and in photoelectric cells.

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not considered in this evaluation.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (g.L^{-1})	Copper powder : < 0.001, at 30°C 14-16 days solubilisation Copper (coated flake) : 0.00192, at 20°C, pH .4.03 0.00027, at 20°C, pH 7.02 0.00013, at 20°C, pH 8.98	ECHA, 2014
	Copper sulphate pentahydrate : 220 g in1000 g^{-1} at 25°C	Lide, 2009
	Copper oxide : > 0.23, at 20°C, pH 5.1-5.5 0.000394, at 20°C, pH 6 < 0.0001 at 20°C, pH 9	ECHA, 2014
	Dicopper oxide : 28.6, at 20°C, pH 4 0.000639, at 20°C, pH 6.5-6.6 0.000539at 20°C, pH 9.7-9.8	ECHA, 2014
	Copper dichloride : 757 g in 1000 g^{-1} at 25°C	Lide, 2009
	Dicopper chloride trihydroxide, as Cu : > 60.1, at 20°C, pH 3 0.000708, at 20°C, pH 6.5 < 0.000312 at 20°C, pH 10.1	ECHA, 2014
Volatilization		
Vapour pressure (Pa)	Copper: 7.5 nPa at 20°C; 18 nP at 25 °C, exptrapolated	ECHA, 2014
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	Not applicable	
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient K_{oc} (L/kg)	Not applicable	
Sediment – water partition coefficient ($K_{sediment-water}$)	Freshwater Kd $_{sediment}$ = 24 409 L.kg^{-1}, median	ECI, 2008a

	$\log K_d$ 4.39 (12 205 m^3/m^3)	
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp\text{-}water}$)	Freshwater $Kd_{suspended\ solids}$ = 30 246 $L.kg^{-1}$ median $\log K_d$ 4.48 (7 562 (m^3/m^3) Saltwater (marine water) $Kd_{suspended\ solids}$ = 131826 $L.kg^{-1}$ $\log K_d$ 5.12 Estuarine $Kd_{suspended\ solids}$ = 56 234 $L.kg^{-1}$ $\log K_d$ 4.75	ECI, 2008a
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	Not applicable	
BCF (calculated)	Not applicable	

6.2 Abiotic and biotic degradations

Abiotic and biotic degradation are not relevant parameters for the environmental fate of metals.

		Master reference
Hydrolysis	Not applicable	
Photolysis	Not applicable	
Biodegradation	Not applicable	

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Saltwater (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (saltwater)		
Biota (saltwater predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC) [$\mu g.L^{-1}$]	Master reference
Freshwater, Germany ($\mu g.L^{-1}$)	0.08 = min 0.88 = median 1.23 = mean 2.45 = 90^{th} percentile 14.6 = max n = 808	FOREGS, 2005
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment, stream ($mg.kg^{-1}$)	1.00 = min 17.0 = median 22.1 = mean 37.0 = 90^{th} percentile 877 = max n = 852	FOREGS, 2005
Sediment, stream ($mg.kg^{-1}$) Cu (AR = aqua regia digestion)	1.00 = min 14.0 = median 19.0 = mean 34.0= 90^{th} percentile 998 = max n = 845	
Biota		
Biota (saltwater predators)		

AR = aqua regia digestion.

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

The majority of the presented data and informations were extracted from the Voluntary Risk Assessment (VRAR) perfomed by the European Copper Institute (ECI, 2008), the United States Environmental Protection Agency report “Aquatic life ambient freshwater quality criteria – copper” (US EPA 2007), the ETOX Database of the German Environment Agency (UBA) and the internal database for plant protection products (ICS) of the German Environment agency (UBA).
An intensive evaluation of short and long-term data was performed by the U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) for the derivation of aquatic life ambient freshwater quality criteria for copper and the updated and revised assessment report was published 2007 (US EPA, 2007). The quality checked data of the latter report and quality checked test results retrieved from the ETOX Database of the German Environment Agency (UBA) and the internal database for plant protection products of the German Environment Agency (UBA) were used.
Additionally, a further data and literature search for freshwater acute data was carried out using the US EPA database ECOTOX. The reliability of these data is considered comparable with Klimisch code 2 or 4. The search was focused on the years 2007 - 2013.

Bioavailability of copper

As explained in the VRAR (ECI, 2008b) it is important for copper as well as for other metals to define the actual or bioavailable concentration, which is important for toxicity, both in the laboratory tests and in the real environment. Physico-chemical water characteristics such as hardness, ionic strength, pH and redox potential influence the chemical speciation of copper and other metals in water and thus may influence its bioavailability and toxicity. With respect to the abiotic factors influencing the toxicity of metals in freshwater, dissolved organic carbon (DOC) and total hardness (determined by the calcium and magnesium content in the water) are usually considered as one of the main factors or as the main factor. The toxicity of metals is generally assumed to be inversely related to hardness. Due to several physico-chemical processes, copper will exist in different chemical forms, some of which are more bioavailable than others.
The Guidance Document No. 27 (EC, 2011) also emphasised on the importance of bioavailability for environmental risk assessment. Biotic Ligand Models (BLMs) have been developed for copper which account for the effects of these factors, reducing substantially the observed variation in ecotoxicity to organisms when tests are carried out in different waters.

The evaluation of the presented datasheet focussed on the development of a “generic” EQS using aquatic/freshwater ecotoxicity data without bioavailability considerations. The obtained $EQS_{generic, fw}$ can then be adjusted to specific environmental conditions.

8.1.1 ACUTE EFFECTS

A large amount of acute toxicity data is availabe from US EPA (2007). A search for data which have been published after 2007 was performed. Some short-term freshwater values were found and included in the data set of the VRAR (ECI, 2008) for the SSD calculation.
In the following table the most sensitive L/EC_{50} value per taxonomic group is shown.
For species means see Table 1 and for individual data please refer to point 12, Annex 1.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Chlorella sp. (PNG isolate)* / 72 h E_rC_{50}: 3.0	Levy et al., 2009
Cyanobacteria **(µg.L^{-1})**		*Microcystis flos-aquae* / 6 d EC_{50}: 4.5	Kusel-Fetzmann and Latif, 1989
Aquatic plants **(µg.L^{-1})**		*Lemna minor* / 4 d geometric mean, n= 2 EC_{50}: 666	US EPA, 2007
Mollusca **(µg.L^{-1})**		*Lithoglyphus virens* / 48 h LC_{50} : 8	Nebeker et al., 1986
Crustacea **(µg.L^{-1})**		*Ceriodaphnia reticulata* / 48 h LC_{50} : 17	Mount and Norberg, 1984
Rotifer **(µg.L^{-1})**		*Brachionus calyciflorus* / 24 h LC_{50} : 26	Snell et al., 1991
Plathelminthes **(µg.L^{-1})**		*Dugesia tigrina* LC_{50} : 2450	See et al., 1974
Insects **(µg.L^{-1})**		*Chironomus sp.* / 48 h LC_{50} : 739	Kosalwat and Knight, 1987
Fish **(µg.L^{-1})**		*Thymallus arcticus* / 96 h LC_{50} : 2.6	EHC 200, 1998
Amphibia **(µg.L^{-1})**		*Rana pipiens,* geometric mean, n= 3 LC_{50} : 12	US EPA, 2007 ECI, 2008
Annelida **(µg.L^{-1})**		*Lumbriculus variega* / geometric mean, n= 3 LC_{50} : 260	Schubauer-Berigan et al., 1993
Bryozoa **(µg.L^{-1})**		*Pectinatella magnifica* LC_{50} : 140	Pardue and Wood, 1980

8.1.2 CHRONIC EFFECTS

A search for data which have been published after 2007 was performed. Only few long-term freshwater NOEC/EC_{10} values were found and included in the data set of the VRAR (ECI, 2008) for the SSD calculation. In the following table the most sensitive NOEC value per taxonomic group is shown. For species means see Table 4 and for individual data please refer to point 13, Annex 2.

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Scenedesmus acutus* / 72 h / geometric mean, n=2 ErC_{10} : 2.75	Kusel-Fetzmann and Latif, 1989
Aquatic plants **(µg.L^{-1})**		*Lemna minor* / 4 d NOEC : 30	Teisseire et al., 1998
Mollusca **(µg.L^{-1})**		*Campeloma decisum* / 42 d NOEC : 8	Arthur and Leonard, 1970
Crustacea **(µg.L^{-1})**		*Gammarus pulex* / 100 d NOEC : 11	Maund et al., 1992
		Daphnia pulex / 42 d geometric mean, n=9 NOEC : 14.5	Winner, 1985
Rotifer **(µg.L^{-1})**		*Brachionus calyciflorus* / 2 d geometric mean, n=4 NOEC : 33.5	De Schamphelaere et al., 2006a
Insects **(µg.L^{-1})**		*Clistoronia magnifica* / 240 d geometric mean, n=2 NOEC : 10.4	Nebeker et al. 1984
Fish **(µg.L^{-1})**		*Oncorhynchus mykiss* / 45-61 d geometric mean, n=5 NOEC : 12.2	ECI, 2008
Amphibia **(µg.L^{-1})**		*Xenopus laevis* / 4 d NOEC : 40	Fort and Stover, 1996

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

8.2.1 Freshwater environment

8.2.1.1 Updated data set: Non-normalised evaluation for surface water

A large quantity of short-term data was available covering 72 LC_{50}/EC_{50} datapoints of 11 organism groups (fish, crustaceans, insects, bryozoans, rotatorians, amphibians, molluscans, annelidae, algae, macrophytes and cyanobacteria). The criteria for applying a species sensitivity distribution (SSD) were fulfilled. If for one species several L/EC_{50} values based on the same toxicological endpoint were available, the geometric mean of these values was calculated, resulting in the "species mean" value. The "species mean" L/$EC_{50,}$ used in the SSD , are summarised in Table 1 below. The individual data are shown in point 12, Annex 1.

The ETX 2.0 software (Van Vlaardingen, 2003) was used for the HC_5 calculation. The cumulative frequency distribution (SSD) of the non-normalised species mean L/EC_{50} values towards Cu is presented in Figure 1.

The assumption of normal distribution of the input data is accepted at all significance levels using the Anderson-Darling (data shown), Kolmogorov-Smirnov and Cramer-Mesis tests. Details are shown below in Table 3.
The generic median HC_5 for short-term effects was estimated to be 7.13 µg.L^{-1}.

Table 1: Summary of the "species mean" L/EC_{50} values (total risk approach) in µg $Cu.L^{-1}$ (with geometric means per species) as used for the SSD modelling.

Taxonomic group	Common name	Species	Species (Mean) Acute Value (µg Cu/L) total
Algae	Chlorophycea	*Chlorella sp. (PNG isolate)*	3.0
	Chlorophycea	*Pseudokirchneriella subcapitata*	29.1
	Chlorophycea	*Scenedesmus acutus*	29.9
	Chlorophycea	*Chlorella sp. (NT isolate)*	47.5
	Chlorophycea	*Chlamydomonas reinhardtii*	49.9
	Chlorophycea	*Scenedesmus incrassatulus*	61
	Chlorophycea	*Chlorella pyrenoidosa*	78
	Chlorophycea	*Chlorella vulgaris*	110.5
	Chlorophycea	*Scenedesmus subspicatus*	120
	Chlorophycea	*Chlorella saccharophila*	550
	Diatom	*Nitzschia linearis*	795
	Diatom	*Navicula seminulum*	805
Amphibia	Green pond frog	*Rana hexadactyla*	39
	Cope's gray tree frog	*Hyla chrysoscelis*	45
	The natterjack toad	*Epidalea calamita*	80
	Leopard frog	*Rana pipiens*	85
	Boreal toad	*Bufo boreas*	120
	Bronze frog	*Lithobates clamitans ssp. clamitans*	163
	Southern leopard frog	*Rana sphenocephala*	230
	Indian bullfrog	*Rana tigrana*	389
	African clawed frog	*Xenopus laevis*	685
Crustacea	Cladocera	*Ceriodaphnia reticulata*	17
	Cladocera	*Scapholeberis sp.*	18
	Amphipod	*Gammarus*	20.4
	Amphipod	*Hyalella azteca*	20.8
	Cladocera	*Daphnia magna*	25.7
	Cladocera	*Ceriodaphnia dubia*	26.2
	Anostraca	*Thamnocephalus platyurus.*	40
	Cladocera	*Daphnia pulicaria*	41.2
	Cladocera	*Daphnia pulex*	53
	Cladocera	*Simocephalus vetulus*	57
	Decapoda	*Macrobrachium hendersodayanus*	1750
Cyanobacteria	Cyanobacteria	*Microcystis flos-aquae*	4.5
	Cyanobacteria	*Microcystis aeruginosa*	13.9
Annelida	Worm	*Lumbriculus variega*	259.9
Bryozoa	Moss animal	*Pectinatella magnifica*	140
	Moss animal	*Lophopodella carteri*	510
Fish	Arctic grayling	*Thymallus arcticus*	2.6
	Northern squawfish	*Ptychocheilus orego*	20.3
	Chinook salmon	*Oncorhynchus tshaw*	32.6
	Rainbow trout	*Oncorhynchus mykiss*	34.7
	Mosquitofish	*Gambusia affinis*	56
	Coho salmon	*Oncorhynchus kisutc*	58.9
	Fountain darter	*Etheostoma rubrum*	60
	Lahontan cutthroat	*Oncorhynchus clarki henshawi*	69.3
	Guppy	*Poecilia reticulata*	69.8
	Apache trout	*Oncorhynchus*	70

Taxonomic group	Common name	Species	Species (Mean) Acute Value (µg Cu/L) total
	Brook trout	*Salvelinus fontenalis*	100
	Bull trout	*Salvelinus confluent*	106.9
	Cutthroat trout	*Oncorhynchus clarki*	108.3
	Fathead minnow	*Pimephales promelas <24 h*	120.8
	Pink salmon	*Oncorhynchus gorbu*	135.3
	Fathead minnow	*Pimephales promelas*	138.7
	Chiselmouth	*Acrocheilus*	143
	Shovelnose sturgeon	*Scaphirhynchus*	160
	Gila topminnow	*Poeciliposis*	160
	Sockeye salmon	*Oncorhynchus nerka*	163.0
	Bonytail chub	*Gila elegans*	200
	Greenthroat darter	*Etheostoma*	260
	Razorback sucker	*Xyrauchen texanus*	273.5
	Fantail darter	*Etheostoma flabellar*	358.2
	Northern squawfish	*Ptychocheilus orego*	427.1
	Johnny darter	*Etheostoma nigrum*	529.4
	Golden orfe	*Leuciscus idus*	565.7
	Bluegill	*Lepomis macrochirus*	1112
Insect	Midge	*Chironomus*	739
	Stonefly	*Acroneuria lycorias*	8300
Macrophyte	Macrophyte	*Lemna minor*	665.7
	Macrophyte	*Elodea nuttalli*	6000
	Macrophyte	*Callitriche platycarpa*	6000
Mollusca	Snail	*Lithoglyphus virens*	8
	Snail	*Juga plicifera*	12.8
	Mussel	*Actinonaias*	27.0
	Snail	*Physa integra*	38.9
	Mussel	*Utterbackia imbecilli*	74.8
	Snail	*Campeloma*	1673.3
Plathelminthes	Planaria	*Dugesia tigrina*	2450
Rotatoria	Rotifer	*Brachionus calyciflorus*	26

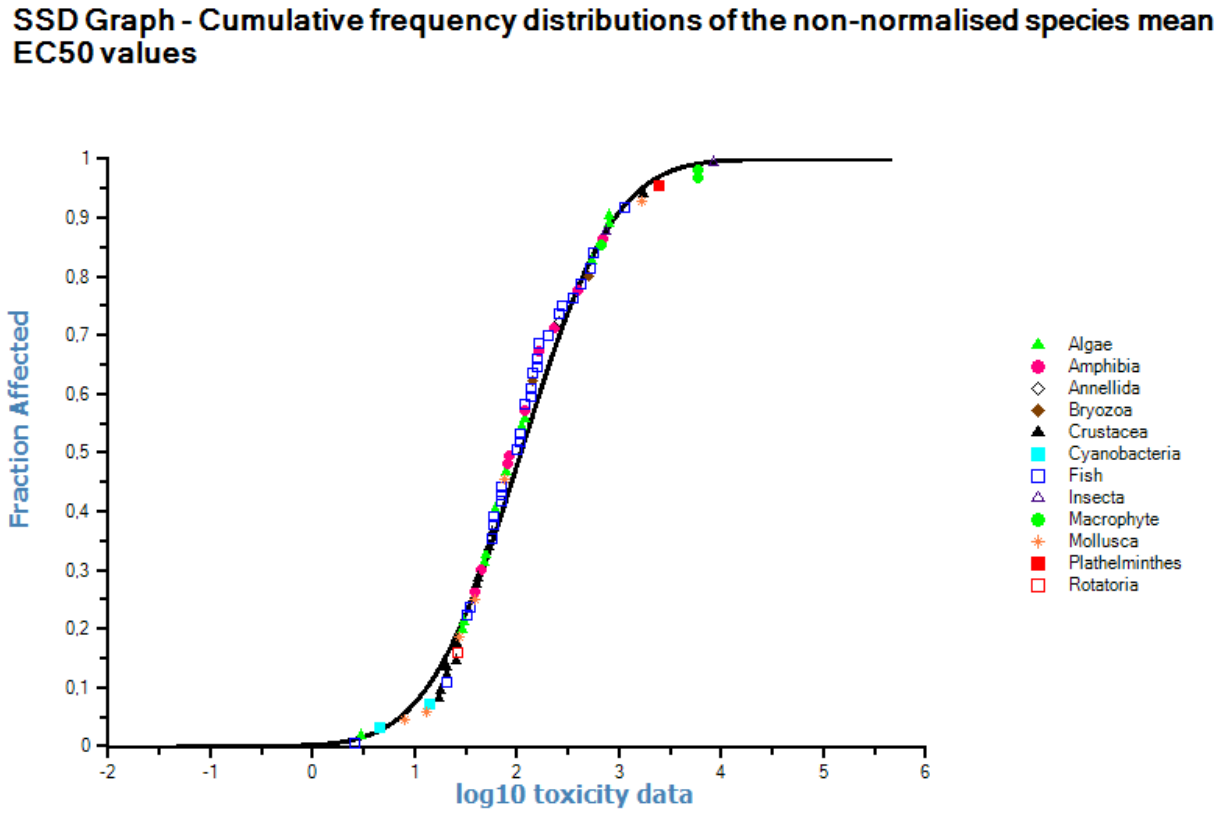


Figure 1: The cumulative frequency distributions of the non-normalised species mean LC/EC$_{50}$ values from the Cu toxicity tests in the dataset of freshwater organisms presented in US EPA (2007) and additional values (log normal curve fitting, ETX programme).

Table 2: The statistical characteristics for the SSD are as follows:

Hazardous concentrations HC$_5$ results					
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**		
LL HC5	4.22	0.625	lower estimate of the HC$_5$		
HC5	7.13	0.853	median estimate of the HC$_5$		
UL HC5	11.0	1.043	upper estimate of the HC$_5$		
sprHC5	2.62	0.418	spread of the HC$_5$ estimate		
Goodness of Fit Toxicity data:					
Anderson-Darling test for normality					
Sign. level	**Critical**	**Normal?**		**AD Statistic:**	**n:**
0.1	0.631	Accepted		0.556	78
0.05	0.752	Accepted			
0.025	0.873	Accepted			
0.01	1.035	Accepted			

Table 3: Non-normalised "species mean" L/EC_{50} range (total risk approach) that are used as input values for deriving the HC_5 values as a basis for the freshwater. Median 5th percentile values with 90% confidence limits (HC_5-50 with 90% CI) for freshwater ecosystems in case of statistical extrapolation and using the assessment factor approach.

	Non-normalised scenario		
	Interval of "species mean" L/EC_{50} values	**HC_5 with (90 % CI)**	**AF = 3***
Total risk approach (n =78)	2.5 - 6000 µg.L^{-1}	7.13 (4.22 – 11.0) µg.L^{-1}	**2.4**

* Lower than AF 10 recommended in Guidance Document No. 27 (EC, 2011) due to the narrow acute:chronic ratio (see US EPA (2007): „Final acute chronic ratio (FACR) of 3.22 was calculated as the geometric mean of the ACRs for sensitive freshwater species, *C. dubia, D. magna, D. pulex, O. tshawytscha*, and *O. mykiss* along with the one saltwater ACR for *C. variegatus*".

The approach for HC_5 derivation using non normalised toxicity data partly shows a very high intraspecies variability in L/EC_{50} values for some species. Some of the derived species–mean values and the obtained HC_5 are therefore subjected to a relative high level of uncertainty.

Following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) a generic assessment factor (AF) of 10 should be applied to the acute HC_5 value obtained with a SSD method. Though there is partly a high intraspecies variability of the values, a great number of taxonomic groups and data points were used for the SSD. According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) the assessment factor can be reduced if there is evidence or criteria presented suggesting that a lower assessment factor is appropriate.
Regarding the presented data it is proposed to reduce the AF to 3 due to the narrow acute:chronic ratio (see US EPA (2007): „Final acute chronic ratio (FACR) of 3.22 was calculated as the geometric mean of the ACRs for sensitive freshwater species, *C. dubia*, *D. magna*, *D. pulex*, O*. tshawytscha*, and *O. mykiss* along with the one saltwater ACR for *C. variegatus*".

The application of an assessment factor of 3 results in a preliminary MAC-$EQS_{generic, freshwater, eco}$ of 2.38 µg Cu/L^{-1} in terms of non-normalised total copper concentration.

The MAC-$EQS_{generic, freshwater, eco}$ of 2.4 µg Cu/L^{-1} is below the lower estimate of the HC_5 value (3.94 µg.L.-^{1}) and protective for the species listed above concerning short-term exposure to copper ions since the EQS is lower than the lowest LC_{50} of 2.6 µg Cu/L^{-1} found for the fish *Thymallus arcticus*.
This value is in good agreement with the CMC value (Criterion Maximum Concentration) of 2.34 µg.L^{-1} calculated by the US EPA (2007) as summarised below.

8.2.1.2 US EPA (2007): Criterion Maximum Concentration (CMC)

For the assessment of the US EPA, finalised 2007, approximately 350 quality checked data were used to derive normalised L/EC_{50} values including 15 species of invertebrates, 22 species of fish, and 1 amphibian species, representing 27 different genera. Species Mean Acute Values (SMAVs) at the reference chemistry were calculated from the normalised LC_{50}s and Genus Mean Acute Values (GMAVs) at the normalisation chemistry were calculated from the SMAVs. SMAVs ranged from 2.37 µg/L for the most sensitive species, *Daphnia pulicaria*, to 107,860 µg/L for the least sensitive species, *Notemigonus crysoleucas*. Cladocerans were among the most sensitive species, with *D. pulicaria*, *D. magna*, *Ceriodaphnia dubia*, and *Scapholeberis sp*. being four out of the six most sensitive species. Invertebrates in general were more sensitive than fish, representing the 10 lowest SMAVs.
The 27 Genus Mean Acute Values (GMAVs) calculated from the above-mentioned SMAVs ranged from 4.05 µg/L for Daphnia to 107,860 µg/L for *Notemigonus* (Table 3a of the EPA report). Nine of the 10 most sensitive genera were invertebrates. The salmonid genus *Oncorhynchus* was the most sensitive fish genus, with a GMAV of 31.39 µg/L and an overall GMAV ranking of 10.

US EPA (2007) derived a CMC value (Criterion Maximum Concentration) of 2.34 $\mu g.L^{-1}$ by dividing the site specific final acute value of 4.67 $\mu g.L^{-1}$ (normalised to reference exposure conditions) by a factor of 2.

8.2.2 Marine environment

Differences in sensitivities between marine and freshwater organisms are intensively discussed in the VRAR (ECI, 2008d). In general, from the presented studies and reviews it was concluded that differences in sensitivity between similar freshwater and saltwater species within a taxon seem to be smaller than differences between species belonging to different taxa, and that in general, freshwater species tend to be more sensitive than saltwater species.
This may be attributed to an increased physiological challenge for osmoregulation at lower salinity and a decrease of copper binding ligands at lower salinities (ECI, 2008d).

Regarding the derivation of a generic quality standard (QS) for marine water it is therefore concluded that the generic QS derived for freshwater is protective for pelagic marine organisms and this value is proposed as the generic MAC-$EQS_{saltwater,\ eco,\ generic}$ of 2.4 $\mu g.L^{-1}$.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

8.3.1 Freshwater environment

As the last data search for the VRAR was performed in 2007 (ECI, 2008), a further data and literature search for freshwater chronic data was carried out for this report.
Some recently published data could be retrieved from the US EPA database ECOTOX. The reliability of the data retrieved from the ECOTOX database is considered comparable with Klimisch code 2 or 4.

The non-normalised data showed a high intraspecies variability, depending on the test media characteristics (e.g., pH, dissolved organic carbon, hardness) influencing the bioavailability and thus the toxicity of copper. However, a SSD was performed to obtain a HC_5 concentration for this data.

8.3.1.1 Updated data set: Non-normalised evaluation for surface water

A search for data which have been published after 2007 was performed. Only few long-term freshwater NOEC/EC_{10} values were found and included in the data set of the VRAR (ECI, 2008) for the SSD calculation. The individual data are shown in point 13, Annex 2. The updated "species mean" NOECs are summarised in Table 4 below. These data were used as input values for deriving the HC_5 value in a Species Sensitivity Distribution (SSD) approach.

Table 4: Updated summary of the "species mean" NOECs (total risk approach) in µg Cu.L^{-1} (with geometric means and number of datapoints) as used for the SSD modelling. Information in brackets refer to the data of ECI (2008), Table 7.

Organism group	Species	Species mean NOEC, (µg Cu.L^{-1})
Algae	new data *Scenedesmus acutus*; n=2; growth, from UBA PSM Database	2.75
	Pseudokirchneriella subcapitata, n=12; growth; plus 3 recent values total n=15	25.7
	Chlamydomonas reinhardtii, n=4; growth	79.8
	Chlorella vulgaris, n=19; growth; plus 2 recent values: n=21	92.3
Macrophyte	*Lemna minor*, n=1; growth	30.0
Rotifer	*Brachionus calyciflorus*; n=4; intrinsic rate of growth	33.5
Mollusca	*Campeloma decisum*, n=2; mortality;	8.0
	Juga plicifera, n=1; mortality;	6.0
	Villosa iris, n=1; mortality;	19.1
	Dreissenia polymorpha, n=2; filtration rate	18.3
Cladocera	*Ceriodaphnia dubia*, n=14; reproduction; * original data of ECI 2008 were recalculated	15.0
	Daphnia pulex, n=9; mortality	14.5
	Daphnia magna, n=11; growth, reporduction, mortality ; * original data of ECI 2008 were used plus two recent NOECs	46.5
Amphipoda	*Gammarus pulex*, n=1; reproduction;	11.0
	Hyalella azteca, n=6; mortality	50.3
Insects	*Clistoronia magnifica, n=2; reproduction/mortality;*	10.4
	Chironomus riparius, n=1; growth;	16.9
	Paratanytarsus parthenogeneticus, n=2; growth/reproduction	40.0
Fish	Catostomus commersoni; n=1; growth/mortality;	12.9
	Ictalurus punctatus, n=2; growth/mortality;	13.0
	Oncorhynchus mykiss, n=5; growth; * original data of ECI 2008 were recalculated	12.2
	Salvelinus fontinalis, n=5; growth;	15.6
	Pimephales promelas, n=4; growth;	19.7
	Oncorhynchus kisutch, n=3; mortality; * original data of ECI 2008 were recalculated	22.3
	Esox lucius; n=1; growth/mortality;	34.9
	Perca fluviatilis, n=1; growth;	39.0
	Pimephales notatus, n=2; growth;	56.2
	Noemacheilus barbatulus, n=1; mortality;	120
Amphibians	Xenopus laevis n=1, growth	40.0
	Rana pipiens n=1, growth	71.0

The cumulative frequency distribution (SSD) of the non-normalised species mean NOEC values towards Cu is presented in the following figure.

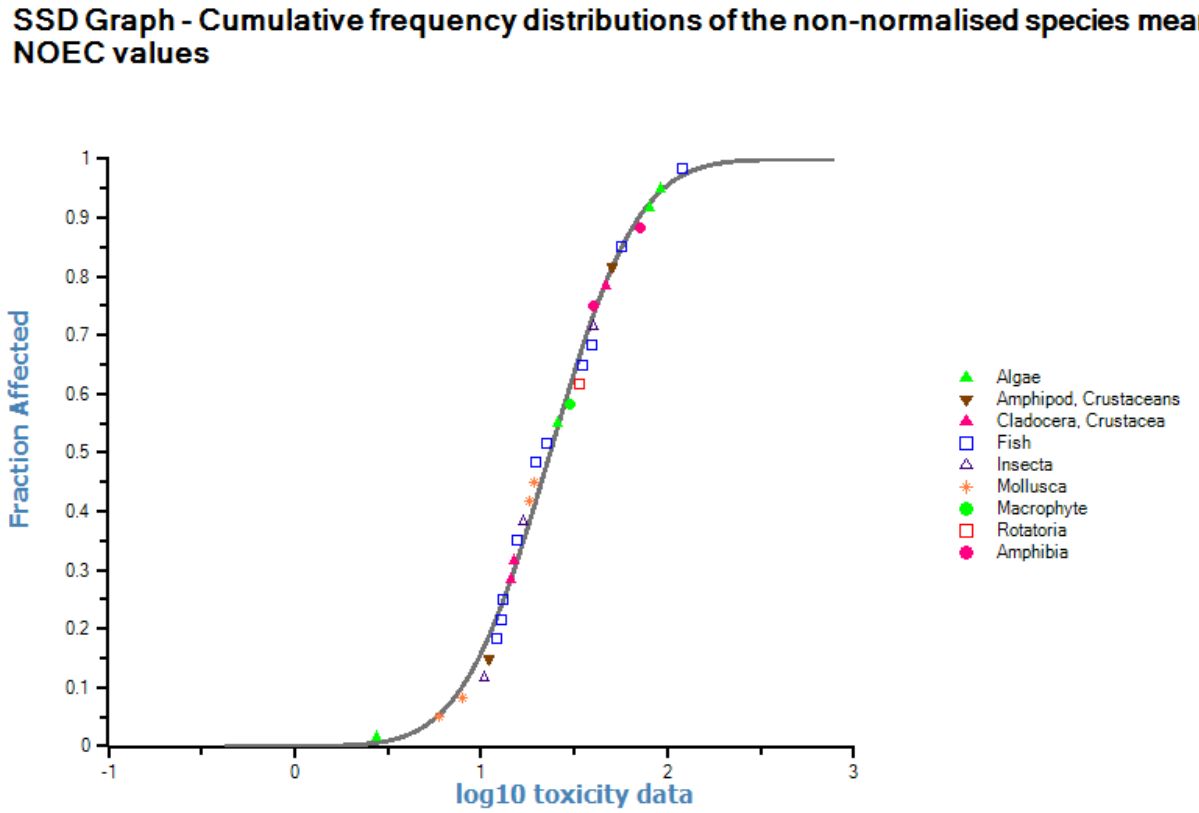


Figure 2: The cumulative frequency distributions of the non-normalised species mean NOEC values from the Cu toxicity tests in the dataset of freshwater organisms presented in ECI (2008b) and the additional values (log normal curve fitting, ETX programme).

The assumption of normal distribution of the input data is accepted at all significance levels using the Anderson-Darling (data shown), Kolmogorov-Smirnov and Cramer-Mesis tests. Details of the calculations are shown below.
The generic median HC_5 for long-term effects was estimated to be 5.68 µg.L^{-1}.

Table 5: Statistical characteristics for the SSD for generic freshwater NOEC values

Hazardous concentrations: HC_5 results					
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**		
LL HC_5	3.53	0.548	lower estimate of the HC_5		
HC_5	5.68	0.755	median estimate of the HC_5		
UL HC_5	8.08	0.907	upper estimate of the HC_5		
spr HC_5	2.29	0.359	spread of the HC_5 estimate		
Goodness of Fit Toxicity data					
Anderson-Darling test for normality					
Sign. level	**Critical**	**Normal?**		**AD Statistic:**	**n:**
0.1	0.631	Accepted		0.1853	30
0.05	0.752	Accepted			
0.025	0.873	Accepted			
0.01	1.035	Accepted			

Table 6: Non-normalised "species mean" NOEC range (total risk approach) that are used as input values for deriving the HC_5 values as a basis for the freshwater. Median 5th percentile values with 90% confidence bound (HC_5 with 90 % CI) for freshwater ecosystem in case of statistical extrapolation and using the assessment factor approach.

	Non-normalised scenario		
	Interval of "species mean" NOEC values	**HC_5 with (90 % CI)**	**AF = 5**
Total risk approach (n =30)	2.75 - 120 µg.L^{-1}	5.68 (3.53 – 8.08) µg.L^{-1}	**1.14**

Long-term test data were available for eight taxonomic groups (the crustacean classes amphipoda and cladocera are shown as an individual group in the SSD graph).
The ETX 2.0 software (Van Vlaardingen, 2003) was used for the HC_5 calculation. The database for a species sensitivity distribution (SSD) based upon long-term exposure covered 30 NOEC datapoints after aggregation per species (geometric mean).

The approach for HC_5 derivation using non normalised toxicity data shows partly a high intraspecies variability in NOEC values for some species. Some of the derived species mean values and the HC_5 are therefore subjected to a relative high level of uncertainty.

Following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an assessment factor between 1 and 5 can be applied to the HC_5 value of 5.68 µg Cu/L^{-1} obtained with a SSD method. Due to the partly high intraspecies variability of the NOEC values an assessment factor of 5 is considered appropriate for the derivation of a generic QS resulting in a preliminary AA-$EQS_{generic, freshwater, eco}$ of 1.14 µg Cu/L^{-1} in terms of non-normalised total copper concentration.

The AA-$EQS_{generic, freshwater, eco}$ of 1.14 µg Cu.L^{-1} is protective for the species listed above concerning long-term exposure towards copper ions since the EQS is lower than lower estimate of the HC_5 value and below lowest algal NOEC of 2.75 µg Cu/L^{-1}.

8.3.1.2 Non-normalised HC_5 for surface waters presented in ECI (2008)

For comparison, the approach presented by the ECI (2008) is summarised in the following chapters. In chapter 8.3.13 the quality standards obtained using the Bioligand Model (BLM) are shown.
The table below (presented in ECI, 2008) summarises the non-normalised species mean NOEC values for the most sensitive endpoint used for the HC_5 derivation in surface waters.

Table 7: Summary of the "species mean" NOECs (total risk approach) in µg Cu.L^{-1} (with most sensitive endpoints and number of datapoints) (taken from ECI, 2008).

Taxonomic group	Non-normalised "species mean" NOEC values (µg Cu.L^{-1})
Algae	43.1 (*Pseudokirchneriella subcapitata, n=12; growth*); 138.0 (*Chlorella vulgaris, n=17; growth*); 79.8 (*Chlamydomonas reinhardtii, n=4; growth*)
Higher plants	30.0 (*Lemna minor, n=1; growth)*
Rotifer	33.5 (*Brachionus calyciflorus*; n=4; intrinsic rate of growth)
Molluscs	8.0 (*Campeloma decisum, n=2; mortality);* *6.0 (Juga plicifera, n=1; mortality);* *19.1 (Villosa iris, n=1; mortality);* *18.3 (Dreissenia polymorpha, n=2; filtration rate)*
Cladocerans	13.1 (*Ceriodaphnia dubia, n=10; reproduction*); 12.6 (*Daphnia magna, n=1; growth*); 14.5 (*Daphnia pulex, n=9; mortality*)
Insects	10.4 *(Clistoronia magnifica, n=2; reproduction/mortality*); 16.9 (*Chironomus riparius, n=1; growth*); 40.0 (*Paratanytarsus parthenogeneticus, n=2; growth/reproduction*)
Amphipods	11.0 (*Gammarus pulex, n=1; reproduction*); 50.3 (*Hyalella azteca, n=6; mortality*)
Fish	13.0 (*Ictalurus punctatus, n=2; growth/mortality*); 20.8 (*Oncorhynchus kisutch, n=2; mortality*); 11.6 (*Oncorhynchus mykiss, n=4; growth*); 14.0 (*Salvelinus fontinalis, n=5; growth*); 17.8 (*Pimephales promelas, n=4; growth*); 56.2 (*Pimephales notatus, n=2; growth*); 39.0 (*Perca fluviatilis, n=1; growth*); 120.0 (*Noemacheilus barbatulus, n=1; mortality*); 12.9 (*Catostomus commersoni*; n=1; growth/mortality); 34.9 (*Esox lucius*; n=1; growth/mortality);

The cumulative frequency distribution (SSD) of the non-normalised species mean NOEC values towards Cu is presented in the following figure.

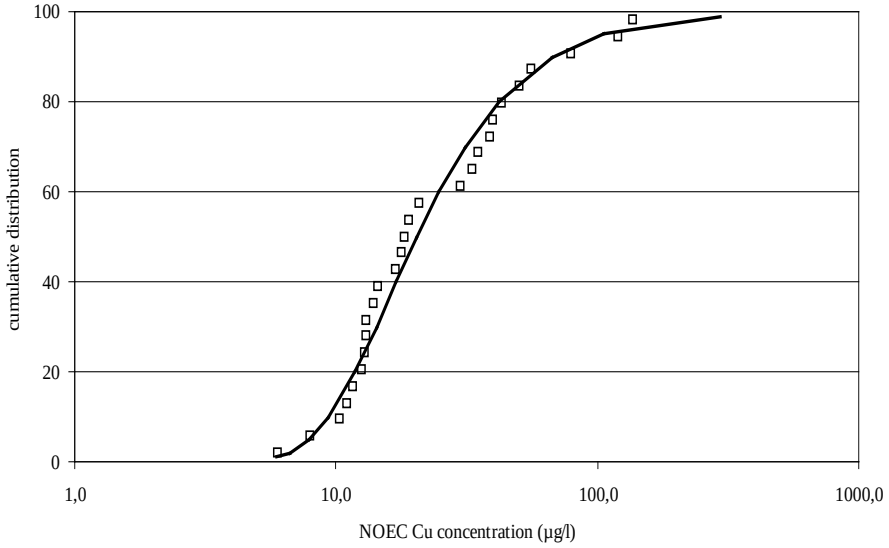


Figure 3: The cumulative frequency distributions of the non-normalised species mean NOEC values from the Cu toxicity tests in the dataset of freshwater organisms presented in ECI, 2008. Observed data and Pearson V distribution curve (best fitting curve) for the dataset fitted on the data (taken from ECI, 2008).

Using statistical extrapolation results in a HC_{50} (HC_5 at median (50th %) confidence value) of 7.3 µg.L^{-1} (6.1-7.9 µg.L^{-1}) based on the non-normalised NOEC data with the best fitting approach. Using log normal curve fitting on the non-normalised NOEC data, results in a HC_5 (HC_5 at 50th % confidence value) of 6.1 µg.L^{-1} (3.7-8.6 µg.L^{-1}) assuming complete bioavailability of the metal ion.

Table 8: Non-normalised "species mean" NOECs (total risk approach) that are used as input values for deriving the HC_5 values as a basis for the freshwater. Median 5th percentile values with 90% confidence bound ($HC_{5\text{-}50}$ with 5% and 95% CI) for freshwater ecosystem in case of statistical extrapolation and using the assessment factor approach. All values in µg/L (taken from ECI, 2008).

	Non-normalised scenario			
	Interval of "species mean" NOEC values	**$HC_{5\text{-}50}$ with 5% and 95% CI using the "best fit"**	**$HC_{5\text{-}50}$ with 5% and 95% CI using the "log normal curve fitting"**	**AF = 10**
Total risk approach (n =27)	6.0-120.0 µg.L^{-1}	7.3 (6.1-7.9) µg.L^{-1} Pearson V	6.1 (3.7-8.6) µg.L^{-1} log-normal	**0.6**

The approach for $HC_{5\text{-}50}$/PNEC derivation using dissolved (not normalised) toxicity data shows a very high intraspecies variability in NOEC for some species. The derived species mean values and HC_5 are therefore subjected to a relative high level of uncertainty.
ECI (2008) applied an assessment factor of 10 on the lowest $HC_{5\text{-}50}$ deriving a PNEC (AA-$EQS_{freshwater, eco}$) of 0.6 µg Cu/L^{-1}.

8.3.1.3 BLM-normalised $HC_{5\text{-}50}$ for surface waters according to ECI (2008)

Presented in ECI (2008)

For copper and copper compounds [Cu, CuO, Cu_2O, $CuSO_4$ and $Cu_2Cl(OH)_3$] a Voluntary Risk Assessment Report (VRAR) for long-term effects of copper was prepared under the European existing chemicals regulation voluntary RAR which was prepared by industry stakeholders* and managed by the European Copper Institute (ECI).
The environmental sections of the report have been agreed by the Technical Committee on New and Existing Substances (TC NES, see EC, 2008) and have been sent to the Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER) for final review. SCHER (2009) agreed to the total risk approach and the consideration of the copper bioavailability by normalization using BLM.

A lot of information is available on the chronic toxicity of Cu towards aquatic organisms. In the VRAR (2008) only the most reliable ecotoxicity data from standard and non-standardised tests were incorporated into this risk assessment. Copper toxicity data were intensively reviewed, re-evaluated and retained on the basis of reliability and relevance criteria.
A summary of the environment part of the VRAR is summarized in the TC NES scientific opinion (EC, 2008):
"For the freshwater pelagic compartment, 139 individual NOEC/EC_{10} values resulting in 27 different species-specific NOEC values, covering different trophic levels (fish, invertebrates and algae) were used for the PNEC derivation.
The large intra-species variabilities in the reported single species NOECs were related to the influence of test media characteristics (e.g., pH, dissolved organic carbon, hardness) on the

* Voluntary risk assessments are to be found at the ECHA website: http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/transitional-measures/voluntary-risk-assessment-reports.

bioavailability and thus toxicity of copper. Species-specific NOECs were therefore calculated after normalizing the NOECs towards a series of realistic environmental conditions in Europe (typical EU scenario's, with well-defined pH, hardness and DOC). Such normalization was done by using chronic copper bioavailability models (Biotic Ligand Models), developed and validated for three taxonomic groups (fish, invertebrates and algae) and additional demonstration of the applicability of the models to a range of other species. The species-specific BLM-normalized NOECs were used for the derivation of log-normal Species Sensitivity Distributions (SSD) and HC_{5-50} values (the median fifth percentile of the SSD), using statistical extrapolation methods. The HC_{5-50} values of the typical EU scenarios ranged between 7.8 to 22.1 µg Cu/L. Additional BLM scenario calculations for a wide range of surface waters across Europe further demonstrated that the HC_{5-50} of 7.8 µg Cu/L, is protective for 90 % of the EU surface waters and can thus be considered as a reasonable worst case for Europe in a generic context.
Copper threshold values were also derived for three high quality mesocosm studies, representing lentic and lotic systems. The mesocosm studies included the assessment of direct and indirect effects to a large variety of taxonomic groups and integrate potential effects from uptake from water as well as from food.

BLM-calculated HC_{5-50} values (Assessment Factor (AF)=1) were used as PNEC for the risk characterisation. The HC_{5-50} (AF=1) of 7.8 µg Cu/L was used as reasonable worst case PNEC for Europe in a generic context in absence of site-specific information on bioavailability parameters (pH, DOC, hardness). The AF=1 was chosen in relation to the uncertainty of considerations covering 1) the mechanism of action; 2) the overall evaluation of the database; 3) the robustness of the HC_{5-50}values; 4) corrections for bioavailability (reducing uncertainty); 5) the sensitivity analysis with regards to DOC and read-across assumptions; 6) the factor of conservatism "built in into" the data and assessment (such as no acclimation of the test organisms and no pre-equilibration of test media); 7) results from multi-species mesocosm studies and 8) comparison with natural backgrounds and optimal concentration ranges for copper, an essential metal."

BLM Normalisation

In the VRAR (ECI, 2008) the selected 139 individual NOEC/EC_{10} values were normalised towards typical physico-chemical conditions occurring in typical region specific EU surface waters. The scenarios were selected as examples for typical surface waters in Europe covering a wide range of physico-chemical conditions:
- pH between 6.7 and 8.2;
- hardness between 27.8 and 350 mg/L $CaCO_3$,
- DOC between 2.5 and 12.0 mg/L)

These typical eco-regions (bio-availability scenarios) covering 90 % of the EU waters, based on an extensive evaluation of the available monitoring data (ECI, 2008).

The physical-chemical characteristics of the scenarios are summarised in Table 9 and Table 10. The lake scenarios represent sensitive systems, i.e. oligotrophic and acidic lakes. The freshwater scenarios were selected on their ecological relevance, and cover water types with ranges of nutrient status (both oligo- and eutrophic), flow regimes (both lentic and lotic), and geography (Italy, the Netherlands, Sweden, and the United Kingdom) (ECI, 2008).

Table 9: Summary of the phys.-chem. characteristics of the different selected scenarios (taken from ECI, 2008).

	Type	Name	Country	pH	Hardness (mg/l $CaCO_3$)	DOC (mg/l)	Na (mg/l)	Alkalinity (mg/l $CaCO_3$)	Reference
Rivers	Small (ditches with flow rate of ± 1,000 m^3/d)	/	The Nether-lands	6.9	350.1 (Ca: 88.2; Mg: 31.6 mg/L)	12.0	59.8	265	Van Tilborg, 2002
	Medium (rivers with flow rate of ± 200,000 m^3/d)	River Otter River Teme	United Kingdom	8.1 7.6	165 (Ca: 46.9; Mg: 11.6 mg/L) 159 (Ca: 49.9; Mg: 8.4 mg/L)	3.2 8.0	14.2 12.9	116 118	HMS database
	Large (rivers with flow rate of ± 1,000,000 m^3/d)	River Rhine	The Nether-lands	7.8	217 (Ca: 68.9; Mg: 10.9 mg/L)	2.8	36.8	119	Van Tilborg, 2002
	Mediterranean river	River Ebro	Spain	8.2	273 (Ca: 72.9; Mg: 22.1 mg/L)	3.7	5.3	35.8	Heijerick, 2006
Lakes	Oligotrophic systems	Lake Monate	Italy	7.7	48.3 (Ca: 13.6; Mg: 3.5 mg/L)	2.5	2.3	50.6	Euro-Ecole, 2002
	Acidic system	/	Sweden	6.7	27.8 (Ca: 8.7; Mg: 1.5 mg/L)	3.8	7.7	13.6	Riksinven-tering lakes database
Boundaries	Foregs database [1)]			6.4-8.3	/	0.9-17.0			
	Swad database [2)]			6.6-8.1	16.4-253	2.6-12.4			

[1)] Foregs database, maps representing the range of physico-chemistry encountered in the EU surface waters: http://www.gsf.fi/publ/foregsatlas/index.php

[2)] Surface water database (SWAD)

Table 10: Comparison of the phys.-chem. conditions of the different scenarios versus EU surface waters (Swad database) (taken from ECI, 2008).

	Type	Scenario *		
		pH	H (mg/l $CaCO_3$)	DOC (mg/l C)
Rivers	Small (ditch) Medium Large	Low Medium-high Medium	High Medium High	Very hHigh Medium-low Low
	Mediterranean	High	High	Low
Lakes	Oligotrophic systems Acidic system	Medium Low	Low Low	Low Low

* Low (L): when the phys.-chem. in the system ≈ 10^{th} % of abiotic factor in EU surface waters;
Medium (M): when the phys.-chem. in the system ≈ 50^{th} % of abiotic factor in EU surface waters;
High (H): when the phys.-chem. in the system ≈ 90^{th} % of abiotic factor in EU surface waters.

According to ECI (2008), the BLMs developed for chronic fish (*P. promelas* and *O. mykiss*), invertebrates (*D. magna*) and algae (*R. subcapitata*) were used for normalising chronic NOEC values of respectively fish, invertebrates and algae species. Normalisation of the higher plant *L. minor* was performed using the algal BLM. For the normalisation, the DOC type is unknown and therefore, as recommended by Dwane and Tipping (1998) (cfr chronic effects section), 50 % of the DOC is considered as active fulvic acids. Therefore for computational purposes, all DOC concentration have been divided by a factor of 2 and the humic acid fraction has been set at 0.01 %.

An overview of all individual normalised toxicity data for the different species for all selected scenarios is provided in Table 11 and the resulting SSD curves are shown in Figure 4.

Table 11: Overview of the individual BLM-normalised NOEC values for the different eco-regions (taken from ECI, 2008).

Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)	Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)	Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)	Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)
Acidic lake (Sweden)		**River Ebro (Spain)**		**River Teme (UK)**		**River Otter (UK)**	
Brachionus calyciflorus	10.6	*Brachionus calyciflorus*	7.9	*Brachionus calyciflorus*	13.9	*Brachionus calyciflorus*	5.3
Oncorhynchus kisutch	12.1	*Juga plicifera*	10.3	*Juga plicifera*	18.2	*Juga plicifera*	7.0
Juga plicifera	13.7	*Pseudokirchneriella subcapitat*	14.0	*Clistoronia magnifica*	32.1	*Clistoronia magnifica*	12.4
Ictalurus punctatus	16.2	*Clistoronia magnifica*	17.8	*Dreissenia polymorpha*	34.0	*Campeloma decisum*	13.7
Oncorhynchus mykiss	19.4	*Dreissenia polymorpha*	19.0	*Campeloma decisum*	35.2	*Dreissenia polymorpha*	13.8
Catostomus commersoni	20.3	*Campeloma decisum*	19.5	*Ceriodaphnia dubia*	41.6	*Pseudokirchneriella subcapitata*	15.6
Clistoronia magnifica	22.9	*Ceriodaphnia dubia*	23.0	*Daphnia magna*	47.9	*Ceriodaphnia dubia*	16.4
Dreissenia polymorpha	23.0	*Daphnia magna*	26.4	*Pseudokirchneriella subcapitata*	53.9	*Daphnia magna*	18.8
Campeloma decisum	24.9	*Chlamydomonas reinhardtii*	28.3	*Villosa iris*	55.3	*Villosa iris*	21.8
Salvelinus fontinalis	27.3	*Chlorella vulgaris*	30.0	*Oncorhynchus kisutch*	65.0	*Gammarus pulex*	29.0
Ceriodaphnia dubia	28.4	*Villosa iris*	30.3	*Gammarus pulex*	72.5	*Oncorhynchus kisutch*	30.3
Daphnia magna	32.6	*Gammarus pulex*	39.5	*Ictalurus punctatus*	80.9	*Chlamydomonas reinhardtii*	30.3
Pimephales promelas	35.5	*Lemna minor L.*	48.7	*Oncorhynchus mykiss*	91.8	*Chlorella vulgaris*	32.1
Villosa iris	36.8	*Oncorhynchus kisutch*	55.2	*Catostomus commersoni*	94.6	*Ictalurus punctatus*	37.7
Gammarus pulex	46.1	*Ictalurus punctatus*	65.6	*Chlamydomonas reinhardtii*	96.2	*Oncorhynchus mykiss*	42.9
Perca fluviatilis	54.6	*Oncorhynchus mykiss*	72.4	*Chlorella vulgaris*	100.2	*Catostomus commersoni*	44.3
Pseudokirchneriella subcapitata	57.6	*Catostomus commersoni*	74.2	*Salvelinus fontinalis*	116.5	*Lemna minor L.*	50.3
Esox lucius	71.0	*Daphnia pulex*	79.2	*Pimephales promelas*	140.8	*Salvelinus fontinalis*	55.6
Pimephales notatus	71.9	*Salvelinus fontinalis*	87.2	*Lemna minor L.*	144.7	*Daphnia pulex*	63.7
Daphnia pulex	85.8	*Chironomus riparius*	98.3	*Daphnia pulex*	146.9	*Pimephales promelas*	69.1
Chlamydomonas reinhardtii	85.9	*Pimephales promelas*	101.8	*Chironomus riparius*	183.9	*Chironomus riparius*	82.8
Noemacheilus barbatulus	89.8	*Hyalella azteca*	125.3	*Perca fluviatilis*	191.5	*Perca fluviatilis*	96.0
Chlorella vulgaris	90.2	*Perca fluviatilis*	129.9	*Esox lucius*	236.1	*Hyalella azteca*	115.4
Chironomus riparius	106.5	*Paratanytarsus parthenogenetic*	146.9	*Hyalella azteca*	238.7	*Esox lucius*	124.9

Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)	Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)	Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)	Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)
Acidic lake (Sweden)		**River Ebro (Spain)**		**River Teme (UK)**		**River Otter (UK)**	
Lemna minor L.	119.3	*Esox lucius*	160.0	*Pimephales notatus*	239.1	*Pimephales notatus*	127.6
Hyalella azteca	143.5	*Pimephales notatus*	163.0	*Paratanytarsus parthenogenetica*	282.5	*Paratanytarsus parthenogenetica*	142.3
Paratanytarsus parthenogenetica	173.3	*Noemacheilus barbatulus*	204.8	*Noemacheilus barbatulus*	290.3	*Noemacheilus barbatulus*	167.0

Table 11: (continued): Overview of the individual BLM-normalised NOEC values for the different eco-regions (taken from ECI, 2008).

Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)	Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)	Species sensitivity	Normalised NOEC (µg/L)
Ditch (Netherlands)		**River Rhine (Netherlands)**		**Lake Monate (Italy)**	
Brachionus calyciflorus	17.1	*Brachionus calyciflorus*	5.9	*Brachionus calyciflorus*	7.5
Juga plicifera	22.6	*Juga plicifera*	7.7	*Juga plicifera*	9.7
Clistoronia magnifica	40.8	*Clistoronia magnifica*	13.4	*Clistoronia magnifica*	15.9
Dreissenia polymorpha	44.2	*Dreissenia polymorpha*	14.5	*Dreissenia polymorpha*	16.0
Campeloma decisum	45.0	*Campeloma decisum*	14.7	*Campeloma decisum*	17.2
Ceriodaphnia dubia	53.9	*Pseudokirchneriella subcapitata*	15.2	*Ceriodaphnia dubia*	19.6
Daphnia magna	62.3	*Ceriodaphnia dubia*	17.3	*Oncorhynchus kisutch*	21.4
Oncorhynchus kisutch	71.3	*Daphnia magna*	19.9	*Daphnia magna*	22.4
Villosa iris	72.5	*Villosa iris*	22.8	*Pseudokirchneriella subcapitata*	22.5
Ictalurus punctatus	91.6	*Oncorhynchus kisutch*	28.6	*Villosa iris*	25.2
Gammarus pulex	96.8	*Chlamydomonas reinhardtii*	28.9	*Ictalurus punctatus*	26.4
Pseudokirchneriella subcapitata	97.5	*Gammarus pulex*	29.9	*Oncorhynchus mykiss*	29.8
Oncorhynchus mykiss	106.0	*Chlorella vulgaris*	30.5	*Catostomus commersoni*	30.7
Catostomus commersoni	109.8	*Ictalurus punctatus*	35.4	*Gammarus pulex*	31.5
Salvelinus fontinalis	139.1	*Oncorhynchus mykiss*	40.2	*Chlamydomonas reinhardtii*	37.5
Chlamydomonas reinhardtii	167.7	*Catostomus commersoni*	41.4	*Salvelinus fontinalis*	37.6
Pimephales promelas	172.8	*Lemna minor L.*	47.2	*Chlorella vulgaris*	39.0
Chlorella vulgaris	175.1	*Salvelinus fontinalis*	51.9	*Pimephales promelas*	45.3
Daphnia pulex	205.4	*Daphnia pulex*	63.5	*Lemna minor L.*	53.7
Perca fluviatilis	245.9	*Pimephales promelas*	65.2	*Daphnia pulex*	57.6
Lemna minor L.	246.8	*Chironomus riparius*	82.3	*Perca fluviatilis*	61.1
Chironomus riparius	262.6	*Perca fluviatilis*	90.6	*Chironomus riparius*	70.4
Esox lucius	315.3	*Hyalella azteca*	120.3	*Esox lucius*	75.5
Pimephales notatus	320.2	*Esox lucius*	121.5	*Pimephales notatus*	76.5
Hyalella azteca	359.5	*Pimephales notatus*	124.5	*Noemacheilus barbatulus*	93.3
Noemacheilus barbatulus	403.9	*Paratanytarsus parthenogenetica*	152.0	*Hyalella azteca*	93.6
Paratanytarsus parthenogenetica	442.0	*Noemacheilus barbatulus*	168.6	*Paratanytarsus parthenogenetica*	111.2

The best fitting distribution was used for the calculation of the 50 % confidence level of the 5th percentile value (HC_{5-50}). The resulting HC_{5-50} values from the log-normal distribution for the freshwater ecosystems varied between 7.8 and 27.2 µg-L^{-1} (Table 11) and have been carried forward to the risk characterization (ECI, 2008).

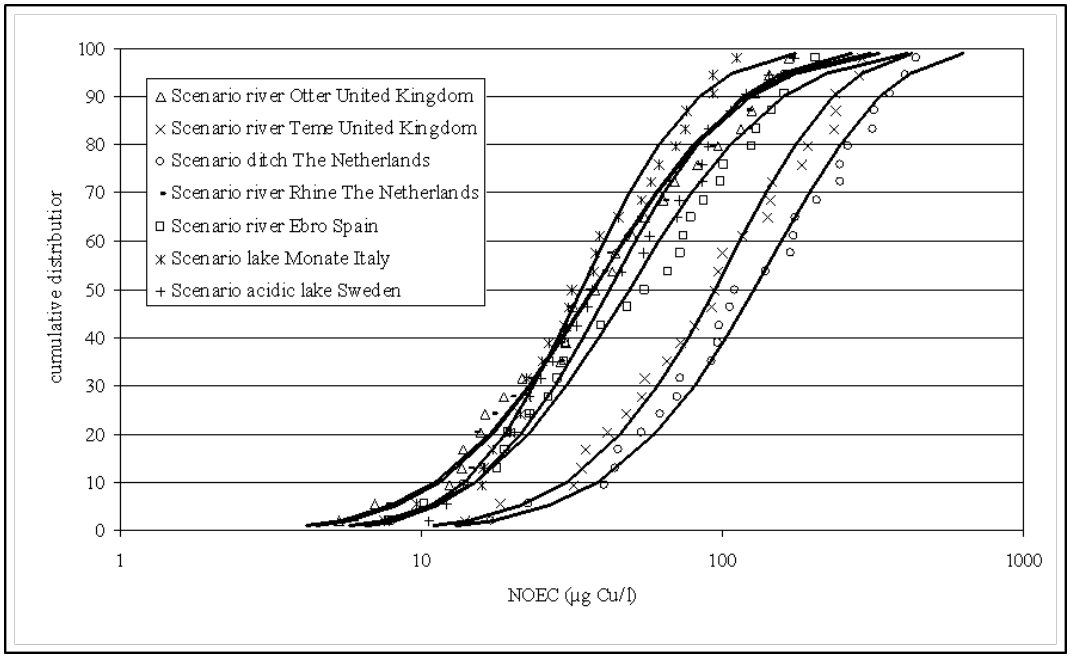


Figure 4: Overview of the SSD for the different freshwater eco-regions as a function of the DOC/pH content (taken from ECI, 2008).

Table 11 provides a summary of the HC_{5-50} (i.e at 50th % confidence limit together with 5th and 95th confidence limits) derived from the best fitting distribution selected according to the A/D goodness-of-fit statistics.

Table 11: HC_{5-50} (i.e. at 50th % confidence limit together with 5th and 95th confidence limits) derived from the best fitting distribution and log normal distribuiotn. All values in µg.L^{-1} (taken from ECI, 2008).

Scenario	HC_{5-50} (µg/L) using the best fitting distribution	HC_{5-50} (µg/L) using the log normal distribution
Ditch in The Netherlands	22.1 (19.8-24.2) beta	**27.2** (16.1-39.9) log-normal
River Otter in the United Kingdom	7.8 (4.4-11.7) log-normal	**7.8** (4.4-11.7) log-normal
River Teme in the United Kingdom	17.6 (15.9-19.2) beta	**21.9** (13.4-31.4) log-normal
River Rhine in The Netherlands	8.2 (4.7-12.1) log-normal	**8.2** (4.7-12.1) log-normal
River Ebro in Spain	9.3 (8.6-10.0) beta	**10.6** (6.1-15.8) log-normal
Lake Monate in Italy	10.6 (7.0-14.4) log-normal	**10.6** (7.0-14.4) log-normal
Acidic lake in Sweden	11.5 (11.1-12.0) beta	**11.1** (6.9-15.7) log-normal

ECI (2008) concluded and SCHER (2009) agreed that additional BLM scenario calculations for a wide range of surface waters across Europe demonstrated that the **HC_{5-50} of 7.8 µg Cu.L^{-1}** (normalised to pH 8.1, DOC 3.2 mg.L^{-1}, Na 14.2 mg.L^{-1}, alkalinity 116 mg $CaCO_3$.L^{-1}, hardness of 165 mg $CaCO_3$.L^{-1}) is protective for 90 % of the EU surface waters and can thus be considered as a reasonable worst case for Europe in a generic context.

8.3.2 Marine environment

In the VRAR (ECI, 2008) 57 NOEC values of 24 marine species belonging to the taxonomic groups of algae (n=4), invertebrates (n= 18) and fish (n=2) were used for a SSD approach. Using different statistical approaches, HC_5 values ranging from 4.8 and 5.2 µg $Cu.L^{-1}$ were calculated from data normalised to 2 $mg.L^{-1}$ DOC, corresponding to 1.3 - 1.4 µg $Cu.L^{-1}$ normalised to 0.2 $mg.L^{-1}$ DOC. The latter values are very close to marine background values. ECI (2008) proposed to apply an assessment factor of 2 since some relevant phyla (e.g. echinoderma, cnidarian) were not represented in the data set and no reliable mesocosm or semi-field studies were available.
This approach resulted in a PNEC (equivalent to $AA\text{-}QS_{saltwater\ water,\ eco}$) of 2.6 µg $Cu.L^{-1}$.
The Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER, 2009) agreed to the proposal of VRAR according with the Technical Committee on New and Existing Substances (TC NES, see EC, 2008) that if a reliable mesocosm study would confirm the HC_5 of 5.2 µg $Cu.L^{-1}$ an assessment factor of 1 would be applied (SCHER, 2009).

Recently, the United Kingdom Technical Advisory Group (WFD-UK TAG) provided an in-depth assessment for a PNEC derivation for marine waters ($AA\text{-}EQS_{reference,\ sw,\ eco}$) using the data of the VRAR (ECI, 2008) and data published after 2007 (Maycock, et al., 2012). 29 species NOECs (geometric means per species where applicable) belonging to eight different taxonomic groups were normalised to a pre-defined active DOC concentration of 0.5 $mg.L^{-1}$ (equivalent to 1 $mg.L^{-1}$ measured DOC in natural seawater) and the SSD approach was used to calculate a HC_5 concentration.
A HC_5 of 2.64 µg $Cu.L^{-1}$ was calculated (90 % confidence limits 1.6 - 3.9 $\mu g.L^{-1}$).
Additionally, data from an outdoor marine mesocosm study were presented (Foekema et al., 2010). The most sensitive endpoint was a reduction in reproduction success of the bivalve cockle (*Cerastoderma edule*) which was observed at concentrations ≥ 9.9 µg $Cu.L^{-1}$. For this parameter a NOEC of 5.7 µg $Cu.L^{-1}$ and an EC_{10} of 6.2 µg $Cu.L^{-1}$ could be derived (DOC concentrations between 2.8 and 4.2 $mg.L^{-1}$).

Over the course of this project the original non-normalised data presented in the UK-TAG assessment (Maycock et al., 2012) were used to derive a generic HC_5 concentration in a SSD approach (ETX 2.0 software; Van Vlaardingen, 2003).
For the SSD 38 marine species belonging to eight taxonomic groups (fish (n = 2), crustaceans (n = 12), mollusca (n = 10), polychaeta (n = 2), echinoderma (n = 3), coelenterate (n = 1), cnidarians (n = 3), algae (n = 5)) were considered. The criteria according to EC (2011) for applying a species sensitivity distribution (SSD) were fulfilled. If for one species several NOEC values based on the same toxicological endpoint were available, the geometric mean of these values was calculated, resulting in the “species mean” value. The “species mean” NOECs used in the SSD, are summarised in Table 12 below. The individual data are shown in Annex 3 (point 14).

The cumulative frequency distribution (SSD) of the non-normalised marine species mean NOEC values towards Cu is presented in Figure 5.
The assumption of normal distribution of the input data is accepted at all significance levels using the Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnov and Cramer-Mesis tests. Details of the calculations are shown below in Table 13.

The generic median HC_5 for long-term effects was estimated to be 4.69 $\mu g.L^{-1}$.
This threshold value is in good agreement with the NOEC of 5.7 $\mu g.L^{-1}$ obtained in the mesocosm study by Foekema et al. (2010).

Table 12: Summary of the "species mean" L/EC_{50} values (total risk approach) in µg $Cu.L^{-1}$ (with geometric species means) as used for the SSD modelling.

Taxonomic group	Species	Species (Mean) Acute Value (µg Cu/L) total
Fish	*Cyprinodon variegates*	57.8
	Atherinops affinis	61.8
Crustacea	*Artemia franciscana*	6.6
	Pandalus danae	9.9
	Cancer anthonyi	10
	Elminius modestus	10
	Tisbe battagliai	18
	Tisbe furcata	19.1
	Penaeus mergulensis	33
	Mysidopsis bahia	38
	Eurytemora affinis	51.1
	Echinogamma rus perlotti	100
	Penaeus monodon	145
Polychaeta	*Eudistylia vancouveri*	6.1
	Neanthes arenaceodentata	12.8
Chordata	*Ciona intestinalis*	22.6
Cnidaria	*Goniastrea aspera*	14.2
	Acropora tenuis	17.3
	Lobophytum compactum	36
Coelenterata	*Aiptasia sp*	70
Mollusca	*Mercenaria mercenaria*	6.2
	Mytilus galloprovincialis	7.9
	Mytilus edulis	8.2
	Placopecten magellanicus	10
	Crassostrea virginica	13.7
	Crassostreas gigas	18.3
	Crassostrea virginica	19.1
	Protothaca staminea	18
	Mytilus trossulus	27.4
Echinoderma	*Palaemon elegans*	316
	Strongylocentrotus purpuratus	17.0
	Dendraster excentricus	30.2
Algae	*Nitzschia closterium*	0.8
	Phae dactylum tricornutum	4.1
	Macrocystis pyrifera	10.2
	Skeletonema costatum	13.7
	Fucus vesiculosus	21.1
	Nitzschia thermalis	32

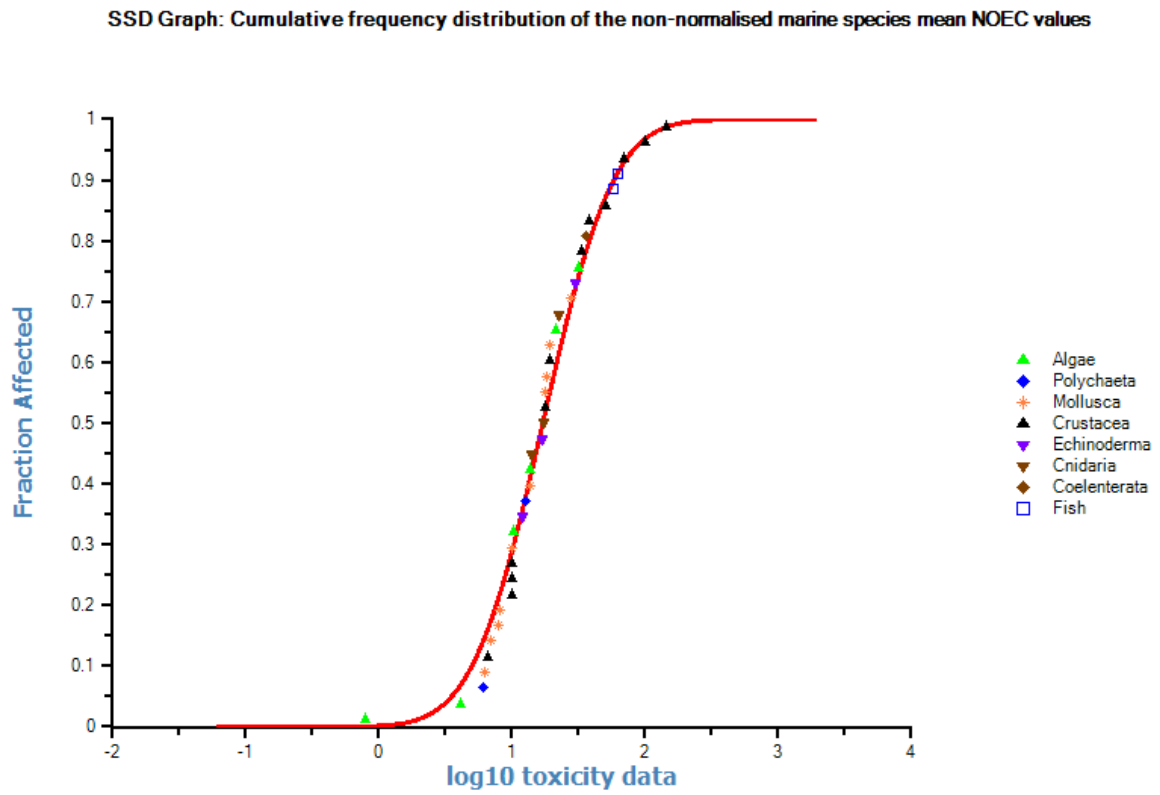


Figure 5: The cumulative frequency distributions of the non-normalised marine species mean NOEC values from the Cu toxicity tests in the dataset of marine organisms predominantly presented in ECI (2008d) and Maycock (2012) (log normal curve fitting, ETX programme).

Table 13: Statistical characteristics for the SSD for generic saltwater NOEC values

Hazardous concentrations : HC_5 results					
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**		
LL HC_5	2.21	0.344	lower estimate of the HC_5 (90 % C)		
HC_5	3.48	0.542	median estimate of the HC_5		
UL HC_5	4.94	0.694	upper estimate of the HC_5 (90 % CI)		
spr HC_5	2.24	0.349	spread of the HC_5 estimate		
Goodness of Fit Toxicity data:					
Anderson-Darling test for normality					
Sign. level	**Critical**	**Normal?**		**AD Statistic:**	**n:**
0.1	0.631	Accepted		0.3896	39
0.05	0.752	Accepted			
0.025	0.873	Accepted			
0.01	1.035	Accepted			

Table 14: Non-normalised "species mean" L/EC_{50} range (total risk approach) that are used as input values for deriving the HC_5 values as a basis for the marine water. Median 5th percentile values with 90% confidence bound (HC_5 with 90 % CI) for marine ecosystems in case of statistical extrapolation and using the assessment factor approach.

	Non-normalised scenario		
	Interval of "species mean" NOEC values used for SSD	**HC_5 with (90 % CI)**	**AF = 5**
Total risk approach (n =38)	0.8 - 145 µg.L^{-1}	3.48 (2.21 – 4.94) µg.L^{-1}	**0.7**

The approach for HC_5 derivation using non normalised toxicity data shows a high intraspecies variability in NOEC values for some species. Some of the derived species–mean values and the HC_5 are therefore subjected to a relative high level of uncertainty.

Following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an assessment factor between 1 and 5 can be applied to the HC_5 value obtained with a SSD method. Due to the partly high intra-species variability of the NOEC values and since the data cover the minimum number of taxonomic groups (n = 8), an assessment factor of 5 is proposed for the derivation of the preliminary generic AA-$EQS_{generic, saltwater, eco}$ of 0.7 µg Cu/L^{-1} in terms of non-normalised total copper concentration.

The proposed AA-$EQS_{generic, saltwater, eco}$ of 0.7 µg Cu/L^{-1} is protective for the species listed above concerning long-term exposure to copper ions since the EQS is lower than the lowest species mean NOEC of 0.8 µg Cu/L^{-1}.

8.4 Derivation of $QS_{SEDIMENT}$

Freshwater environment

In the VRAR (ECI, 2008b) a detailed evaluation and assessment of effects of copper on sediment organisms was performed. High quality chronic toxicity test results (NOEC/L(E)C_{10}, n = 106) for 6 different sediment-dwelling organisms were compiled (please refer to Table 3-4 and Table 3-5 of ECI, 2008b) i.e. the amphipods *Hyalella azteca* (25 individual NOEC values) and *Gammarus pulex* (6 individual NOEC values), the oligochaetes *Tubifex tubifex* (39 individual NOEC values) and *Lumbriculus variegatus* (3 individual NOEC values), the insect *Chironomus riparius* (27 individual NOEC values) and the insect *Hexagenia* (6 NOEC values). The selected NOEC values range between 18.3 mg.kg^{-1} dry weight and >3158 mg/kg (min-max value).

The dataset was screened for reasonable worst case conditions (low acidic volatile sulphur AVS) and the organic carbon normalised dataset, containing only low AVS sediments, was used for a SSD approach (63 NOECs, 6 species-specific data points).
The "species mean" NOEC values used for the different sediment- dwelling organisms are listed in Table 15. The six species mean NOEC values reflect in fact 63 NOEC values screened to be representative of reasonable worst case conditions (low AVS levels).
A summary of the results is provided in Table 15.

Table 15: Species geometric mean NOEC values (total risk approach) for all sediment dwelling organisms (+ number (#) of data points). Data for the most sensitive endpoint selected for each species are underlined (taken from ECI, 2008).

Organism	Most sensitive endpoint	Species mean NOEC (µmol/g OC)
Tubifex tubifex	Survival	158.2 (# 10)
	Growth	34.1 (# 5)
	Reproduction	104.0 (# 10)
Hyalella azteca	Survival	142.0 (# 7)
	Growth	73.6 (# 7)
Chironomus riparius	Survival	53.9 (# 5)
	Growth	50.5 (# 5)
	Reproduction	40.9 (# 2)
Lumbriculus variegatus	Biomass	59.7 (# 2)
Gammarus pulex	Survival	55.5 (# 2)
	Growth	31.1 (# 2)
Hexagenia sp.	Survival	130 (# 3)
	Growth	98.6 (# 3)

Finally, regarding the derivation of a PNEC sediment (equivalent with the AA-$QS_{sediment}$) it was summarised and concluded in the VRAR (ECI, 2008b):

"***a. Derivation of the PNEC***
The sediment PNEC can be derived using a weight of evidence approach considering different sources and tiers of information : (1) pelagic ecotoxicity data in combination with Kd values derived through different approaches, (2) sediment ecotoxicity data, (3) soil ecotoxicity data and soil bioavailability models and (4) mesocosm/field ecotoxicity. Such a weight of evidence approach is highly relevant considering the relative small benthic ecotoxicity data set

(1) Using the EqP approach, $HC_{5\text{-}50\ sediment\ (EP)}$ values were derived for seven EU scenario's, representative for the physico-chemical characteristics of EU surface waters (see aquatic effects section). The scenario-specific $HC_{5\text{-}50\ sediment\ (EP)}$ values were calculated from the scenario-specific aquatic $HC_{5\text{-}50}$ values (using 139 NOECS from 27 species, including 7 benthic species) and the application of following Kd values : the EU median $Kd_{suspended\ solids}$, the EU median $Kd_{sediment}$, scenario-specific Kd values, calculated from WHAM VI Kd ($_{WHAM)}$. These approaches resulted in the $HC_{5\text{-}50\ sediment\ (EP\ SS)}$, $HC_{5\text{-}50\ sediment\ (EP\ sed)}$ and $HC_{5\text{-}50\ sediment\ (EP\ WHAM)}$. Considering the relevance of organic carbon binding, all values were normalized for their organic carbon content. For each approach, the lowest $HC_{5\text{-}50\ s}$ (1833 to 3808 mg Cu/kg OC) were selected as the reasonable worst case $HC_{5\text{-}50\ sediment\ (EP)}$ values.

(2) Available single species sediment exposure tests resulted in 106 individual chronic NOEC values. Research data revealed the importance of organic carbon and the Acid Volatile Sulfide pool to control the chronic toxicity of Cu towards sediment-dwelling organisms. The derivation of the freshwater $HC_{5\text{-}50\ sediment\ (benthic\ SSD)}$ for copper has thus been based on the organic carbon normalized dataset, using only low AVS sediments and includes 6 species-specific data points (see above) representing 62 NOEC values. The $HC_{5\text{-}50\ sediment\ (benthic\ SSD)}$ and their 5th/95th confidence limits), using the best fitting and log normal fittings are respectively 1741 (1112-2071) and 2021 (1963-2110) mg Cu/kg OC. A sensitivity analysis was carried out using additional Q2 data as well as acute benthic ecotoxicity data. The benthic taxonomic groups evaluated in this report thus include: insects (Chironomus, mayflies and stoneflies), molluscs (mussels and snails), oligochaetes (Tubifex and Lumbriculus), crustacean (amphipods, crayfish, shrimp, prawns) and biofilms.
Comparing the $HC_{5\text{-}50\ s}$ from the tier 1 and tier 2 further show:

- no significant differences between the RWC $HC_{5\text{-}50}$ **sediment (EP, WHAM),** $HC_{5\text{-}50}$ **sediment (EP,SS)** and $HC_{5\text{-}50}$ **sediment (benthic SSD),** could be detected*.
- that the RWC $HC_{5\text{-}50}$ **sediment (benthic SSD)** is a factor 1.9 (best fit) to 2.2 (log normal) lower (not significant at the 0.05 level, but significant at the 0.1 level) than the $HC_{5\text{-}50}$ **sediment (EP-Sed)**. The comparison therefore indicates a higher binding affinity in natural sediments compared to the ones used for the benthic ecotoxicity tests, as confirmed by the comparison of the Kd values measured in the spiked sediments versus natural sediments .

(3) Considering sediments as "wet soils" allows a comparison between the $HC_{5\text{-}50}$ values, derived from sediment NOECs with OC normalization and the $HC_{5\text{-}50}$ values derived from soil NOEC data (251 NOECs, covering 19 species of plants/invertebrates and 9 microbial endpoints) and soil bioavailability models (pH, OC and CEC normalizations). The comparison, for a range of representative sediment scenario's, shows that, the $HC_{5\text{-}50\ s}$ estimated from respectively sediment and soil data are highly correlated and that the $HC_{5\text{-}50}$ values derived from the sediment NOECs/OC normalization was on average between a factor 0.7 to 0.8 below $HC_{5\text{-}50}$ values derived from soil NOECs/bioavailability models (no significant differences could be detected) between the OC carbon based $HC_{5\text{-}50}$ values derived. This comparison therefore adds further evidence on the protective nature of the $HC_{5\text{-}50\ \text{sediment (benthic SSD)}}$ values, derived from benthic ecotoxicity tests.

(4) Sediment threshold values and benthic NOECs are available from the 4 mesocosm studies and one field cohort study. The studies cover ecotoxicological relevant endpoints for a wide range of taxonomic groups important for the benthic structure as well as the benthic functions (e.g. microbial degradation). The lowest mesocosm organic carbon normalized NOEC (4285 mg Cu/kg OC) is a factor 2.1 (best fit) to 2.5 (log normal) above the $HC_{5\text{-}50\ \text{sediment (benthic SSD)}}$. An organic carbon based $HC_{5\text{-}50\ \text{sediment (mesocosm SSD)}}$ (5^{th} and 95^{th} Confidence limits) was calculated as 3007 (2204-3743) mg Cu/kg OC. The mesocosm $HC_{5\text{-}50}$ is a factor 1.5 to 1.7 above the derived $HC_{5\text{-}50\text{sediment (benthic SSD)}}$ (not significant at 0.05 level but significant differences at the 01 level). The mesocosm data therefore clearly demonstrate that the $HC_{5\text{-}50\ \text{sediment}}$ values, derived through equilibrium partitioning and single species sediment toxicity testing are protective for a wide range of benthic organisms, tested in a variety of conditions. The mesocosm validations include multi-exposure routes and multi-species interactions and account for benthic structures as well as functions (including sediment decomposition).

Table 8-16 : Summary of the $HC_{5\text{-}50\ \text{sediment}}$ values under tier 1 and tier 2. All $HC_{5\text{-}50s}$ (mg Cu/kg OC) are based on best fitting distributions, except for the $HC_{5\text{-}50\ \text{sediment}}$ (SSD) values representing best fitting as well as log normal distributions.

Approaches	**RWC $HC_{5\text{-}50}$ and 90% confidence interval (5^{th} and 95^{th} CL)**	**RWC $HC_{5\text{-}50}$ and 95% confidence interval (2.5^{th} and 97.5^{th} CL)**
EP-WHAM & RWC scenario	1833 (1642-2007)	1833 (1434-2040)
EP-Kd_{SS} & RWC scenario	2359 (1331-3539)	2359 (1162-3599)
EP-Kd_{sed} & RWC scenario	3808 (2148-5712)	3808 (1876-5806)

* To judge whether the differences between several approaches are statistically significant, the overlap of the associated confidence intervals can be examined. No overlap indicates a significant difference and overlap is judged as not significant. Two factors influencing the type-I error (α) rate should however be taken into account:
In general, a no significant different conclusion by the overlap method also implies rejection by standard classical statistical testing, but not vice versa. Thus the overlap method is less powerful than standard classical statistical testing. Several papers (Payton et al., 2003, Journal of Insect Science 3:34; Barr, 1969, Journal of Quality Technology 1:256-258; Nelson, 1989) indicated that the Type-I error (α) is around 0.5-1% (instead of 5%) for a confidence interval of 95%.
On the other hand, multiple comparisons are made between several scenarios. To account for simultaneous statistical inference, the Type-I error rate for each individual comparison should be corrected to obtain an overall 5% Type-I error for all comparisons as a whole. The Type-I error for one individual comparison in a series of 5 comparisons is less than 1%.
In conclusion, 95% confidence intervals allow to indicatively assess significant differences for around five comparisons at an overall Type-I error rate of 5%.

Sed SSD-best fit & low AVS	2021 (1963-2110)	2021 (1960-2115)
Sed SSD-lognormal & low AVS	1741 (1112-2071)	1741 (989-2086)
Mesocosm/field SSD lognormal	3007 (2204-3743)	3007 (2021-3776)

From this analysis it is concluded that the $HC_{5\text{-}50\text{sediment (benthic SSD)}}$ obtained from the sediment ecotoxicity data and obtained from best fitting (2021 mg Cu/kg organic carbon) or log normal distributions (1741 mg Cu/kg organic carbon) will protect benthic organisms from copper exposures under toxic conditions.
The log-normal value (1741 mg Cu/kg organic carbon) will be carried forward as the basic safe PNEC for sediments, characterized by low AVS content (median AVS of 0.15 mM AVS/kg dry weight))." (ECI, 2008b).

The uncertainty analysis conducted in the VRAR (ECI, 2008b) revealed that there was no need for applying an additional assessment factor on the HC_5 value. The lowest HC_5 value of 1741 mg Cu.kg OC^{-1} equivalent to 87 $mg.kg^{-1}$ dry weight (for a sediment with 5 % organic carbon) was used for the PNEC calculation.

The PNEC derived from the log normal SSD distribution (87 $mg.kg^{-1}$ dry weight) was carried forward by the authors of the VRAR to the risk characterisation as the basic safe threshold value for sediments, characterised by low AVS content (median AVS of 0.15 mM AVS/kg dry weight).

In the present project $HC_{5\ \text{sediment (EqP)}}$ values were derived using the EqP approach for comparison according to the formula given in the Guidance Document (EC, 2011). The values were calculated from the non-normalised $AA\text{-}QS_{\text{freshwater, eco, generic}}$ of 1.1 $\mu g\text{-}L^{-1}$ and the EU median $Kd_{\text{suspended solids}}$ (30 246 $L.kg^{-1}$) and the EU median Kd_{sediment} (24 409 $L.kg^{-1}$).
These approaches resulted in the $HC_{5\ \text{sediment (EP SS)}}$ and $HC_{5\text{sediment (EP Sed)}}$ of 333 and 537 mg $Cu.kg^{-1}$ OC, equivalent to 16 600 and 26 800 µg $Cu.kg^{-1}$ sediment dry weight (5 % organic carbon).
For the proposal of a more realistic $QS_{\text{sediment freshwater}}$ it is preferred to derive the QS from sediment-biotests, as perfomed by ECI (2008).
The $QS_{\text{sediment freshwater}}$ is proposed to be 87000 $\mu g.kg^{-1}$ dry weight for the present report.

Marine environment

There were no NOEC data available from toxicity test with marine sediment and direct exposures of copper. The PNEC derived from the pelagic marine PNEC (2.6 µg $Cu.L^{-1}$) was therefore used in an equilibrium partitioning approach (ECI, 2008c). The median Kd values for estuarine waters (56 234 L.kg-1) and marine waters (131 826) were used.

SCHER (2009) comments on $PNEC_{\text{marine}}$ obtained in the VRAR (ECI, 2008):
"For sediments, sufficient reliable toxicity data are not available. Therefore the partitioning method is applied. Considering the characteristics of marine and estuarine sediments, PNECs of 338 and 144 mg Cu/kg dw respectively are calculated. The SCHER agrees with this approach, limited to marine sediments. It is the opinion of the SCHER that estuarine conditions are too variable for being described by a unique value based on average characteristics."

Following the above approach, the $QS_{\text{sediment saltwater}}$ is proposed to be in the range between 144 000 and 338 000 $\mu g.kg^{-1}$ dry weight for the present report.

8.5 Proposal for QS values

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	SSD acute data, non-normalised HC_5 : 7.1 µg.L^{-1}	3[1]	2.4 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$[3]			
AA-$QS_{freshwater, eco,generic reference}$	SSD chronic data, non-normalised HC_5 : 5.7 µg.L^{-1}	5	1.1 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco, generic}$	SSD chronic data, non-normalised HC_5 : 3.5 µg.L^{-1}	5	0.7 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, sed.}$	SSD chronic data normalised to 5 % OC HC_5 : 87000 µg.kg^{-1} dw (ECI, 2008)	1	87000 µg.kg^{-1}_{dw} [2]
AA-$QS_{saltwater, sed.}$	$PNEC_{saltwater, eco}$: 2.6 µg.L^{-1} (ECI, 2008)	EqP	338000 µg.kg^{-1}_{dw} [2]
AA-$QS_{estuarine water, sed.}$	$PNEC_{estuarine water, eco}$: 2.6 µg.L^{-1} (ECI, 2008)	EqP	144000 µg.kg^{-1}_{dw} [2]

[1] Lower than AF 10 recommended in Guidance Document No. 27 (EU, 2011) due to the narrow acute:chronic ratio (see US EPA (2007): „Final acute chronic ratio (FACR) of 3.22 was calculated as the geometric mean of the ACRs for sensitive freshwater species, *C. dubia, D. magna, D. pulex, O. tshawytscha*, and *O. mykiss* along with the one saltwater ACR for *C. variegatus*“.

[2] according to ECI (2008c, d). European Voluntary Risk Assessment.

[3] In general, freshwater species tend to be more sensitive than saltwater species. Therefore it can be concluded that the generic QS derived for freshwater is protective for pelagic marine organisms.

8.6 Secondary poisoning

SCHER (2009) accepted the conclusion of the VRAR (ECI, 2008) that there is enough evidence in the literature to support that copper is not biomagnified in the aquatic and terrestrial food web.

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Not relevant	-
Avian oral toxicity	Not relevant	-

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment Factor	Tentative QS
No assessment required	Not relevant		

8.7 Human health

For humans, the derivation of a biota standard is triggered solely on the basis of the hazardous properties of the chemical of interest. Copper compounds are generally classified as “Harmful if swallowed (H302 or R22, respectively). Since there is no indication towards concern from secondary poisoning nor trophic chain transfer (SCHER, 2009; ECI, 2008c) a derivation of a risk limit for human health based on the consumption of fishery products is not required.

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	No assessment required	-
CMR	No	-

The assessment of its effects on human health via consumption of fishery products is not required according to the Guidance document No. 27 (EC, 2011).

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$
Human health	-	-	-

Human health via consumption of drinking water			Master reference
Existing drinking water standard(s)	Directive 98/83/EC	2000 µg.L^{-1}	EC, 1998
	BfR :	525 µg.L^{-1}	BfR, 2013
	MW_{TW} (UBA) :	10.0 µg.L^{-1}	

8.8 Mode of action

Information on the mode of action of copper exposure indicated that the target tissue for copper toxicity were the water/organism interface with cell wall and gill-like surfaces acting as target biotic ligands in all species investigated (EC, 2008). Detailed information on the mechanisms of metal toxicity in algae, fish and invertebartes are presented in the VRAR (ECI, 2008b).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

For the references oft the VRAR test data and the acute US EPA data please refer to ECI (2008) and US EPA (2007), respectively.

Arthur, J.W. and Leonard, E.N. (1970). Effects of copper on Gammarus pseudolimnaeus, Physa integra, and Campeloma decisum in soft water. Journal of the Fisheries Research Board of Canada 27(7), 1277-1283. As cited in ECI, 2008b

Aruoja, V., Dubourguier, H.-C., Kasemets, K. and Kahru, A. (2009). Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO2 to microalgae Pseudokirchneriella subcapitata. Science of the Total Environment 407, 1461-1468.

Belanger S.E., Farris J.L. and Cherry D.S. (1989). Effects of diet, water hardness, and population source on acute and chronic copper toxicity to Ceriodaphnia dubia. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 18, 601-611.

Belanger S.E. and Cherry D.S. (1990). Interacting effects of pH acclimation, pH, and heavy metals on acute and chronic toxicity to Ceriodaphnia dubia (Cladocera). Journal of Crustacean Biology 10(2), 225-235.

BfR (2013). Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte. Aktualisierte Information Nr. 030/2013 des BfR vom 3. Dezember 2013.

Biesinger, K. E. and Christensen, G. M. (1972). Effects of various metals on survival, growth, reproduction and metabolism of Daphnia magna. Fish. Res. Board Can. 29, 1691-1700.

Birke, M., Rauch, U., Raschka, H., Wehner, H., Kringel, R., Gäbler, H.-E., Kriete, C., Siewers, U. and Kantor, W. (2006). Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächenwässern und Bachsedimenten. Vorabexemplar (641 pp.) in: Rohstoffe, B.f.G.u. (Ed.). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover (unveröffentlicht).

Cairns, J.Jr. and Scheier, A. (1968). A Comparison of the Toxicity of Some Common Industrial Waste Components Tested Individually and Combined. Prog. Fish-Cult. 30(1):3-8.

Cerda B. and Olive J.H. (1993). Effects of diet on seven day Ceriodaphnia dubia toxicity tests. Ohio J. Sci. 93(3), 44-47.

Chynoweth, D.P., Black, J.A. and Mancy, K.H. (1976). Effect of Organic Pollutants on Copper Toxicity to Fish, 145-158. In: Toxicity to Biota of Metal Forms in Natural Water, Int. Joint Comm., Windsor, Ontario, Canada.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

De Schamphelaere et al. (2006a). Cross–phylum comparison of a chronic biotic ligand model to predict chronic toxicity of copper to a freshwater rotifer, Brachionus calyciflorus. Ecotoxicology and Environmental Safety 63, 189-195. As cited in ECI, 2008b.

De Schamphelaere et al. (2006b). Bioavailability models for predicting copper toxicity to freshwater green micro-algae as a function of water chemistry. Environmental Science and Technology 40, 4514-4522. As cited in ECI, 2008b.

Dwane, G. C. and Tipping, E. (1998). Testing a humic speciation model by titration of copper-amended natural waters. Environ. Int. 24(5-6): 609-616.

EC (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

EC (2008). Opinion of the TC NES on the Environment Part of Industry Voluntary Risk Assessments on Copper and Copper compounds. Ispra, 16/06/2008.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2014). Database on registered substances. Registration dossiers for copper and other copper compounds. Joint submission dossiers. Available at http://www.echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances

ECI (2008a). European Union Risk Assessment Report. Voluntary Risk Assessment (Vrar) Of Copper, Copper II Sulphate Pentahydrate, Copper(I)Oxide, Copper(II)Oxide, Dicopper Chloride Trihydroxide (CAS No: 7440-50-8, 7758-98-7, 1317-3-1, 1317–38–0, 1332-65-6) EINECS No: 231–159–6, 231–847–6, 215-270-7, 215–269–1, 215-572-9. Responsible for this voluntary risk assessment : European Copper Institute (ECI). Chapter1 – General Substance Information. Chapter 2 – General Information on Exposure. Authours of these chapters : I.Schoeters, T.Gerschel, K.Delbeke
Available at: http://echa.europa.eu/de/copper-voluntary-risk-assessment-reports.

ECI (2008b). European Union Risk Assessment Report (see ECI, 2008a). Chapter 3.2 – Environmental effects, 3.2.1. General Approach, 3.2.2. Effects to Freshwater Organisms.

ECI (2008c). European Union Risk Assessment Report (see ECI, 2008a). Chapter 3.2.4. Effects to Freshwater Sediment Organisms.

ECI (2008d). European Union Risk Assessment Report (see ECI, 2008a). Chapter 3.2.7. Effects to Marine Organisms.

ECI (2008e). European Union Risk Assessment Report (see ECI, 2008a). Chapter Reference List.

EHC 200 (1998). Environmental Health Criteria No. 200. , as cited in internal PSM Database of German Federal Environment Ageny (UBA).

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commision Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Euro-Ecole (2002). As cited by ECI, 2008a.

Foekema, E.M., Kramer, K.J.M., Kaag, N.H.M.B., Sneekes, A.C., Hoornman, G., Lewis, W., Vander Vlies, E.M. (2010). Determination of the biological effects and fate of dissolved copper in outdoor marine mesocosms. IMAREA Wageningen UR. Amsterdam, NL.

FOREGS (2005). Geochemical atlas of europe - Statistical data of analytical results. http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php
http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/articles/Statistics.pdf.

Fort, D.J. and Stover, E.L. (1996). Effect of low-level copper and pentachlorophenol exposure on various early life stages of Xenopus laevis. ASTM Special Technical Publication 1306, 188-203.

Goettl, J.P.Jr., J.R.Sinley and Davies, P.H. (1972). Laboratory Studies: Water Pollution Studies. In: L.E.Yeager and D.T.Weber (Eds.), Colorado Fish. Res. Rev. No. 7, Div. Game Fish Parks, Ft. Collins, CO:36-49.

Heijerick (2006). As cited by ECI, 2008a.

Heijerick D.G., Bossuyt B.T.A., Indeherberg M., Mingazinni M., Janssen C.R. (2002a). Effects of varying physico-chemistry of European surface waters on the copper toxicity to the green algae Pseudokirchneriella subcapitata. Submitted for publication.

Heijerick DG, De Schamphelaere KAC and CR Janssen, (2002b). Predicting acute zinc toxicity for Daphnia magna as a function of key water chemistry characteristics: Development and validation of a Biotic Ligand Model. Environmental Toxicology and Chemistry 21, 1309-1315.

Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H.-C. and Kahru, A. (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO2 to bacteria Vibrio fischeri and crustaceans Daphnia magna and Thamnocephalus platyurus. Chemosphere 71, 1308-1316.

Hillenbrand, T., Toussaint, D., Böhm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A., Hoffmann, M., Kreißig, J. and Kotz, C. (2005). Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden - Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen. UBA-Texte 19/05(Forschungsbericht 202 242 20/02). Federal Environment Agency, Germany (UBA).

Juhnke, I., Lüdemann, D. (1978). Ergebnisse der Untersuchung von 200 chemischen Verbindungen auf akute Fischtoxizität mit dem Goldorfentest. Z. Wasser Abwasser Forsch. 11, 161-164.

Kosalwat, P. and Knight, A.W. (1987). Acute toxicity of aqueous and substrate-bound copper to the midge, chironomus decorus. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 16, 275-282.

Kusel-Fetzmann et al. (1989). (Uba PSM-Database) Scenedesmus

Kusel-Fetzmann, E. and Latif, M. (1989). Vergleichende Toxizitätsbestimmung ausgewählter Schadstoffe mittels Algen als Indikatororganismen. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Wien. Eigenverlag. As cited in PSM-Database of UBA (2014)

Levy, J.L., Stauber, J.L., Wakelin, S.A. and Jolley, D.F. (2009). The effect of bacteria on the sensitivity of microalgae to copper in laboratory bioassays. Chemosphere 74, 1266-1274.

Lide, C.R. (2009). CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition. As cited in ECHA (2014).

Maund, S.J., Taylor, E.J. and Pascoe, D. (1992). Population responses of the freshwater amphipod crustacean Gammarus pulex to copper. Freshwater Biology 28, 29-36.

Maycock, D., Merrington, G. and Peters, A. (2012). Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: Copper (saltwater) (for consultation). Water Framework Directive - United Kingdom Technical Advisory Group (WFD-UKTAG). , SNIFFER, 25 Greenside Place, Edinburgh, EH1 3AA, Scotland.

McKim J.M. and Benoit D.A. (1971). Effects of long-term exposures to copper on survival, growth, and reproduction of brook trout (Salvelinus fontinalis). Journal of the Fisheries Research Board of Canada 28, 655-662.

McKim J.M., Eaton J.G. and Holcombe G.W. (1978). Metal toxicity to embryos and larvae of eight species of freshwater fish - II: copper. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 19(5), 608-616.

Mount, D.I. and Norberg, T.J. (1984). A seven-day life cycle cladoceran toxicity test. Environmental Toxicology and Chemistry 3, 425-434.

Muyssen, B.T.A. and Janssen, C.R. (2007). Age and exposure duration as a factor influencing cu and zn toxicity toward daphnia magna. Ecotoxicology and Environmental Safety 68, 436-442

Nebeker A.V., Savonen, C., Baker, R.J. and McCrady, J.K. (1984). Effects of copper, nickel and zinc on the life cycle of the caddisfly Clistoronia magnifica (Limnephilidae). Environmental Toxicology and Chemistry 3, 645-649.

Nebeker, A.V., Stinchfield, A. Savonen, C. and Chapman, G.A. (1986). Effects of copper, nickel and zinc on three species of Oregon freshwater snails. Environ. Toxicol. Chem. 5(9), 807-811.

Norberg, T.J. and D Mount, D.I. (1985). A New Fathead Minnow (Pimephales promelas) Subchronic Toxicity Test. Environ. Toxicol. Chem. 4(5), 711-718.

Pardue, W.J., and T.S. Wood (1980). Baseline toxicity data for freshwater Bryozoa exposed to copper, cadmium, chromium and zinc. J. Tenn. Acad. Sci. 55, 27-3 1. As cited in US EPA (2007).

Patil, H.S. and Kaliwal, M.B. (1986). Relative Sensitivity of a Freshwater Prawn Macrobrachium hendersodyanum to Heavy Metals. Aquat. Sci. Fish. Abstr. 16(10):15944-1Q16; C.A. Sel. Environ. Pollut. 1:106-1519V (1987); Environ. Ecol. 4(2), 286-288.

PSM Database (internal) of the German Federal Environmental Ageny (UBA).

SCHER (2009). Scientific opinion on the voluntary risk assessment report on copper and its compounds, environmental part. Scientific Committee on Health and Environmental Risks, European Commission. 12 Februrary 2009.

Schubauer-Berigan, M.K., Dierkes, J.R., Monson, P.D. and Ankley, G.T. (1993). pH-dependent toxicity of cadmium, copper, nickel, lead and zinc to Ceriodaphnia dubia, Pimephales promelas, Hyalella azteca and Lumbriculus variegatus. Environ. Toxciol. Chem. 12(7):1261-1266.

See, C.L., Buikema, A.L., and Cairns, J.Jr., (1974). The Effects of Selected Toxicants on Survival of Dugesia tigrina (Turbellaria). ASB (Assoc. Southeast. Biol.) Bull. 21(2):82

Snell, T.W., Moffat, B.D., Janssen, C. and Persoone, G. (1991). Acute toxicity tests using rotifers. Iii. Effects of temperature, strain, and exposure time on the sensitivity of brachionus plicatilis. Environmental Toxicology and Water Quality 6, 63-75.

Taylor, J.L. (1978). Toxicity of Copper and Zinc in Two Arkansas Streams to Mosquitofish (Gambusia affinis). Bios 49(3): 99-106.

Taylor E.J., Maund S.J. and Pascoe D. (1991). Evaluation of a chronic toxicity test using growth of the insect Chironomus riparius Meigen. In: Bioindicators and Environmental Management. Jeffrey D.W. and Madden B. (eds), Academic Press, United Kingdom, pp. 343-352.

Teisseire, H., Couderchet, M. and Vernet, G. (1998). Toxic responses and catalase activity of Lemna minor exposed to folpet, copper and their combination. Ecotoxicology and Environmental Safety 40, 194-200. As cited in ECI (2008b).

US EPA (2007). United States Environmental Protection Agency. Aquatic life ambient freshwater quality criteria - copper. 2007 revision. Office of Water 4304T. EPA-822-R-07-001, February 2007. This document can be downloaded from EPA's website at: http://www.epa.gov/waterscience/criteria/aqlife.html.

Van Tilborg (2002). As cited by ECI, 2008a.

Van Vlaardingen, P., Traas, T.P. and Aldenberg, T. (2003). ETX-2000, Normal Distribution Based Hazardous Concentration and Potentially Affected Fraction. Bilthoven, The Netherlands: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

Winner R.W. (1985). Bioaccumulation and toxicity of copper as affected by interactions between humic acid and water hardness. Water Research 19(4), 449-455.

12 ANNEX 1

Since there is a huge amount of data used by US EPA (2007) only the additional data used for the presented assessment are shown in the table beow. For the other data please refer to US EPA (2007).

Table 17: Overview of the L/EC50 (µg.L^{-1}) other than the data taken from US EPA (2007) for freshwater organisms.

Taxonomic group	Species	Test-duration	Endpoint	LC50 or EC50	Reference
Snail	*Juga plicifera*	14 d	LC50	**11**	Nebeker et al. 1986b im VRAR)
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**207**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**96.6**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**257**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1985
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**55**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**146**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**31.8**	Borgmann,U. and K.M.Ralph, 1983
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**36**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**266**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**102**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**341**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**92.8**	Borgmann,U. and C.C.Charlton, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**54**	Mount,D.I. and T.J.Norberg, 1984
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**5**	EHC 200, 1998
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**6.5**	Canadiam Water Qual. Guideline, 1993
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**7**	EHC 200, 1998
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**10**	Project 840821 May 1987
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**3.2**	Barata et al., 1998
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**3.2-15.4**	Barata et al., 1998
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**23.1**	Barata et al., 1998
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**23.1-119**	Barata et al., 1998
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**9.8**	Biesinger and Christensen, 1972
Cladocera	*Daphnia magna*	48 h	EC50	**70**	Heinlaan et al. 2008
Cladocera	*Simocephalus vetulus*	2 d	LC50	**57**	Mount,D.I. and T.J.Norberg, 1984
Crustacea	*Macrobrachium hendersodayanus*		LC50	**1750**	Patil, 1986
Crustacea, Anostraca	*Thamnocephalus platyurus.*	24 h	LC50	**40**	Heinlaan et al. 2008
Fish	*Oncorhynchus kisutc*	4 d	LC50	**17**	Buckley, 1983
Fish	*Oncorhynchus mykiss*	4 d	LC50	**250**	Goettl et al. 1972
Fish	*Oncorhynchus mykiss*	4 d	LC50	**13.8**	EHC 200, 1998
Fish	*Oncorhynchus mykiss*	4 d	LC50	**20**	RIVM Project 840821, 1987
Fish	*Oncorhynchus mykiss*	4 d	LC50	**135**	UBA PSM Database, Study

Taxonomic group	Species	Test-duration	Endpoint	LC50 or EC50	Reference
Fish	*Oncorhynchus mykiss*	4 d	LC50	**157**	UBA PSM Database, Study
Fish	*Pimephales promelas*	7 d	LC50	**70**	Norberg, 1985
Fish	*Pimephales promelas*	4 d	LC50	**140**	Pardue, 1980
Fish	*Poecilia reticulata*	4 d	LC50	**138**	Chynoweth, 1976
Fish	*Poecilia reticulata*	4 d	LC50	**112**	Chynoweth, 1976
Fish	*Poecilia reticulata*	4 d	LC50	**22**	RIVM Project 840821, 1987
Fish	*Lepomis macrochirus*		LC50	**1250**	Cairns, 1968
Fish	*Salvenilus fontenalis*	4 d	LC50	**100**	McKim and Benoit, 1971
Fish	*Thymallus arcticus*	4 d	LC50	**2.6**	EHC 200, 1998
Fish	*Leuciscus idus*	4 d	LC50	**400**	Juhnke and Lüdemann, 1978
Fish	*Leuciscus idus*	4 d	LC50	**800**	Juhnke and Lüdemann, 1978
Fish	Gambusia affinis		LC50	**56**	Taylor, 1978
Amphibia	*Rana pipiens*	4 d	LC50	**150**	Lande and Gutmann, 1973
Plathelminthes	*Dugesia tigrina*	4 d	LC50	**2450**	See, 1974
Bryozoa	*Lophopodella carteri*	4 d	LC50	**510**	Pardue, 1980
Bryozoa	*Pectinatella magnifica*	4 d	LC50	**140**	Pardue, 1980
Rotatoria	*Brachionus calyciflorus*	24 h	LC50	**26**	Snell et al. 1991

13 ANNEX 2

For the references of the studies listed in ECI (2008b) please refer to the reference chapter of ECI (2008e).

Table 18: Overview of the NOEC values and physico-chemical parameters (as far es available) for freshwater algae/higher plant tests. High quality Q1 NOEC values (growth rare) used in ECI (2008b) for the effects assessment are shown. New data published ot available later than 2007 are written in *italics.* Legend see below.

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exps. time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-resp.	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Chlamydomonas reinhardtii	Inoculum: 1,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	10 d	growth	**22**	/	FT	0.5*	T: 24°C; pH: 6.6; H: 25 mg/l CaCO3; DOC: 0.5 mg/l [(1)]	Recon-stituted	Schäfer et al., 1994
Chlamydomonas reinhardtii	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**178**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.02; H: 23 mg/l CaCO3; DOC: 9.84 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlamydomonas reinhardtii	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**108**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.03; H: 23 mg/l CaCO3; DOC: 9.84 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlamydomonas reinhardtii	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**96**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 8.11; H: 23 mg/l CaCO3; DOC: 9.84 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Geometric mean, ECI (2008)					**79.8**						
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**108.3**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.03; H: 97 mg/l CaCO3; DOC: 5.17 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**407.4**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.04; H: 99 mg/l CaCO3; DOC: 15.5 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**55.6**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.92; H: 388 mg/l CaCO3; DOC: 5.0 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**36.4**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.04; H: 242 mg/l CaCO3; DOC: 1.5 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**172.9**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.97; H: 389 mg/l CaCO3; DOC: 15.8 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**98.9**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.03; H: 244 mg/l CaCO3; DOC: 10.8 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**85.4**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.01; H: 486 mg/l CaCO3; DOC: 10.0 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**161.9**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 8.75; H: 243 mg/l CaCO3; DOC: 9.9 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**282.9**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.05; H: 244 mg/l CaCO3; DOC: 19.10 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exps. time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-resp.	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**187.8**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.01; H: 389 mg/l CaCO3; DOC: 5.0 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**510.2**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.05; H: 390 mg/l CaCO3; DOC: 15.2 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**31**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.88; H: 98 mg/l CaCO3; DOC: 5.3 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**188**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.88; H: 99 mg/l CaCO3; DOC: 15.7 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**404.1**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 5.5; H: 244 mg/l CaCO3; DOC: 10.3 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**158.7**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.07; H: 25 mg/l CaCO3; DOC: 10.3 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**83.9**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.03; H: 244 mg/l CaCO3; DOC: 10.8 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Chlorella vulgaris	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**132.3**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.04; H: 246 mg/l CaCO3; DOC: 10.2 mg/l	Recon-stituted	De Schamphelaere et al., 2006b
Geometric mean, ECI (2008)					**138.0**						
Chlorella sp. (PNG isolate)		*$CuSO_4$ (analytical grade)*	*3 d*	*Growt*	***2.3***		*S*			*artificial*	*Levy et al. 2009*
Chlorella sp. (NT isolate) (pH 5.7)		*$CuSO_4$ (analytical grade)*	*3 d*	*growt*	***4***		*S*			*artificial*	*Levy et al. 2009*
Updated geomean					***92.3***						
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**52.9**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.74; H: 10.0 mg/l CaCO3; DOC: 2.72 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**61.8**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.0; H: 12.4 mg/l CaCO3; DOC: 2.34 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**94.7**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 6.14; H: 7.9 mg/l CaCO3; DOC: 12 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**17.9**	yes	S	0.5*	T 20°C; pH: 7.66; H: 48.7 mg/l CaCO3; DOC: 2.52 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**49**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 8.0; H: 220 mg/l CaCO3; DOC: 6.42 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**35.4**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.84; H: 238 mg/l CaCO3; DOC: 8.24 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002a

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exps. time	Endpoint	NOEC (µg/l)	Dose-resp.	Test-type	Cb (µg Cu/l)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**23.1**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.93; H: 191 mg/l CaCO3; DOC: 1.99 mg/l	River	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**19.3**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.93; H: 191 mg/l CaCO3; DOC: 1.99 mg/l	River	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**56.4**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.69; H: 132 mg/l CaCO3; DOC: 6.13 mg/l	River	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**164**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.84; H: 166 mg/l CaCO3; DOC: 17.8 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**65.5**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 7.35; H: 134 mg/l CaCO3; DOC: 20.4 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002a
Pseudokirchneriella subcapitata	Inoculum: 10,000 c/ml	$CuSO_4$ (reagent grade)	3 d	growth	**15.7**	yes	S	0.5*	T: 20°C; pH: 8.16; H: 169 mg/l CaCO3; DOC: 1.7 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002a
Geometric mean, ECI (2008)					**43.1**						
Pseudokirchneriella subcapitata		*$CuSO_4$ (analytical grade)*	*3 d*	*growth*	***0.3***		*S*			*artificial*	Levy et al. 2009
Pseudokirchneriella subcapitata	*Inoculum: 10,000 c/ml*	*$CuSO_4$ (reagent grade)*	*3 d*	*growth*	***14***	*yes*	*S*			*OECD 201 medium*	Aruoja et al. 2009
Pseudokirchneriella subcapitata		*Cu^{2+}*	*3 d*	*growth*	***8.4***		*S*				Kusel-Fetzmann and Latif, 1989
Updated geomean					***25.7***						
Scenedesmus acutus		*no information*	*3 d*	*growth*	***2.3***		*s*			*Artificial*	Kusel-Fetzmann Fetzmann and Latif, 1989
Scenedesmus acutus		*no information*	*3d*	*growth*	***3.3***		*s*			*artificial*	Kusel-Fetzmann Fetzmann and Latif, 1989
Updated geomean					***2.75***						
Lemna minor	Double fronded colonies	$CuSO_4$ (analytical grade)	7 d	growth	**30**		S	0.5*	T: 25°C; pH: 6.5; H : 26.8 mg/l CaCO3; DOC: 0.5 mg/l (1)	artificial	Teisseire et al., 1998

References - Numbers in parathesis refers to footnotes in ECI (2008b) with test details
- DOC concentrations:
(1): DOC estimation of reconstituted water is 0.5 mg/l (De Schamphelaere and Janssen, 2002 (0.3 mg DOC/L); Ryan eta al., 2004 (0.4-0.5 mg DOC/L); Karman et al., 2004 (<0.1 mg DOC/L); Hollis et al, 1997 (0.4-0.6 mg DOC/L).
(2): DOC estimation for New River (USA) water extracted from the United States Geological Survey records (USGS). The USGS database reports TOC concentration of 3.65 mg/l, and assuming a DOC/TOC ratio of 0.8.
(3): DOC estimation for unknown river/lake water or for which no reliable DOC concentration could be estimated is 2.0 mg/l (Santore et al., 2002)

(4): DOC estimation for Clinch River (USA) water extracted from the United States Geological Survey records (USGS). The USGS database reports TOC concentration of 3.7 mg/l, and assuming a DOC/TOC ratio of 0.8.
(5): DOC estimation for Lester River (USA) water extracted from the United States Geological Survey records (USGS). The USGS database reports TOC concentration of 7.1 mg/l, and assuming a DOC/TOC ratio of 0.8.
(6): DOC estimation for deionized water (= 0.1 mg/l according to Santore et al., 2002) with addition of artificial humic acids (no addition; 0.15 mg/l; 0.75 mg/l; 1.5 mg/l). Conversion from humic acid content to organic carbon content was performed after using a factor of 2.
(7): DOC estimation for tap water is 1.0 mg/l (Santore et al., 2002)
(8): DOC estimation for spring water is 1.0 mg/l (Santore et al., 2002)
(9): DOC estimation for well water is 1.3 mg/l (Santore et al., 2002)
(10): DOC level of Markermeer (origin of the test water) was used as a basis for the DOC estimation; the Markermeer water was however filtered extensively over a sand bed to reduce the TOC (pers. communication)) and the resulting DOC value is therefore < 7.3 mg/L.
(11): DOC estimation for Chehalis River (USA) water extracted from the United States Geological Survey records (USGS). The USGS database reports TOC concentration of 3.6 mg/l, and assuming a DOC/TOC ratio of 0.8.
(12): DOC estimation for ultrapure deionized water (0.1 mg/l Santore et al., 2002) and well water (1.3 mg/l according to Santore et al., 2002) in a ratio of 90%/10% is 0.45 mg/l.
(13): DOC estimation for Lake Superior water is 1.0 mg/l (Santore et al., 2002)
(14): DOC estimation for demineralised/deionized water (0.1 mg/l Santore et al., 2002) and spring water (1.0 mg/l according to Santore et al., 2002) in a ratio of 50%/50% is 0.55 mg/l.
- test type
S: static; R: renewal; FT: flow through

Table 19: Overview of the NOEC values and physico-chemical parameters (as far es available) for freshwater invertebrates. High quality Q1 NOEC values used in ECI (2008b) for the effects assessment and bioavailability normalisation. New data published ot available later than 2007 are written in *italics.* Legend see table Table 17.

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/L)	Dose-response	Test type	Cb (µg Cu/L)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	7 d	reproduction	**10**	/	R	0.5*	T: 23°C; pH: 7.6; H: 85 mg/l CaCO3; DOC: 0.5 mg/l (1)	Reconstituted	Cerda & Olive, 1993
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	7 d	mortality	**20**	/	R	0.5*	T: 23°C; pH: 7.6; H: 85 mg/l CaCO3; DOC: 0.5 mg/l (1)	Reconstituted	Cerda & Olive, 1993
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	**10**	yes	S	1.5*	T: 25°C; pH: 9.0; H: 98 mg/l CaCO3; DOC: 2.9 mg/l (2)	River (New River)	Belanger & Cherry, 1990
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	**20**	yes	S	1.5*	T: 25°C; pH: 8.0; H: 114 mg/l CaCO3; DOC: 2 mg/l (3)	River (Amy Bayou)	Belanger & Cherry, 1990
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	**20**	yes	S	1.5*	T: 25°C; pH: 9.0; H: 114 mg/l CaCO3; DOC: 2 mg/l (3)	River (Amy Bayou)	Belanger & Cherry, 1990
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	**20**	yes	S	1.5*	T: 25°C; pH: 6.0; H: 182 mg/l CaCO3; DOC: 3 mg/l (4)	River (Clinch River)	Belanger & Cherry, 1990
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 8 h)	Not reported (not reported)	7 d	mortality	**19**	/	S	/	T: 25°C; pH: 7.0; H: 22 mg/l CaCO3; DOC: 2 mg/l (3)	River	Jop et al., 1995
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 8 h)	Not reported (not reported)	7 d	mortality	**4**	/	S	/	T: 25°C; pH: 6.95; H: 20 mg/l CaCO3; DOC: 0.5 mg/l (1)	Reconstituted	Jop et al., 1995
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	$Cu(NO_3)_2$ (reagent grade)	7 d	mortality	**122**	yes	R	3.4	T: 25°C; pH: 8.25; H: 100 mg/l CaCO3; DOC: 5.7 mg/l (5)	River (Lester River)	Spehar & Fiandt, 1985
Ceriodaphnia dubia	neonates (2-8 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	**6.3**	yes	S	1.5	T: 25°C; pH: 8.15; H: 94 mg/l CaCO3; DOC: 2.9 mg/l (2)	River (New River)	Belanger et al., 1989
Ceriodaphnia dubia	neonates (2-8 h)	Not reported (AA standard)	7 d	reproduction	**24.1**	yes	S	4.7	T: 25°C; pH: 8.31; H: 179 mg/l CaCO3; DOC: 3 mg/l (4)	River (Clinch River)	Belanger et al., 1989
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 8 h)	Not reported (not reported)	7 d	reproduction	**4**	/	S	/	T: 25°C; pH: 6.3-7.6; H: 20 mg/l CaCO3; DOC: 0.5 mg/l (1)	Reconstituted	Jop et al., 1995
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 8 h)	Not reported (not reported)	7 d	reproduction	**10**	/	S	/	T: 25°C; pH: 6.6-7.4; H: 22 mg/l CaCO3; DOC: 2 mg/l (3)	River	Jop et al., 1995
Ceriodaphnia dubia	neonates (< 24 h)	$Cu(NO_3)_2$ (reagent grade)	7 d	reproduction	**31.6**	yes	S	3.4	T: 25°C; pH: 8.25; H: 100 mg/l CaCO3; DOC: 5.7 mg/l (5)	River (Lester River)	Spehar & Fiandt, 1985

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/L)	Dose-response	Test type	Cb (µg Cu/L)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Geometric mean, ECI (2008)					**15.0**						
Daphnia magna	neonates	$CuCl_2$ (purity >99%)	21 d	growth	**12.6**	yes	R	2.6	T: 20°C; pH: 8.1; H: 225 mg/l CaCO3; DOC: 2 mg/l (3)	Lake (Lake Ijssel)	Van Leeuwen et al., 1988
Daphnia magna	neonates	$CuCl_2$ (purity >99%)	21 d	mortality	**36.8**	yes	R	2.6	T: 20°C; pH: 8.1; H: 225 mg/l CaCO3; DOC: 2 mg/l (3)	Lake (Lake Ijssel)	Van Leeuwen et al., 1988
Daphnia magna	neonates	$CuCl_2$ (purity >99%)	21 d	population growth	**36.8**	/	FT	2.6	T: 20°C; pH: 8.1; H: 225 mg/l CaCO3; DOC: 2 mg/l (3)	Lake (Lake Ijssel)	Van Leeuwen et al., 1988
Daphnia magna	neonates	$CuSO_4$ (reagent grade)	21 d	reproduction	**28**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 6.31; H: 10 mg/l CaCO3; DOC: 2.72 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002b
Daphnia magna	neonates	$CuSO_4$ (reagent grade)	21 d	reproduction	**21.5**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 6.1; H: 12.4 mg/l CaCO3; DOC: 2.34 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002b
Daphnia magna	neonates	$CuSO_4$ (reagent grade)	21 d	reproduction	**71.4**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.3; H: 238 mg/l CaCO3; DOC: 8.24 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002b
Daphnia magna	neonates	$CuSO_4$ (reagent grade)	21 d	reproduction	**68.8**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.06; H: 191 mg/l CaCO3; DOC: 1.99 mg/l	River	Heijerick et al., 2002b
Daphnia magna	neonates	$CuSO_4$ (reagent grade)	21 d	reproduction	**106**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 7.55; H: 132 mg/l CaCO3; DOC: 6.13 mg/l	River	Heijerick et al., 2002b
Daphnia magna	neonates	$CuSO_4$ (reagent grade)	21 d	reproduction	**181**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 7.5; H: 134 mg/l CaCO3; DOC: 20.4 mg/l	Lake	Heijerick et al., 2002b
Geometric mean, ECI (2008)					**46.2**						
Daphnia magna	*neonates*	*$CuCl_2$(reagent grade)*	*21 d*	*reproduction*	*75*	*yes*	*R*		*T: 20°C; pH: 7.6; H: 200 mg/l CaCO3; DOC: 4 mg/l*	*Reconstituted + DOC*	*Muyssen and Janssen, 2007*
Daphnia magna	*neonates*	*Cu-oxychloride*	*21 d*	*reproduction*	*30*	*yes*	*R*			*Reconstituted*	*UBA PSM database (Study DRE73981)*
Updated geomean					***46.5***						
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	42 d	mortality	**4**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.6; H: 57.5 mg/l CaCO3; DOC: 0.1 mg/l (6)	Deionized reconstituted	Winner, 1985
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	42 d	mortality	**20**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.5; H: 57.5 mg/l CaCO3; DOC: 0.475 mg/l (6)	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	42 d	mortality	**30**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.7; H: 57.5 mg/l CaCO3; DOC: 0.85 mg/l (6)	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/L)	Dose-response	Test type	Cb (µg Cu/L)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	42 d	mortality	**5**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.7; H:115 mg/l CaCO3; DOC: 0.1 mg/l (6)	Deionized reconstituted	Winner, 1985
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	42 d	mortality	**20**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.55; H: 115 mg/l CaCO3; DOC: 0.475 mg/l (6)	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	42 d	mortality	**40**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.55; H:115 mg/l CaCO3; DOC: 0.85 mg/l (6)	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	42 d	mortality	**10**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.55; H: 230 mg/l CaCO3; DOC: 0.175 mg/l (6)	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	42 d	mortality	**15**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.6; H: 230 mg/l CaCO3; DOC: 0.475 mg/l (6)	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985
Daphnia pulex	neonates (< 24 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	42 d	mortality	**20**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 8.6; H: 230 mg/l CaCO3; DOC: 0.85 mg/l (6)	Deionized reconstituted + DOC	Winner, 1985
Geometric mean, ECI (2008)					**14.5**						
Brachionus calyciflorus	neonates (< 2 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	2 d	reproduction	**8.2**	yes	S	0.3	T: 25°C; pH: 6.0; H: 100 mg/l CaCO3; DOC: 4.9 mg/l	Reconstituted	De Schamphelaere et al., 2006a
Brachionus calyciflorus	neonates (< 2 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	2 d	reproduction	**31.2**	yes	S	0.3	T: 25°C; pH: 6.0; H: 100 mg/l CaCO3; DOC: 14.5 mg/l	Reconstituted	De Schamphelaere et al., 2006a
Brachionus calyciflorus	neonates (< 2 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	2 d	reproduction	**47.8**	yes	S	0.3	T: 25°C; pH: 7.8; H: 100 mg/l CaCO3; DOC: 4.84 mg/l	Reconstituted	De Schamphelaere et al., 2006a
Brachionus calyciflorus	neonates (< 2 h)	$CuSO_4$ (reagent grade)	2 d	reproduction	**103**	yes	S	0.3	T: 25°C; pH: 7.8; H: 100 mg/l CaCO3; DOC: 14.7 mg/l	Reconstituted	De Schamphelaere et al., 2006a
Geometric mean, ECI (2008)					**33.5**						
Gammarus pulex	mixed sizes (1.5-14 mm)	$CuSO_4$ (not reported)	100 d	population response	**11**	yes	FT	2.6	T: 11°C; pH: 8.0; H: 103 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l (7)	Tap	Maund et al., 1992
Hyalella azteca	2 - 3 weeks old	$CuSO_4$ (not reported)	10 d	mortality	**50**	yes	S	/	T: 20°C; pH: 7.65; H: 36 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l (8)	Spring	Deaver & Rodgers, 1996
Hyalella azteca	2 - 3 weeks old	$CuSO_4$ (not reported)	10 d	mortality	**50**	yes	S	/	T: 20°C; pH: 7.8; H: 50 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l (8)	Spring	Deaver & Rodgers, 1996
Hyalella azteca	2 - 3 weeks old	$CuSO_4$ (not reported)	10 d	mortality	**82**	yes	S	/	T: 20°C; pH: 8.05; H: 64 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l (8)	Spring	Deaver & Rodgers, 1996
Hyalella azteca	2 - 3 weeks old	$CuSO_4$ (not reported)	10 d	mortality	**82**	yes	S	/	T: 20°C; pH: 7.5; H: 22 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/L (8)	Spring	Deaver & Rodgers, 1996

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Exposure time	Endpoint	NOEC (µg/L)	Dose-response	Test type	Cb (µg Cu/L)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Hyalella azteca	2 - 3 weeks old	$CuSO_4$ (not reported)	10 d	mortality	**30**	yes	S	/	T: 20°C; pH: 6.95; H: <10 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l [8]	Spring	Deaver & Rodgers, 1996
Hyalella azteca	<7 days old	Not reported (not reported)	35 d	mortality	**32**	yes	R	3	T: 22°C; pH: 7.6; H: 128 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l [7]	Tap	Othman & Pascoe, 2002
Geometric mean, ECI (2008)					**50.3**						
Chironomus riparius	eggs (< 12 h)	$CuSO_4$ (not reported)	10 d	growth	**16.9**	yes	R	0.5*	T: 20°C; pH: 6.8; H: 151 mg/l CaCO3; DOC: 0.5 mg/l [1]	Reconstituted	Taylor et al., 1991
Clistoronia magnifica	larvae 1st generation	$CuCl_2$ (reagent grade)	240 d	Life cycle	**8.3**	yes	FT	/	T: 15°C; pH: 7.3; H: 26 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l [9]	Well	Nebeker et al., 1984
Clistoronia magnifica	larvae- 2nd generation	$CuCl_2$ (reagent grade)	240 d	Life cycle	**13**	yes	FT	/	T: 15°C; pH: 7.3; H: 26 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l [9]	Well	Nebeker et al., 1984
Geometric mean, ECI (2008)					**10.4**						
Paratanytarsus parthenogeneticus	larvae (7 days old)	$CuSO_4$ (not reported)	16 d	growth	**40**	yes	/	0.5*	T: 23°C; pH: 6.9; H: 25 mg/l CaCO3; DOC: 0.5 mg/l [1]	Reconstituted	Hatakeyama & Yasuno, 1981
Paratanytarsus parthenogeneticus	larvae (7 days old)	$CuSO_4$ (not reported)	16 d	reproduction	**40**	yes	/	0.5*	T: 23°C; pH: 6.9; H: 25 mg/l CaCO3; DOC: 0.5 mg/l [1]	Reconstituted	Hatakeyama & Yasuno, 1981
Geometric mean, ECI (2008)					**40**						
Dreissenia polymorpha	18-22 mm	$CuCl_2$ (not reported)	63-77 d	Filtration rate	**13**	/	S	3	T: 15°C; pH: 7.9; H: 150 mg/l CaCO3; DOC: <7.34 mg/l [10]	Lake (Lake Markermeer)	Kraak et al., 1994
Dreissenia polymorpha	18-22 mm	$CuSO_4$ (not reported)	27 d	Filtration rate	**21**	yes	R	/	T: 13.4°C; pH: 7.8; H: 296 mg/l CaCO3; DOC: 1.0 mg/l [7]	Tap	Mersch et al., 1993
Geometric mean, ECI (2008)					**18.3**						
Villosa iris	glochidia	$CuSO_4$ (not reported)	30 d	mortality	**19.1**	yes	FT	3.2	T: 20.8°C; pH: 8.4; H: 152 mg/l CaCO3; DOC: 3.0 mg/l [4]	River (Clinch River)	Jacobson et al., 1997
Campeloma decisum	11 to 27 mm snail	$CuSO_4$ (ACS grade)	42 d	mortality	**8**	yes	FT	1.9	T: 15°C; pH: 8.15; H: 44.9 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l [7]	Tap	Arthur & Leonard, 1970
Campeloma decisum	11 to 27 mm snail	$CuSO_4$ (ACS grade)	42 d	mortality	**8**	yes	FT	1.9	T: 15°C; pH: 8.15; H: 44.9 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l [7]	Tap	Arthur & Leonard, 1970
Geometric mean, ECI (2008)					**8**						
Juga plicifera	mature	$CuCl_2$ (reagent grade)	30 d	mortality	**6**	/	FT	0.5*	T: 15°C; pH: 7.1; H: 21mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l [9]	Well	Nebeker et al., 1986

Table 20: Overview of the NOEC values and physico-chemical parameters (as far es available) for freshwater invertebrate tests. High quality Q1 NOEC values used in ECI (2008) for the effects assessment. New data published ot available later than 2007 are written in *italics.* Legend see table Table 17.

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Expos-ure time	Endpoint	NOEC (µg/L)	Dose-res-ponse	Test type	Cb (µg Cu/L)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Ictalurus punctatus	fry	$CuSO_4$ (analytical grade)	60 d	growth	**13**	yes	FT	3	T: 22°C; pH: 7.65; H: 186.3 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l (9)	Well	Sauter et al., 1976
Ictalurus punctatus	fry	$CuSO_4$ (analytical grade)	60 d	mortality	**13**	yes	FT	3	T: 22°C; pH: 7.65; H: 186.3 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l (9)	Well	Sauter et al., 1976
Geometric mean, ECI (2008)					**13**						
Noemacheilus barbatulus	adult (8.7 - 12.1 cm)	$CuSO_4$ (not reported)	64 d	mortality	**120**	yes	FT	2	T 11.9°C; pH: 8.26; H: 249 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l (9)	Well	Solbe & Cooper, 1976
Oncorhynchus kisutch	parr	Not reported (not reported)	61 d	growth or mortality	**22**	/	FT	/	T: 9.5 °C; pH: 7.15; H: 24.4 mg/l CaCO3; DOC: 2.9 mg/l (11)	River (Chehalis River)	Mudge et al., 1993
Oncorhynchus kisutch	fry	Not reported (not reported)	60 d	mortality; NOEC growth 21 µg/L	**18**	/	FT	/	T: 16.7 °C; pH: 7.4; H: 31.8 mg/l CaCO3; DOC: 2.9 mg/l (11)	River (Chehalis River)	Mudge et al., 1993
Oncorhynchus kisutch	parr	Not reported (not reported)	61 d	growth	**28**	/	FT	/	T: 8.7 °C; pH: 7.0; H: 28.7 mg/l CaCO3; DOC: 2.9 mg/l (11)	River (Chehalis River)	Mudge et al., 1993
Geometric mean, ECI (2008), recalculated					**22.3**						
Oncorhynchus mykiss	fry (0.12 g; 2.6 cm)	$CuCl_2$ (reagent grade)	60 d	growth	**2.2**	yes	FT	0.45*	T: 9.8 °C; pH: 7.5; H: 24.6 mg/l CaCO3; DOC: 0.2 mg/l (12)	Well + deionised water	Marr et al., 1996
Oncorhynchus mykiss	parr	Not reported (not reported)	61 d	mortality; NOEC growth 45 µg/L	**24**	/	FT	/	T: 9.5 °C; pH: 7.15; H: 24.4 mg/l CaCO3; DOC: 2.9 mg/l (11)	River (Chehalis River)	Mudge et al., 1993
Oncorhynchus mykiss	parr	Not reported (not reported)	61 d	mortality	**28**	/	FT	/	T: 8.7 °C; pH: 7.0; H: 28.7 mg/l CaCO3; DOC: 2.9 mg/l (11)	River (Chehalis River)	Mudge et al., 1993
Oncorhynchus mykiss	eggs	$CuCl_2$ (not reported)	63 d	growth	**16**	yes	FT	3	T: 12 °C; pH: 7.65; H: 120 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l (9)	Well	Seim et al., 1984
Oncorhynchus mykiss	embryo	$CuSO_4$ (reagent grade)	45 d	Growth and mortality	**11.4**	yes	FT	3	T: 10.8 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1.0 mg/l (13)	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Expos-ure time	Endpoint	NOEC (µg/L)	Dose-res-ponse	Test type	Cb (µg Cu/L)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Oncorhynchus mykiss	embryo, Mortality NOEC 11.4 µg/L	$CuSO_4$ (reagent grade)	45 d	mortality		yes	FT	3	T: 10.8 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1.0 mg/l [13]	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978
Geometric mean, ECI (2008), recalculated					**12.2**						
Catostomus commersoni	embryo	$CuSO_4$ (reagent grade)	40 d	Growth	**12.9**	yes	FT	3	T: 14.9 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1.0 mg/l [13]	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978
Catostomus commersoni	embryo	$CuSO_4$ (reagent grade)	40 d	mortality	**12.9**	yes	FT	3	T: 14.9 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1.0 mg/l [13]	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978
Geometric mean, ECI (2008)					**12.9**						
Esox lucius	embryo	$CuSO_4$ (reagent grade)	35 d	Growth	**34.9**	yes	FT	3	T: 15.6 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1.0 mg/l [13]	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978
Esox lucius	embryo	$CuSO_4$ (reagent grade)	35 d	mortality	**34.9**	yes	FT	3	T: 15.6 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1.0 mg/l [13]	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978
Geometric mean, ECI (2008)					**34.9**						
Perca fluviatilis	juvenile (3.8 - 4.3 g)	$CuSO_4$ (pro analysis)	30 d	growth	**39**	yes	FT	1	T: 17.5 °C; pH: 7.8; H: 194 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l [7]	Tap	Collvin, 1985
Perca fluviatilis	juvenile (3.8 g)	$CuSO_4$ (pro analysis)	30 d	mortality	**188**	yes	FT	3	T: 15.1 °C; pH: 7.8; H: 178 mg/l CaCO3; DOC: 1mg/l [7]	Tap	Collvin, 1984
Geometric mean, ECI (2008)					**39.0**						
Pimephales notatus	fry (15 - 16 mm) -second generation	$CuSO_4$ (reagent grade)	30 d	growth	**44**	yes	FT	4.3	T: 25 °C; pH: 8.1; H: 201 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l [14]	Spring + demineralised tap	Horning & Neiheisel, 1979
Pimephales notatus	fry (15 - 16 mm)	$CuSO_4$ (reagent grade)	60 d	growth and mortality	**71.8**	yes	FT	4.3	T: 25 °C; pH: 8.1; H: 201 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l [14]	Spring + demineralised tap	Horning & Neiheisel, 1979
Geometric mean, ECI (2008)					**56.2**						
Pimephales promelas	fry (10 - 15 mm)	$CuSO_4$ (reagent grade)	330 d	growth	**33**	yes	FT	3.5	T: 21°C; pH: 8.0; H: 198 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l [14]	Spring+ deionised tap	Mount, 1968
Pimephales promelas	fry (10 - 20 mm)	$CuSO_4$ (reagent grade)	327 d	growth	**10.6**	yes	FT	4.4	T: 22°C; pH: 6.9; H: 31.4 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l [14]	Spring+ deionised tap	Mount & Stephan, 1969
Pimephales promelas	larvae (4 weeks old)	$CuSO_4$ (reagent grade)	187 d	growth	**59.5**	yes	FT	4.2	T: 23°C; pH: 7.85; H: 202 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l [14]	Spring+ demineralised tap	Pickering et al., 1977
Pimephales promelas	embryo-larval	$CuSO_4$ (reagent grade)	32 d	growth	**4.8**	yes	FT	1.25*	T: 25°C; pH: 7.05; H: 44 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l [13]	Lake (Lake Superior)	Spehar & Fiandt, 1985

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Expos-ure time	Endpoint	NOEC (µg/L)	Dose-res-ponse	Test type	Cb (µg Cu/L)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Pimephales promelas	fry (10 - 15 mm)	$CuSO_4$ (reagent grade)	330 d	mortality	**33**	yes	FT	3.5	T: 21°C; pH: 8.0; H: 198 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l (14)	Spring+ deionised tap	Mount, 1968
Pimephales promelas	fry (10 - 20 mm)	$CuSO_4$ (reagent grade)	327 d	mortality	**10.6**	yes	FT	4.4	T: 22°C; pH: 6.9; H: 31.4 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l (14)	Spring+ deionised tap	Mount & Stephan, 1969
Pimephales promelas	larvae	$CuSO_4$ (not reported)	28 d	mortality	**61**	yes	FT	0.6	T: 21°C; pH: 8.17; H: 202 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l (9)	Ground water	Scudder et al., 1988
Pimephales promelas	embryo-larval	$Cu(NO_3)_2$ (reagent grade)	32 d	mortality	**4.8**	yes	FT	1.25*	T: 25°C; pH: 7.05; H: 44 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l (13)	Lake (Lake Superior)	Spehar & Fiandt, 1985
Pimephales promelas	juvenile (32 - 38 mm; 5 months old)	$CuSO_4$ (reagent grade)	270 d	reproduction	**66**	yes	FT	7	T: 23°C; pH: 8.1; H: 274 mg/l CaCO3; DOC: 2 mg/l (3)	River	Brungs et al., 1976
Pimephales promelas	fry (10 - 15 mm)	$CuSO_4$ (reagent grade)	330 d	reproduction	**14.5**	yes	FT	3.5	T: 21°C; pH: 8.0; H: 198 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l (14)	Spring+ deionised tap	Mount, 1968
Pimephales promelas	fry (10 - 20 mm)	$CuSO_4$ (reagent grade)	327 d	reproduction	**10.6**	yes	FT	4.4	T: 22°C; pH: 6.9; H: 31.4 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l (14)	Spring+ deionised tap	Mount & Stephan, 1969
Pimephales promelas	larvae (4 weeks old)	$CuSO_4$ (reagent grade)	187 d	reproduction	**25.5**	yes	FT	4.2	T: 23°C; pH: 7.9; H: 202 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l (14)	Spring+ deionised tap	Pickering et al., 1977
Pimephales promelas	larvae (4 weeks old)	$CuSO_4$ (reagent grade)	97 d	reproduction	**23**	yes	FT	4.2	T: 23°C; pH: 7.9; H: 202 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l (14)	Spring+ deionised tap	Pickering et al., 1977
Pimephales promelas	larvae (4 weeks old)	$CuSO_4$ (reagent grade)	7 d	reproduction	**22.5**	yes	FT	4.2	T: 23°C; pH: 7.9; H: 202 mg/l CaCO3; DOC: 0.55 mg/l (14)	Spring+ deionised tap	Pickering et al., 1977
Geometric mean, ECI (2008)					**19.7**						
Salvelinus fontinalis	embryo	$CuSO_4$ (reagent grade)	60 d	Growth	**22.3**	yes	FT	/	T: 5.6 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1.0 mg/l (13)	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978
Salvelinus fontinalis	embryo	$CuSO_4$ (reagent grade)	60 d	mortality	**22.3**	yes	FT	/	T: 5.6 °C; pH: 7.6; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1.0 mg/l (13)	Lake (Lake Superior)	McKim et al., 1978
Salvelinus fontinalis	Alevins/juveniles	$CuSO_4$ (reagent grade)	189 d	Growth	**9.5**	yes	FT	/	T: 10.6 °C; pH: 7.5; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l (7)	Tap	McKim & Benoit, 1971
Salvelinus fontinalis	Alevins/juveniles	$CuSO_4$ (reagent grade)	189 d	mortality	**9.5**	yes	FT	/	T: 10.6 °C; pH: 7.5; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l (7)	Tap	McKim & Benoit, 1971
Salvelinus fontinalis	yearling	$CuSO_4$ (reagent grade)	244 d	growth	**17.4**	yes	FT	/	T: 10.6 °C; pH: 7.5; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l (7)	Tap	McKim & Benoit, 1971
Salvelinus fontinalis	fry	$CuSO_4$ (analytical grade)	30 d	Growth	**7**	yes	FT	3	T: 10 °C; pH: 6.85; H: 37.5 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l (9)	Well	Sauter et al., 1976

Organism	Age/size of organisms	Test substance (& purity)	Expos-ure time	Endpoint	NOEC (µg/L)	Dose-res-ponse	Test type	Cb (µg Cu/L)	Physico-chemical conditions	Medium	Reference
Salvelinus fontinalis	fry	$CuSO_4$ (analytical grade)	30 d	growth	**21**	yes	FT	3	T: 10 °C; pH:6.9; H: 187 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l [(9)]	Well	Sauter et al., 1976
Salvelinus fontinalis	yearling	$CuSO_4$ (reagent grade)	244 d	mortality	**17.4**	yes	S	1.9	T: 10.6 °C; pH: 7.45; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l [(7)]	Tap	McKim & Benoit, 1971
Salvelinus fontinalis	fry	$CuSO_4$ (analytical grade)	60 d	mortality	**13**	yes	FT	3	T: 10 °C; pH: 6.85; H: 37.5 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l [(9)]	Well	Sauter et al., 1976
Salvelinus fontinalis	fry	$CuSO_4$ (analytical grade)	30 d	mortality	**21**	yes	FT	3	T: 10 °C; pH:6.9; H: 187 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l [(9)]	Well	Sauter et al., 1976
Salvelinus fontinalis	yearling	$CuSO_4$ (reagent grade)	244 d	reproduction	**17.4**	yes	FT	1.9	T: 10.6 °C; pH: 7.45; H: 45 mg/l CaCO3; DOC: 1 mg/l [(7)]	Tap	McKim & Benoit, 1971
Salvelinus fontinalis	fry	$CuSO_4$ (analytical grade)	60 d	reproduction	**7**	yes	FT	3	T: 10 °C; pH: 6.85; H: 37.5 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l [(9)]	Well	Sauter et al., 1976
Salvelinus fontinalis	fry	$CuSO_4$ (analytical grade)	30 d	reproduction	**49**	yes	FT	3	T: 10 °C; pH:6.9; H: 187 mg/l CaCO3; DOC: 1.3 mg/l [(9)]	Well	Sauter et al., 1976
Geometric mean, ECI (2008) recalculated					**15.6**						

14 ANNEX 3

Table 21: Overview of the NOEC values and physico-chemical parameters (as far es available) for marine algae/higher plant tests. High quality Q1 NOEC values used in ECI (2008c) for the effects assessment are shown. New data published ot available later than 2007 are written in *italics (Maycock et al. 2012).* (Table taken from Maycock et al. 2012).

Chemical form	Species	Age and/or size of test organis m	Test duration	Effect	End-point	Value (µg/l)	Ana-lysis	Exposure	Temp. (°C)	Cu back-ground ($\mu g.L^{-1}$)	DOC	pH	Salinity (g/l)	Test water	Reference and data quality code
Copper	*Macrocystis pyrifera*, motile zoospore	Zoo-spores	19 days	sporophyte growth	NOEC	**10.2**	Mea-sured	static renewal	13-15	<0.6m	2.0e	7.8-8.3	35-37	artificial filtered seawater	Anderson et al., 1990 Q1
Copper	*Macrocystis pyrifera*, motile zoospore	Zoo-spores	19 days	Germ-ination	NOEC	(50.1)	measure d	static renewal	13-15	<0.6m	2.0e	7.8-8.3	35-37	artificial filtered seawater	Anderson et al., 1990 Q1
Copper	*Macrocystis pyrifera*, motile zoospore	Zoo-spores	19 days	germ tube growth	NOEC	**10.2**	measure d	static renewal	13-15	<0.6m	2.0e	7.8-8.3	35-37	artificial filtered seawater	Anderson et al., 1990 Q1
Copper chloride	*Fucus vesiculosus*	Zoo-spore	14 days	Growth	NOEC	**11**	measure d	flow through	21	4.2m	1.67m	8.1	30.9	natural filtered seawater	Brooks 2006d Q1
Copper chloride	*Fucus vesiculosus*	Zoo-spore	14 days	Growth	NOEC	**14**	measure d	flow through	21	2.5m	1.05	8.1	31.1	natural filtered seawater + 0.09 mg DOC l^{-1} added as humic acids	Brooks 2006d Q1
Copper chloride	*Fucus vesiculosus*	Zoo-spore	14 days	Growth	NOEC	**18.5**	measure d	flow through	21	2.3m	2.11m	8.1	31.0	natural filtered seawater+ 0.56 mg DOC l^{-1} added as humic acids	Brooks 2006d Q1
Copper chloride	*Fucus vesiculosus*	Zoo-spore	14 days	Growth	NOEC	**32**	measure d	flow through	21	2.9m	2.56m	8.1	31.4	natural filtered seawater + 1.65 mg DOC l^{-1} added as humic acids	Brooks 2006d Q1
Copper chloride	*Fucus vesiculosus*	Zoo-spore	14 days	Growth	NOEC	**46**	measure d	flow through	21	2.8m	2.88m	8.1	30.9	natural filtered seawater + 2.03 mg DOC l^{-1} added as humic acids	Brooks 2006d* Q1
Copper sulphate	*Phaeo-dactylum tricornutum*	10^3 $cellsml^{-1}$	72 hours	Growth rate	EC10	**2.9**	measure d	static	20	NR	1.0m	8.2-8.3	31.0	natural filtered seawater	Simpson 2003 Q1

Chemical form	Species	Age and/or size of test organis m	Test duration	Effect	End-point	Value (µg/l)	Ana-lysis	Exposure	Temp. (°C)	Cu back-ground ($\mu g.L^{-1}$)	DOC	pH	Salinity (g/l)	Test water	Reference and data quality code
Copper chloride	*Skeletonema costatum*	10^4 cells ml^{-1}	72 hours	Growth rate	NOEC	**7.5**	measured	static	20	<0.4m	2.19m	8.2-8.6	31.0	natural filtered seawater	Smyth 2006a Q1
Copper chloride	*Phaeo-dactylum tricornutum*	10^4 $cellsml^{-1}$	72 hours	Growth rate	NOEC	**5.7**	measured	static	20	<0.4m	2.19m	8.2-8.3	31.0	natural filtered seawater	Smyth 2006b Q1

E = value was estimated

M = value was measured and reported

NR = Not reported (For background concentration results are based on measured concentrations, therefore this does not affect the validity of the final result)

NOEC values in parentheses are not included in the derivation of a species mean NOEC, because they are not the most sensitive biological endpoint for the species

Table A1-2: Overview of the NOEC values and physico-chemical parameters for saltwater invertebrates

Species	Taxo-nomic group	Chemical form	Age and/or size of test organism	Test duration	Effect	End-point	Value (µg/l)	Chemical Analysis	Exposure	Cu back-ground ($\mu g.L^{-1}$)	DOC	Temp (°C)	pH	Salinity ($g.L^{-1}$)	Test water	Reference and data quality code
Penaeus mergulensis	CRU	Copper	Juvenile	14 days	growth	NOEC	**33**	measured	Flow through	<1m	2.0e	27	NR	20	Diluted natural seawater	Ahsanullah, M. et al 1995 Q1
Penaeus monodon	CRU	Copper	Juvenile	14 days	growth	NOEC	**145**	measured	Flow through	<1m	2.0e	27	NR	20	Diluted natural seawater	Ahsanullah, M. et al 1995 Q1
Tisbe furcata	CRU	Copper sulphate	Life cycle	100 days max	Survival and reproduction	NOEC	**19.1**	measured	Static renewal	NR	2.0e	15	8	34	Natural seawater	Bechmann R.K., 1994 Q1
Artemia franciscana	CRU	Copper Chloride	Cysts	48 hours	Hatching success	NOEC	**6.6**	measured	Static	0.2m	0.48m	25	7.8 – 8.1	NR	Artificial seawater	Brix, 2006 Q1
Mytilus edulis	MOL	Copper chloride	Embryo	48 hours	Develop-ment	NOEC	**6.2**	measured	Flow through	1.8m	1.51m	13	8.3	32	natural seawater	Brooks, S. 2006 Q1
Crassostreas gigas	MOL	Copper chloride	Embryo	24 hour	Develop-ment	NOEC	**10.89**	measured	Flow through	2.8m	2.19m	21 ± 1	8.0 - 8.2	31.1	natural seawater + 0.1 mg DOC/L added as humic acids	Brooks, S. 2006 Q1
Crassostreas gigas	MOL	Copper chloride	Embryo	24 hour	Develop-ment	NOEC	**10.42**	measured	Flow through	2.5m	3.36m	21 ± 1	8.0 - 8.2	31.1	natural seawater + 0.81 mg $DOCl^{-1}$ added as humic acids	Brooks, S. 2006 Q1
Crassostreas gigas	MOL	Copper chloride	Embryo	24 hour	Development	NOEC	**12.83**	measured	Flow through	3.0m	3.36m	21 ± 1	8.0 - 8.2	31.1	natural seawater + 1.02 mg DOC l^{-1} added as humic acids	Brooks 2006 Q1
Crassostreas gigas	MOL	Copper chloride	Embryo	24 hour	Development	NOEC	**19.53**	measured	Flow through	3.6m	3.88m	21 ± 1	8.0 - 8.2	31.1	natural seawater + 1.85 mg DOC l^{-1} added as humic acids	Brooks 2006 Q1

Species	Taxo-nomic group	Chemical form	Age and/or size of test organism	Test duration	Effect	End-point	Value (µg/l)	Chemical Analysis	Exposure	Cu back-ground (µg.L^{-1})	DOC	Temp (°C)	pH	Salinity (g.L^{-1})	Test water	Reference and data quality code
Crassostreas gigas	MOL	Copper chloride	Embryo	24 hour	Developme nt	NOEC	28.19	measured	Flow through	1.1m	4.66m	21 ± 1	8.0 - 8.2	31.1	natural seawater + 2.77 mg DOC l^{-1} added as humic acids	Brooks 2006 Q1
Crassostreas gigas	MOL	Copper chloride	Embryo	24 hour	Develop-ment	NOEC	**47.13**	measured	Flow through	3.2m	5.19m	21 ± 1	8.0 - 8.2	31.1	natural seawater + 3.13 mg DOC l^{-1} added as humic acids	Brooks 2006 Q1
Placopecten magellanicus	MOL	Copper sulphate	Adult	8 weeks	gonad develop-ment	NOEC	**10.0**	measured	Flow-through	2.5-3.4m	2.0e	6.6	Not repo rted	25	Natural seawater	Gould, 1988 Q1
Eurytemora affinis	CRU	Copper chloride	<24 hrs	8 days	Mortality, fecundity and maturation	NOEC	**51.1**	measured	Semi-static	<3m	2.0e	25±2	7.9 - 8.8	14 - 17	natural estuarin e water	Hall, L., 1997 Q1
Paracentrotus lividus	ECH	Copper chloride	Embryo	48 hours	Develop-ment	NOEC	**8.8**	measured	Static	<0.4m	1.83m	18	8.2 – 8.3	34.4	natural seawater	Hurd, K. 2006a Q1
Mercenaria mercenaria	MOL	Copper nitrate	Larvae	96 hours	Develop-ment	NOEC	**7.0**	measured	Static	1m	0.5e	24	8.0 – 8.5	26.5	Artificial seawater	LaBreche, 2002 Q1
Paracentrotus lividus	ECH	Copper chloride	Embryo	48 hours	Develo-pment	NOEC	**16.5**	measured	Static	0.32 – 1.45m	2.0e	20	8.1	35	natural seawater	Lorenzo, J. 2006 Q1
Neanthes arenaceodent ata	Polycha ete	Copper chloride	3-4 week larva	28 days	growth	NOEC	**13.5**	measured	Flow through	2±1m	2.0m	NR	NR	32	filtered natural seawater	Pesch et al., 1986 Q1
Neanthes arenaceodent ata	Polycha ete	Copper chloride	3-4 week larva	28 days	growth	NOEC	**12.1**	measured	Flow through	2±1m	2.0m	NR	NR	32	filtered natural seawater	Pesch et al., 1986 Q1
Mytilus edulis	MOL	Copper Chloride	1.0-1.5 cm individuals	10 days	growth rate	NOEC	**6.0**	measured	daily renewal of solutions	2.0 – 2.4m	2.0m	NR	NR	NR	Filtered seawater	Redpath 1985 Q1
Goniastrea aspera	CNI	Copper chloride	Larvae	72 hours	Motility	NOEC	**14.2**	measured	Static	1.2m	2.0e	NR	NR	NR	Natural seawater	Reichelt-Brushett, 2004 Q1
Acropora tenuis	CNI	Copper chloride	Larvae	48 hours	Settlem ent success	NOEC	**17.3**	measured	Static	0.63m	2.0e	NR	NR	NR	Natural seawater	Reichelt-Brushett, 2000 Q1
Lobophytum compactum	CNI	Copper chloride	Eggs/sper m	5 hours	Fertilisati on success	NOEC	**36.0**	measured	Static	NR	2.0e	NR	NR	NR	Natural seawater	Reichelt-Brushett, 2005 Q1
Protothaca staminea	MOL	Copper chloride	5.2 to 5.8 cm total length	30 days	Mortality	NOEC	**18**	measured	Flow-through	0.35m	2.0e	12.3	8.1	32	natural seawater	Roesijida, G. 1980 Q1

Species	Taxo-nomic group	Chemical form	Age and/or size of test organism	Test duration	Effect	End-point	Value (µg/l)	Chemical Analysis	Exposure	Cu back-ground (µg.L^{-1})	DOC	Temp (°C)	pH	Salinity (g.L^{-1})	Test water	Reference and data quality code
Mytilus galloprovincial is	MOL	Copper sulphate	Embryo	48 hours	Develo-pment	NOEC	**5.9**	measured	Static	0.6m	0.9m	15	NR	NR	Filtered seawater	Rosen, 2005 Q1
Mytilus galloprovincial is	MOL	Copper sulphate	Embryo	48 hours	Develop-ment	NOEC	**7.5**	measured	Static	1.5m	0.9m	15	NR	NR	Filtered seawater	Rosen, 2005 Q1
Mytilus galloprovincial is	MOL	Copper sulphate	Embryo	48 hours	Develop-ment	NOEC	**9.2**	measured	Static	0.7m	1.5m	15	NR	NR	Filtered seawater	Rosen, 2005 Q1
Mytilus galloprovincial is	MOL	Copper sulphate	Embryo	48 hours	Develop-ment	NOEC	**9.7**	measured	Static	1.0m	0.9m	15	NR	NR	Filtered seawater	Rosen, 2005 Q1
Tisbe battagliai	CRU	Copper chloride	<24 hrs	21 days	Survival	NOEC	**18**	measured	Semi-Static	2.0m	2.79m	20 ± 1	8.1-8.4	35	natural seawater	Williams, T. 2006 Q1
Tisbe battagliai	CRU	Copper chloride	<24 hrs	21 days	Develop-ment	NOEC	**18**	measured	Semi-Static	2.0m	2.79m	20 ± 1	8.1-8.4	35	natural seawater	Williams, T. 2006 Q1
Tisbe battagliai	CRU	Copper chloride	<24 hrs	21 days	Repro-duction	NOEC	**18**	measured	Semi-Static	2.0m	2.79m	20 ± 1	8.1-8.4	35	natural seawater	Williams, T. 2006 Q1
Pandalus danae	CRU	Copper sulphate	Larvae	>42 days	Mortality	NOEC	**9.9**	measured	Flow through	0.47m	2.0e	8.7-10.3	7.9-9.7	29.8-30.6	natural seawater	Young et al., 1979 Q1
Pandalus danae	CRU	Copper sulphate	Larvae	>42 days	Develop-ment	NOEC	**9.9**	measured	Flow through	0.47m	2.0e	8.7-10.3	7.9-9.7	29.8-30.6	natural seawater	Young et al., 1979 Q1
Ciona intestinalis	Chordata	Copper chloride	Fertilised embryos	20 hours	Embryonic development	NOEC	**16**	Nominal	Static	0.5e	0.3e	18–23	7.4–8.8	34	Artifical seawater	Bellas et al 2004 Q2
Ciona intestinalis	CHOR	Copper chloride	Fertilised embryos	20 hours	Larval attachment	NOEC	**32**	Nominal	Static	0.5e	0.3e	18–23	7.4–8.8	34	Artifical seawater	Bellas et al 2004 Q2
Mytilus edulis	MOL	Copper chloride	2 months, 4.5 mm	21 months	Growth	NOEC	**7.9**	Measured	Flow-through	3.0m	2.0e	2.6 to 24	NR	25	Natural seawater	Calabrese, A.,et al 1984 Q2
Crassostrea virginica	MOL	Copper Chloride	Larvae	14 days	mortality	LC10	**12.6**	nominal	renewal every 24 hours	13.4m	2.0e	25	NR	24	filtered natural seawater	Calabrese et al. 1977 Q2
Mercenaria mercenaria	MOL	Copper Chloride	Larvae	8-10 days	mortality	LC10	**6.2**	nominal	renewal every 24 hours	13.4m	2.0e	24	NR	24	filtered natural seawater	Calabrese et al. 1977 Q2
Crassostrea virginica	MOL	Copper Chloride	Larvae	14 days	growth	EC10	**14.8**	nominal	renewal every 24 hours	13.4m	2.0e	24	NR	24	filtered natural seawater	Calabrese et al. 1977 Q2
Mercenaria mercenaria	MOL	Copper Chloride	Larvae	8-10 days	growth	EC10	**5.5**	nominal	renewal every	13.4m	2.0e	24	NR	24	filtered natural seawater	Calabrese et al. 1977 Q2

Species	Taxo-nomic group	Chemical form	Age and/or size of test organism	Test duration	Effect	End-point	Value (µg/l)	Chemical Analysis	Exposure	Cu back-ground (µg.L^{-1})	DOC	Temp (°C)	pH	Salinity (g.L^{-1})	Test water	Reference and data quality code
									24 hours							
Aiptasia sp	COE	Copper sulphate	Polyps	8 weeks	Popula -tion growth	NOEC	**70**	measured	Static replenish ment	1.1e	2.0e	24	8.3	34	Natural seawater	Kaiser et al 2003 Q2
Mysidopsis bahia	CRU	Copper Chloride	Larvae	35 days	mortality	NOEC	(77)	measured	Flow through	2.9m	2.0e	20-25	NR	30	natural sea water	Lussier et al., 1985 Q2
Mysidopsis bahia	CRU	Copper Chloride	Larvae	35 days	Repro-duction	NOEC	**38**	measured	Flow through	2.9m	2.0e	20-25	NR	30	natural sea water	Lussier et al., 1985 Q2
Cancer anthonyi	CRU	Copper chloride	embryo	7 days	mortality	NOEC	**10**	nominal	renewal every working day	1.7m	2.0e	NR	7.8	34	filtered natural seawater	MacDonald et al., 1988 Q2
Cancer anthonyi	CRU	Copper chloride	embryo	11 days	mortality	NOEC	**10**	nominal	renewal every working	1.7m	2.0e	NR	7.8	34	filtered natural seawater	MacDonald et al., 1988 Q2
Echinogamma rus perlotti	CRU	Not reported	Juvenile	21 days	Mortality	NOEC	**100**	Nominal	renewal twice weekly	6.0m	0.3e	10	NR	33	Artifical seawater	Rainbow et al 1989 Q2
Elminius modestus	CRU	Not reported	Juvenile	28 days	Mortality	NOEC	**6**	Nominal	renewal twice weekly	6.0m	0.3e	10	NR	33	Artifical seawater	Rainbow et al 1989 Q2
Palaemon elegans	CRU	Not reported	Juvenile	21 days	Mortality	NOEC	**316**	Nominal	renewal twice weekly	6.0m	0.3e	10	NR	33	Artifical seawater	Rainbow et al 1989 Q2
Carcinus maenass	CRU	Not reported	Juvenile	21 days	Mortality	NOEC	**1000**	Nominal	renewal twice weekly	6.0m	0.3e	10	NR	33	Artifical seawater	Rainbow et al 1985 Q2
Elminius modestus	CRU	Not reported	Juvenile	21 days	Mortality	NOEC	**316**	Nominal	renewal days 3, 7, 11, 16	6.0m	0.3e	10	NR	33	Artifical seawater	Rainbow et al 1985 Q2
Palaemon elegans	CRU	Not reported	35-50 mm	21 days	Survival	NOEC	**316**	Nominal	Static renewal	6.0m	0.3e	NR	NR	NR	Artifical seawater (Tropic Marin Neu)	White & Rainbow, 1982 Q2
Eudistylia vancouveri	ANN	Copper chloride	Larvae	35 days	Growth	NOEC	**6.1**	Nominal	Flow-through	0.3m	2.0e	8.2	7.8	30.4	Natural seawater	Young et al, 1979 Q2
Argopecten irradians	MOL	Copper chloride	Adult	56 days	Spawning	NOEC	>10.2	Measured	Flow-through	1.8m	2.0e	14 (8-18)	NR	29-32	Natural seawater	Zaroogian, & Johnston, 1983 Q2

E = Value was estimated M = Value was measured and reported

NR = Not reported (For background concentration results are based on measured concentrations, therefore this does not affect the validity of the final result) ANN = annelid, CHOR = chordate, COE = coelenterata, CRU = crustacean, MOL = mollusca

NOEC values in parentheses are not included in the derivation of a species mean NOEC, because they are not the most sensitive biological endpoint for the species

Table 22: Overview of the NOEC values and physico-chemical parameters (as far es available) for marine fish tests. High quality Q1 NOEC values used in ECI (2008c) for the effects assessment are written in bold. New data published ot available later than 2007 are written in *italics (Maycock et al. 2012).* (Table taken from Maycock et al. 2012).

Species	Substance	Age and/or size of test organism	Test duration	Effect parameter	End-point	Value (µg/l)	Ana-lysis	Exposure	Cu backgro und	DOC	Temp. (°C)	pH	Salinity (g/l)	Test water	Reference
Atherinops affinis	Copper chloride	early blastula embryo	12 days	embryo abnormalities	NOEC	(123)	measured	static	<3m	2.0e	21	7.1-7.7	33	filtered natural seawater	Anderson et al., 1991
Atherinops affinis	Copper chloride	early blastula embryo	12 days	hatchability	NOEC	(123)	measured	static	<3m	2.0e	21	7.1-7.7	33	filtered natural seawater	Anderson et al., 1991
Atherinops affinis	Copper chloride	early blastula embryo	12 days	young abnormalities	NOEC	**63**	measured	static	<3m	2.0e	21	7.1-7.7	33	filtered natural seawater	Anderson et al., 1991
Atherinops affinis	Copper chloride	early blastula embryo	12 days	embryo abnormalities	NOEC	(115)	measured	static	<3m	2.0e	21	7.1-7.7	33	filtered natural seawater	Anderson et al., 1991
Atherinops affinis	Copper chloride	early blastula embryo	12 days	hatchability	NOEC	(115)	measured	static	<3m	2.0e	21	7.1-7.7	33	filtered natural seawater	Anderson et al., 1991
Atherinops affinis	Copper chloride	early blastula embryo	12 days	young abnormalities	NOEC	**68**	measured	static	<3m	2.0e	21	7.1-7.7	33	filtered natural seawater	Anderson et al., 1991
Atherinops affinis	Copper chloride	early blastula embryo	12 days	embryo abnormalities	NOEC	**55**	measured	static	<3m	2.0e	21	7.1-7.7	33	filtered natural seawater	Anderson et al., 1991
Atherinops affinis	Copper chloride	early blastula embryo	12 days	hatchability	NOEC	**55**	measured	static	<3m	2.0e	21	7.1-7.7	33	natural seawater	Anderson et al., 1991
Atherinops affinis	Copper chloride	early blastula embryo	12 days	young abnormalities	NOEC	**55**	measured	static	<3m	2.0e	21	7.1-7.7	33	natural seawater	Anderson et al., 1991
Cyprinodon variegates	Copper chloride	Egg	7 days	hatchability	NOEC	(109)	measured	flowthrough	<0.4m	1.19m	25	8.0-8.3	23.5-27	natural seawater	Hurd, K., 2006b
Cyprinodon variegates	Copper chloride	Embryo-larval stages	32 days	Survival	NOEC	(109)	measured	flowthrough	<0.4m	1.19m	25	8.0-8.3	23.5-27	natural seawater	Hurd, K., 2006b

Species	Substance	Age and/or size of test organism	Test duration	Effect parameter	End-point	Value (µg/l)	Ana-lysis	Exposure	Cu background	DOC	Temp. (°C)	pH	Salinity (g/l)	Test water	Reference
Cyprinodon variegates	Copper chloride	Embryo-larval stages	32 days	Embryo development (weight)	NOEC	**57.8**	measured	flowthrough	<0.4m	1.19m	25	8.0-8.3	23.5-27	natural seawater	Hurd, K., 2006b
Cyprinodon variegates	Copper chloride	Embryo-larval stages	32 days	Embryo development (length)	NOEC	**57.8**	measured	flowthrough	<0.4m	1.19m	25	8.0-8.3	23.5-27	natural seawater	Hurd, K., 2006b

E = Value was estimated

M = Value was measured and reported

NOEC values in parentheses are not included in the derivation of a species mean NOEC, because they are not the most sensitive biological endpoint for the species

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

DIBUTYLTIN

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

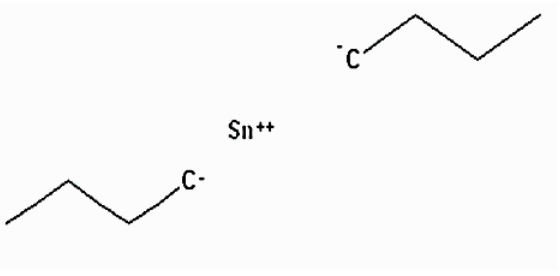
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 11
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 11
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 13
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 13
4.2 Specific Quality Standard (QS) 14
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 14
5.1 Summary of uses and quantities 14
5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions 14
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 15
6.1 Environmental distribution 16
6.2 Abiotic and biotic degradations 17
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 18
7.1 Estimated concentrations 18
7.2 Measured concentrations 18
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 19
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 19
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 24
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 24
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 25
8.5 Secondary poisoning 25
8.6 Human health 26
8.7 Mode of action 27
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 28
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 28
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 29

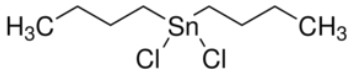
Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
AF	Assessment Factor
BAF	Bioaccumulation Fctor
BCF	Bioconcentration Factor
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
DBT	Dibutyltin
DBTC	Dibutyltindichloride
dm	dry matter
dw	dry weight
ECHA	European Chemical Agency
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EFSA	European Food Safety Authority
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC_{50}	Concentration at which 50% mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: the lowest tested concentration at which the observed effect is significantly different to the controls
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: The highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota,\ hh,\ food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw,\ eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment,\ fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment,\ fw,\ EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment,\ sw\ EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment,\ sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw,\ eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment of the Netherlands
TDI	Tolerable Daily Intake
UQN	Umweltqualitätsnorm (official German expression; identical with EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHO	World Health Organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for the WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Dibutylzinn**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	-
CAS Name	Tin(2^{+}),dibutyl-, ion
Chemikalienklasse	Zinnorganische Verbindungen
CAS Nummer	14488-53-0
EC Nummer	-
Summenformel	$C_8H_{18}Sn$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	232,9

Name	**Dibutylzinndichlorid**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	-
CAS Name	Dibutyl(dichloro)stannane
Chemikalienklasse	Zinnorganische Verbindungen
CAS Nummer	683-18-1
EC Nummer	211-670-0
Summenformel	$C_8H_{18}Cl_2Sn$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	303,8445

Zinnorganische Verbindungen werden als PVC-Stabilisatoren, Katalysatoren für Polymere und Beschichtungen für Glas verwendet. Außerdem werden sie als Ladungskontrollmittel für die Aufladung von Tonern oder als Stabilisator von Druckertinte eingesetzt (van Herwijnen, 2012).

Für Dibutylzinn-Kationen (DBT) sind nur wenige Daten zur Ökotoxizität veröffentlicht. Die meisten Toxizitätsstudien mit DBT wurden mit Säugetieren durchgeführt, mit aquatische Organismen gibt es nur wenige Studien. Die jüngste Umweltrisikobewertung für Dibutylzinn wurde durch das Niederländische Institut für öffentliche Gesundheit und Umwelt (RIVM) (van Herwijnen, 2012) durchgeführt. Die Bewertung baut auf Daten zu Dibutylzinndichlorid (DBTC) auf, die durch die internationale Kommission zum Schutz des Rheins bewertet und im Bericht „Afleiding Kombi milieukwaliteitsnormen voor Rijnrelevante stoffen“ veröffentlicht wurden (ICBR, 2009).

Da Dibutylzinndichlorid unter Umweltbedingungen rasch zum Dibutylzinn-Kation dissoziiert, das zu Dibutylzinn-Oxid, -Hydroxid, sowie -Karbonat umgewandelt wird, wurde es als zulässig erachtet, die vorliegende Bewertung auf Basis der Daten zu Dibutylzinndichlorid vorzunehmen.

Verhalten in der Umwelt

Dibutylzinndichlorid ist gut wasserlöslich (33 $g.L^{-1}$ bei 20 °C). In Wasser dissoziiert Dibutylzinn-dichlorid zum Dibutylzinn-Kation. Kationen adsorbieren stärker an Sediment und Schwebstoffe, als ihre neutralen Partner (ToxNet). Dibutylzinn-Kationen verhalten sich bei einer Reaktion mit Wasser wie eine einfache protische Säure (Maguire, 1985). In Salzwasser kann das Chloridion mit Hydroxydionen effektiv konkurrieren, wobei in Anwesenheit von Dibutylzinndichlorid eine Mischung der Dibutylzinnverbindungen entsteht (Donard, 1985).

Dibutylzinndichlorid ist mit einem Abbau von ca. 6 % in 28 Tagen im modifizierten Sturm-Test biologisch nicht leicht abbaubar (ECHA, 2013). Der biologische Abbau (DT_{50}) von Dibutylzinn beträgt 150 Tage in Wasser (Karlsson, Jahr unbekannt) und 120 - 150 Tage in Sediment (EC, 2006). Eine Verflüchtigung von Dibutylzinn aus der Wasserphase stellt keinen bedeutenden Abbauweg dar (ToxNet).
Im Boden dissoziiert Dibutylzinndichlorid zu Dibutylzinn-Kation, das als solches verbleibt oder rasch zu Dibutylzinnoxid, -Hydroxid, -Karbonat bzw. -Hydrat umgewandelt wird (Blunden und Chapman, 1986). Die Halbwertszeit (DT_{50}) von Dibutylzinn im Boden beträgt 122 Tage (Terytze et al, 2000). Die log K_{oc}-Werte von Dibutylzinn zwischen 3.21 und 5.78 (van Herwijnen, 2012) deuten auf eine mäßige Mobilität des Dibutylzinn im Boden hin.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen wurde nach der Wasserrahmenrichtlinie, Anhang 5 (WFD 2000/60/EC) die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,2 $\mu g.L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewertungs - faktor	Vorläufige QN*
$MAC_{freshwater, eco}$	*Scenedesmus obliquus* / 96 h / DBTC EC_{50} (growth rate): 40 µg DBTC.L^{-1}	10	3,0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	EC_{50} (growth rate): 30 µg DBT.L^{-1}	50	0,60 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Mytilis edulis* / 33 d / DBT NOEC : 2	10	0,20 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$	LOEC : 20	10	0,20 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw}$	$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ 0,2 µg.L^{-1}	EqP	452 µg.kg^{-1}_{ww} 1175 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, sw}$	$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ 0,2 µg.L^{-1}	EqP	452 µg.kg^{-1}_{ww} 1175 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec pois}$	Rat / 90 days / oral / Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test (DBTC) NOEC: 30 000 µg.kg^{-1}_{food}	90	303 µg.$kg^{-1}_{biota ww}$ 1,9 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh food}$	TDI: 0,25 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	-	1522 µg.kg^{-1}_{food} 11 µg.L^{-1}

* Konzentrationen angegeben als DBT Kation

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Es wurde eine Bewertung für den Schutz pelagischer Organismen durchgeführt.
Für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Zusätzlich wurden in der Literatur Daten zu Bakterien und Mollusken gefunden. Das niedrigste akute Ergebnis ist eine EC_{50} von 40 µg.L^{-1} für Algen (*Scenedesmus obliquus* und *Skeletonema costatum*). Die Studie wurde mit Dibutylzinndichlorid durchgeführt. Dies ergibt, bezogen auf Dibutylzinn, eine EC_{50} von 30 µg.L^{-1}. Die für Dibutylzinn berechnete EC_{50} wurde zur Herleitung des MAC-QS verwendet. Aufgrund dessen, dass der Grunddatensatz vorliegt und es sich um einen Stoff mit bekanntem Wirkmechanismus handelt, wurde ein Bewertungsfaktor von 10 gewählt.
Mit diesem Bewertungsfaktor ergibt sich für Dibutylzinn ein Kurzzeit-Qualitätskriterium $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ von 3,0 µg DBT.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für den Bereich der marinen Organismen lagen Kurzzeitergebnisse für Salzwasserbakterien und Mollusken für die Bewertung vor. Diese Organismen repräsentieren zusätzliche spezifische taxonomische Gruppen. Auf Grundlage der zusätzlichen taxonomischen Gruppen und auf Basis des Datensatzes für Süßwasserorganismen ergibt sich für die MAC-$QS_{saltwater, eco}$-Ableitung ein Bewertungsfaktor von 50.
Es ergibt sich für Dibutylzinn ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,60 µg $DBT.L^{-1}$.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt

Für die Bewertung der Langzeiteffekte in Süß- und Salzwasser liegen neben dem Grunddatensatz auch Ergebnisse für zusätzliche spezifische taxonomische Gruppen vor (Mollusken und Echinodermen). Das niedrigste belastbare Langzeittestergebnis ist die NOEC von 2,0 $\mu g.L^{-1}$ (umgerechnet auf Dibutylzinn) und basiert auf der Überlebensrate von Muscheln (*Mytilus edulis*). Dieser Wert wurde für die AA-QS-Ableitung für Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt verwendet. Bei Verwendung eines Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,20 µg $DBT.L^{-1}$ und ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,20 µg $DBT.L^{-1}$.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien zur Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt. Der Wert des log K_{oc} liegt zwischen 3.21 und 5.78 und überschreitet somit den Schwellenwert von 3.
Aufgrund dessen, dass für Sedimentlebewesen keine Testergebnisse vorliegen, wurde zur Ermittlung der Qualitätsnormen der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning) gewählt. Diesem Ansatz lag die AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,2 $\mu g.L^{-1}$ zugrunde. Gemäß dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) wurde ein $QS_{sediment, fw EqP}$ und ein $QS_{sediment, sw EqP}$ von jeweils 1175 $\mu g.kg^{-1}$ (TG), entsprechend 452 $\mu g.kg^{-1}$ (FG), abgeleitet.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Die Kriterien, die eine Bewertung zum Schutz vor Sekundärvergiftungen in der Nahrungskette verlangen, sind erfüllt. Der BCF liegt bei 135 und überschreitet somit den Schwellenwert von 100. Die Qualitätsnorm für Biota wurde nach dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) und auf Grundlage einer NOEC von 30 000 $\mu g.kg^{-1}$ aus einem 90 Tage Screening-Test mit Ratte (Reproduktions-/Entwicklungstoxizität) abgeleitet. Es wurde ein Bewertungsfaktor von 90 angewandt, woraus sich für DBT ein $QS_{biota, sec pois,}$ von 1,9 $\mu g.L^{-1}$ für Süß- und Salzwasserorganismen ergibt.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten wurde aufgrund einer möglichen Bioakkumulation von DBT im Nahrungsnetz und aufgrund der Klassifizierung von DBTC als fortpflanzungsgefährdend (Kategorie 1B) gemäß CLP (2008) durchgeführt. Auch die Kriterien für die spezifische Zielorgan -Toxizität nach wiederholter Exposition (STOT RE Kategorie 1) werden von DBTC erfüllt.

Eine vorläufige $QS_{biota,\ hh\ food}$ wurde auf der Grundlage des verfügbaren, von der EFSA (2004) abgeschätzten, TDI-Wertes (0,25 $\mu g.kg^{-1}$ Körpergewicht) abgeleitet. Aus chronischen Fütterungsstudien liegt ein NOAEL im Bezug auf die Immuntoxizität von DBT 25 $\mu g.kg^{-1}$ Körpergewicht pro Tag vor.

Der Bewertung liegen keine BMF oder BAF Werte zugrunde. Ein Standard-BMF von 1 wurde gemäß Guidance-Dokument Nr. 27 (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ liegt unter Berücksichtigung des menschlichen Körpergewichtes (70 kg), des Verbrauchs von Fischereierzeugnissen (0,115 $kg.d^{-1}$) bei 1522 $\mu g.kg^{-1}$ und entspricht einer Konzentration von 11 $\mu g.L^{-1}$ in der Wasserphase für Süß-und Meerwasser.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I der Richtlinie 91/414/EEC Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt die vP and T Kriterien (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 122 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser) = 150 d (vP Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Sediment) = 120-150 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 135 (Leber) BCF = 60 (Niere) BCF = 46 (Wirbelknochen) BCF = 12 (Muskel) (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Für DBT sind keine Daten bezüglich der Klassifikation vorhanden. Allerdings erfüllt DBTC die Kriterien für die Klassifikation als reproduktionstoxisch (Kategorie 1B) gemäß CLP (2008) und ist eingestuft als STOT RE (Kategorie 1) für Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition. Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Dibutylzinn ist nicht aufgeführt. Dibutylzinndichlorid (DBTC) ist gelistet.
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Ja

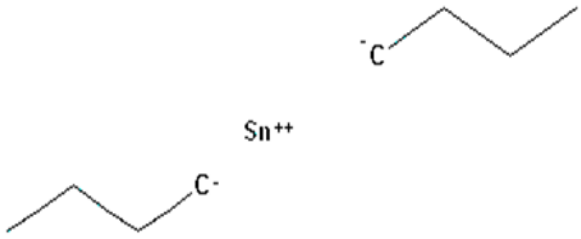
Existierende Qualitätsstandards für Dibutylzinn

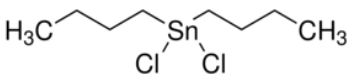
Trinkwasser-Standards für Dibutylzinn gibt es von der Europäischen Union (EU, 1998). Nach der EU-Richtlinie 98/83/EG ergibt sich ein Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg.L^{-1}.

$MAC_{freshwater}$ [1]	0,30 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MAC_{saltwater}$ [1]	0,15 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MPC_{freshwater}$ [1]	0,15 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MPC_{saltwater}$ [1]	0,15 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MPC_{sediment, eco}$ [1]	370 µg.kg^{-1} dw	van Herwijnen, 2012
PNEC[2]	0,4 µg.L^{-1}	Floyd und George, 2005
UQN[3]	0,0077 µg.L^{-1}	Karlsson, Jahr unbekannt

[1] MPC – höchstzulässige Konzentration (gleichwertig dem AA-QS)
[2] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)
[3] UQN oberirdische Gewässer einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer nach § 7 Absatz 5 Satz 2 des Wasserhaushaltsgesetzes

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Dibutyltin**
Chemical name (IUPAC)	-
CAS name	Tin(2+),dibutyl-, ion
Chemical class	Organotin compounds
CAS number	14488-53-0
EC number	-
Molecular formula	$C_8H_{18}Sn$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	232.9

Common name	**Dibutyltin dichloride**
Chemical name (IUPAC)	dibutyltin dichloride
CAS name	stannane, dibutyldichloro-
Chemical class	Organotin compounds
CAS number	683-18-1
EC number	211-670-0
Molecular formula	$C_8H_{18}Cl_2Sn$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	303.85

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Data on dibutyltin cation are very limited, only few studies addressing its toxicity have been found. Most toxicity studies with DBT have been conducted in mammals, only a few studies have been performed in aquatic organisms. The most recent environmental risk assessment for dibutyltin was done by the National Institute for Public Health and the Environment in The Netherlands (RIVM) (van Herwijnen, 2012), based on the data for dibutyltindichloride, which were evaluated by the International Commission for the Protection of the Rhine and reported in “Afleiding van milieukwaliteitsnormen voor Rijnrelevante stoffen” (ICBR, 2009). It is known that: “Dibutyltin dichloride is expected to dissociate forming the cation, dibutyltin, in the environment which will exist as or will be rapidly converted to dibutyltin oxides, hydroxides, carbonates, or hydrated cations” (ToxNet). Therefore, it has been considered to be appropriate to base the current assessment on data available for dibutyltindichloride.

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils vP and T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)): Persistence DT_{50} (soil) = 122 d (P threshold > 120 days) DT_{50} (water) = 150 d (vP threshold > 60 days) DT_{50} (sediment) = 120-150 d (P threshold > 120 days) Bioaccumulation BCF = 135 (liver) BCF = 60 (kidney) BCF = 46 (vertebra) BCF = 12 (muscle) (threshold > 2000) Toxicity For DBT no information on classification is available. However DBTC meets the criteria for classification as toxic for reproduction (category 1B) according to CLP (2008) and meets the criteria for specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1) Long-term results (NOEC/EC_{10}) < 10 µg.L^{-1} for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	Dibutyltin is not included. Dibutyltin dichloride (DBTC) is included.
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Yes

Existing Quality Standards for dibutyltin

$MAC_{freshwater}$ [1]	0.30 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MAC_{saltwater}$ [1]	0.15 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MPC_{freshwater}$ [1]	0.15 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MPC_{saltwater}$ [1]	0.15 µg.L^{-1}	van Herwijnen, 2012
$MPC_{sediment, eco}$ [1]	370 µg.kg dw^{-1}	van Herwijnen, 2012
PNEC[2]	0.4 µg.L^{-1}	Floyd and George, 2005
UQN[3]	0.0077 µg.L^{-1}	Karlsson, year unknown

[1] MPC - Maximum Permissible Concentration (equivalent to AA-QS)

[2] PNEC - Predicted No Effect Concentrations equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$

[3] UQN oberirdische Gewässer einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer nach § 7 Absatz 5 Satz 2 des Wasserhaushaltsgesetzes

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

AA-$QS_{freshwater, eco}$ is the “critical QS” for derivation of an Environmental Quality Standard.

An assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of dibutyltin was undertaken. Acute and long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Moreover, results from additional marine taxonomic groups (echinoderms and molluscs) were located.

The criteria triggering an assessment for sediment effects are met. However, as no data for sediment dwelling organisms were available, Equilibrium Partitioning (EqP) was used to estimate the QS for benthic community. $QS_{sediment, fw EqP}$ and $QS_{sediment, sw EqP}$ were derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011).

The biota assessment has been performed as the triggers for a secondary poisoning assessment (BCF >100 and other evidence of bioaccumulation potential) are met in the worst case.

An assessment regarding human health was performed since bioaccumulation of DBT in food web cannot be excluded and since the parent substance (DBTC) is classified as toxic for reproduction (category 1B) according to CLP (2008) and meets the criteria for specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1).

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an ‘overall’ EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water used for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.20**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.20**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**3.0**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.60**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.20	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.20	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$^{-1}_{ww}$] [µg.kg$^{-1}_{dw}$]	452 1175	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg$^{-1}_{ww}$] [µg.kg$^{-1}_{dw}$]	452 1175	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	1.9	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	11	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.10	

Short- and long-term results are available building a base data set across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Additionally data for bacteria and molluscs was found in the publically available literature. Data for sediment dwelling organisms and aquatic macrophytes is not available.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Dibutyltin compounds are being used as stabilisers in PVC, as catalysers for polymers and as coating for glass. Other uses are as regulator for the charge in printer toner or as stabiliser of press ink. (van Herwijnen, 2012)

5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Dibutyltin dichloride is known to degrade rapidly in the environment forming the cation dibutyltin, which will exist as or will be converted to dibutyltin oxides, hydroxides, carbonates, or hydrated cations. Thus, it was considered to be appropriate to base the current assessment on data available for dibutyltin dichloride.

Dibutyltin dichloride is soluble in water at a concentration of 33 $g.L^{-1}$ (Floyd and George, 2005). Released to water dibutyltin dichloride is expected to dissociate forming the cation dibutyltin. Cations generally adsorb to suspended solids and sediment more strongly than their neutral counterparts (ToxNet). Dibutyltin cation may react with water and behave like a simple protic acid due to the resulting formation of hydronium ion and either dibutyltin dihydroxide or other dibutyltin-hydroxide species at a concentration above approx. 1×10^{-5} M, based upon the behaviour of dimethyltin dication (Maguire, 1985, as cited by ToxNet). In seawater, the chloride ion may compete effectively with hydroxide ions resulting in the presence of dibutyltin dichloride in the mixture of dibutyltin species (Donard, 1985, as cited by ToxNet). Dibutyltin dichloride was not readily biodegradable (degraded within 28 days to approx. 6 %) in the modified Sturm test (ECHA, 2013). Biodegradation (DT_{50}) ranging between 120 – 150 days in sediment (EC, 2006) and 150 days in water (Karlsson, year unknown) was reported for dibutyltin.
Volatilization from water surfaces is not expected to be an important fate process because the cation is not expected to volatilize (ToxNet).

Released to soil, dibutyltin dichloride is expected to dissociate forming the cation dibutyltin which will exist as or will be rapidly converted to dibutyltin oxide, hydroxide, carbonate, or hydrated cation (Blunden and Chapman, 1986). Dibutyltin species are expected to adsorb to organic carbon and clay (ToxNet). The log K_{oc} between 3.21 and 5.78 indicates a low mobility of dibutyltin in the soil. Dibutyltin dichloride may also biodegrade in soil, since tributyltins are converted to dibutyltin and monobutyltin (Maguire, 1985). Biodegradation (DT_{50}) of 122 days was reported for dibutyltin.
Volatilization from moist soil surfaces is expected to be negligible.

The vapour pressure of dibutyltin dichloride was determined to be 0.06 Pa at 20°C, 0.16 Pa at 25°C and 0.35 Pa at 30°C (ECHA, 2013). It is expected to volatilize at the ambient atmosphere. However, vapour-phase dibutyltin dichloride is supposed to degrade in the atmosphere by reaction with photochemically-produced hydroxyl radicals. The vapour pressure of dibutyltin oxide was 4×10^{-6} Pa at 25 ºC (ECHA, 2013), thus not expected in the atmosphere.

6.1 Environmental distribution

Dibutyltin dichloride		**Master reference**
Water solubility (mg.L^{-1})	33	Floyd and George, 2005
	92 (calculated, EPI Suite)	van Herwijnen, 2012
	47.5	van Herwijnen, 2012
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	0.06 Pa at 20°C, 0.16 Pa at 25°C 0.35 Pa at 30°C	ECHA, 2013
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	1 - 1.38	van Herwijnen, 2012
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient Koc (L/kg)	223 867 (log K_{oc} 5.35)	Berg et al., 2001
	61 664 (log K_{oc} 4.79)	Terytze et al., 2000
	117 493 (geometric mean) (log K_{oc} 5.07)	Calculated by assessor
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	No data	-

Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log Kow)	0.97	Tsuda et al.,1986
	1.5	ICBR, 2009
	1.56	Biobyte, 2006
	1.31 (geometric mean)	Calculated by assessor
BCF (measured)	135 (liver) 60 (kidney) 46 (vertebra) 12 (muscle)	Tsuda et al.,1986

6.2 Abiotic and biotic degradations

Dibutyl tin		**Master reference**
Hydrolysis	No data	
Photolysis	DT_{50} (air) = 0.6 d	Floyd and George, 2005
Organic carbon – water partition coefficient (Log K_{oc})	3.21 – 5.78, n=12, average : 4.62	van Herwijnen, 2012
Biodegradation	DT_{50} (water) = 150 d DT_{50} (sediment) = 120-150 d DT_{50} (whole system) = no data DT_{50} (soil) = 122 d	Karlsson (year unknown) EC, 2006 Terytze et al., 2000

Dibutyltin dichloride		**Master reference**
Hydrolysis	within one hour	ECHA, 2013
Photolysis	DT_{50} (air) = 14 h	ToxNet
Biodegradation	Not readily biodegradable	ECHA, 2013

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the RIVM report published by the National Institute for Public Health and the Environment in the Netherlands (van Herwijnen, 2012), the RPA Report prepared for the European Commission by Risk & Policy Analysts Limited (Floyd P. and George C., 2005) as well as the Concise International Chemical Assessment Document 73 published by the World Health Organisation (Dobson et al., 2006). These assessments and the associated data had already undergone thorough peer review and were considered as valid.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short- and long-term results are available building a base data set across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Additionally data for bacteria and molluscs was found in the publically available literature.

The lowest long-term test result (NOEC = 2 µg DBT.L^{-1}) was determined for molluscs, based on larval growth of *Mytilus edulis* exposed to dibutyltin. This value was used for the AA-QS derivation.

From acute data the lowest short-term result was found for the algae *Scenedesmus obliquus* and *Skeletonema costatum* with EC_{50} of 40 µg.L^{-1}, expressed for dibutyltin dichloride. This value, expressed in terms of the dibutyltin cation, of 30 µg.L^{-1} was used for MAC-QS derivation.

Data for sediment dwelling organisms and aquatic macrophytes is not available.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Scenedesmus obliquus* / 96 h / DBTC ErC$_{50}$: 40	Huang et al., 1993
		Scenedesmus obliquus / DBTC EC$_{50}$: 80	van Herwijnen, 2012
		Scenedesmus obliquus / DBTC EC$_{50}$: 100	van Herwijnen, 2012
		Scenedesmus obliquus / 72 h / DBTC ErC$_{50}$: 8000	ECHA, 2013
		Ankistrodesmus falcatus / 24 h / DBTC EC$_{50}$: 17 400	Wong et al., 1982
	Marine	*Skeletonema costatum* / DBTC EC$_{50}$: 40	van Herwijnen, 2012
		Skeletonema costatum / 72 h / DBTC EC$_{50}$: 100	Walsh et al., 1985
		Thalassiosira pseudonana / DBTC EC$_{50}$: 181	van Herwijnen, 2012
		Thalassiosira pseudonana EC$_{50}$: 460	Walsh et al., 1985
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / DBTC LC/EC$_{50}$: 317	van Herwijnen, 2012
		Daphnia magna / 48 h / DBTC EC$_{50}$: 843	ECHA, 2013
		Daphnia magna / 24 h / DBTC EC$_{50}$: 900	Vighi and Calamari, 1985
		Daphnia magna / 48 h / DBT EC$_{50}$: 1400	ABC, 1990a
	Marine	*Daphnia magna* / 48 h / DBTC	Laughlin and French,

ACUTE EFFECTS			Master reference
		EC_{50}: 807	1989
	Sediment	No data	-
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Leuciscus idus* / 48 h / DBTC LC_{50} : 600	Steinhäuser et al., 1985
		Leuciscus idus / 48 h / DBTC LC_{50} : 900	Karlsson (year unknown)
		Oryzias latipes / DBTC LC_{50} : 981	van Herwijnen, 2012
		Oryzias latipes / DBTC LC_{50} : 1023	van Herwijnen, 2012
		Oryzias latipes / DBTC LC_{50} : 3249	van Herwijnen, 2012
		Oryzias latipes / 48 h / DBTC LC_{50} : 5800	Nagase et al., 1991
		Oryzias latipes / DBTC LC_{50} : 11 476	van Herwijnen, 2012
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Bacteria (µg.L^{-1})	**Marine**	*Vibrio fischeri* / DBTC LC/EC_{50}: 182	van Herwijnen, 2012
		Vibrio fischeri / DBTC LC/EC_{50}: 217	van Herwijnen, 2012
		Vibrio harveyi / DBTC LC/EC_{50}: 380	van Herwijnen, 2012
		Vibrio harveyi / DBTC LC/EC_{50}: 440	van Herwijnen, 2012

ACUTE EFFECTS			Master reference
		Vibrio harveyi / DBTC LC/EC_{50}: 450	van Herwijnen, 2012
Mollusca **(µg.L^{-1})**	**Marine**	*Crassostrea gigas* / 48 h / DBTC LC_{50}: 170	Karlsson (year unknown)
Echinoderms **(µg.L^{-1})**	**Marine**	*Arbacia punctulata* / 48 h / DBT / Embryological Development EC_{50} : 32.3	Scott Carr and Nipper, 2000

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Scenedesmus obliquus* / DBTC $NOEC/EC_{10}$: 2.4	van Herwijnen, 2012
		Scenedesmus subspicatus / 96 h / DBTC NOEC: 1100	Oldersma et al., 2003
		Scenedesmus obliquus / 72 h / DBTC ErC_{10}: 4400	ECHA, 2013
	Marine	no data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Daphnia sp.* / DBT NOEC : 4.1	EC, 2006
		Daphnia magna / 21 d / DBTC NOEC : 150	ABC, 1990b; Dobson et al., 2006
	Marine	*Rithropanupeus harrisii* / DBTC $NOEC/EC_{10}$: 72.1	van Herwijnen, 2012
		Rithropanupeus harrisii / DBTC $NOEC/EC_{10}$: 101	van Herwijnen, 2012
		Rithropanupeus harrisii / 14 d / DBT / mortality LC_{50}: 66.2	Laughlin et al., 1985

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
	Sediment	no data	-
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oncorhychus mykiss* / 110 d / DBTC NOEC: 400	de Vries et al., 1991
		Oncorhychus mykiss / DBTC NOEC/EC_{10}: 48.6	van Herwijnen, 2012
		Poecilia reticulata / DBTC NOEC/EC_{10}: 1800	van Herwijnen, 2012
	Marine	*Cyprinodon variegatus* / 191 d / DBTC NOEC: 450	Elf Atochem NA, 1992
	Sediment	no data	-
Mollusca ($\mu g.L^{-1}$)	**Marine**	*Mytilis edulis* / 33 d / DBT / larval growth NOEC : 2 LOEC : 20	Lapota et al., 1992
		Mytilus edulis / 32 d / DBT / hemocyte functions LOEC: ≤0.0098 µg $DBT.L^{-1}$ LOEC: ≤0.005 µg $Sn.L^{-1}$	St. Jean et al., 2002
Echinoderms ($\mu g.L^{-1}$)	**Marine**	*Arbacia punctulata* / 48 h / DBT / Fertilization NOEC: 15 LOEC: 24	Scott Carr and Nipper, 2000
		Arbacia punctulata / 48 h / DBT / Embryological Development NOEC: 24 LOEC: 44 EC_{50}: 32.3	Scott Carr and Nipper, 2000

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Short-term results for fish, invertebrates and algae were available representing three trophic levels. The lowest short-term result of the combined datasets for fresh- and saltwater was found for algae *Scenedesmus obliquus* and *Skeletonema costatum* with EC_{50} of 40 µg.L^{-1}, expressed for dibutyltindichloride. This value, expressed for the dibutyltin cation as 30 µg.L^{-1}, was used for the MAC-QS $_{freshwater, eco}$ derivation. The EC_{50} of 40 µg.L^{-1} was converted from the tested substance (dibutyltin dichloride) by calculating:

(concentration of the tested substance (mg.L^{-1}) * molecule weight for DBT (232.9 g.mole^{-1}))/ molecule weight for tested substance DBTC (303.85 g.mole^{-1}).

An assessment factor of 10 was applied as the base data set is complete, the mode of toxic action of the substance is known and the representative species for the most sensitive taxonomic group is considered to be included in the data set.
The quality standard derivation results into the MAC-QS $_{freshwater, eco}$ value of 3.0 µg.L^{-1}.

Marine environment

Short-term results for saltwater bacteria and molluscs are available presenting additional specific taxonomic groups, thus the assessment factor 50 was applied for MAC-QS$_{saltwater, eco}$ derivation, resulting in the quality standard of 0.60 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

The lowest long-term standard test result obtained with a freshwater organism was determined for the freshwater alga *Scenedesmus obliquus* with *a* NOEC/EC_{10} of 2.4 µg.L^{-1}, expressed for dibutyltin dichloride, closely followed by invertebrates (*Daphnia magna*) with a NOEC of 4.1 µg.L^{-1}, expressed for dibutyltin. The lowest long-term test result from the pooled data set was determined to be a NOEC of 2 µg L^{-1} for the marine blue mussel (*Mytilis edulis*), based on larval growth, and was used for the AA-QS derivation. Another critical value, LOEC ≤0.005 µg Sn/L, was located in publically available literature, but was not considered, as effects on hemocyte functions (phagocytic activity) are not revealed to be harmful on a population level and an ecotoxicologically relevant parameter.
The assessment factor of 10 was applied, though long-term results (NOECs) are available for organisms presenting three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Using an assessment factor of 10 leads to an AA-QS$_{freshwater, eco}$ of 0.20 µg.L^{-1}.

Marine environment

Long-term results (EC_{10}/NOEC) for three freshwater and saltwater species (algae, crustaceans and fish) representing three trophic levels, furthermore two long-term results for additional marine taxonomic groups (echinoderms and molluscs) are available. Thus, the assessment factor of 10 was applied to the fresh water long-term NOEC, resulting in an AA-QS$_{saltwater, eco}$ of 0.20 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment for effects on sediment were met. Several log K_{oc} values ranging between 3.21 and 5.78 were reported for DBT, which is >3, a trigger value for sediment effects assessment.
As no data for sediment dwelling organisms were available Equilibrium Partitioning (EqP) was used to estimate the $QS_{sediment}$ based on the QS_{fw} of 0.20 µg.L^{-1} and the K_{oc} of 117 493 L.kg^{-1}. $QS_{sediment, fw\ EqP}$ of 452 µg.kg^{-1} (ww) and 1175 µg.kg^{-1} (dw) were derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011).

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	*Scenedesmus obliquus*/ 96 h/ DBTC	10	3.0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	EC_{50} (growth rate): 40 DBTC µg.L^{-1} EC_{50} (growth rate): 30 DBT µg.L^{-1}	50	0.60 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Mytilis edulis* / 33 d / DBT	10	0.20 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 2 µg.L^{-1} LOEC : 20 µg.L^{-1}	10	0.20 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw}$	$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ 0.2 µg.L^{-1}	EqP	452 µg.kg^{-1}_{ww} 1175 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, sw}$	$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$ 0.2 µg.L^{-1}	EqP	452 µg.kg^{-1}_{ww} 1175 µg.kg^{-1}_{dw}

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / 90 days / oral / Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test (DBTC) NOEC: 30 000 µg.kg^{-1}_{food}	ECHA, 2013
Avian oral toxicity	No data	-

Bioaccumulation of dibutyltin in the food web cannot be excluded due to the BCF of 135 for liver (worst case), expressed for DBTC. The triggers requiring an assessment of potential secondary poisoning are met (BCF >100). The $QS_{biota, sec\ pois}$ derivation was performed according to the Guidance Document No. 27 “Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards“ (EC, 2011). According to the TGD „studies that assess effects on developmental or reproductive endpoints are likely to be critical studies because these tend to be more-sensitive endpoints (i.e. give rise to lower $NOEC_{oral}$ values) than survival endpoints“, (EC, 2011).

Data from Reproduction/Developmental Toxicity Screening Test performed in 2003 according to OECD Guideline 421 with 98.57% dibutyltin dichloride were disseminated within the substance registration procedure by European Chemical Agency (ECHA, 2014).
In this study the NOEC of 30000 µg.kg^{-1} diet was determined for the reproductive effects which is equivalent to 1900 - 2300 µg.kg^{-1} body weight.day^{-1} in the male animals and 1700 – 2400 µg.kg^{-1} body weight.day^{-1} in the female animals.
The NOEC of 30000 µg.kg$^{-1}_{food}$ was used for the $QS_{biota, sec pois}$ derivation. The standard approach according to EC (2011) was followed to determine the quality standard for biota. An assessment factor (AF_{oral}) of 90 was applied, resulting in the $QS_{biota sec pois, fw}$ of 333 µg.kg$^{-1}_{food}$.

To derive a biota standard for the water column the BCF of 135, default BMF of 1 was used (BCF < 2000 and log Kow < 4.5) in accordance with the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), leading to the $QS_{biota, sec pois, sw}$ corresponding to 2.5 µg.L^{-1} (freshwater and marine waters), expressed for dibutyltin dichloride.

This $QS_{biota, sec pois}$ for dibutyl tin was converted from the tested substance (dibutyltin dichloride) by calculating: (QS value 2.5 µg.L^{-1} * molecule weight for DBT (232.9 g.mol^{-1})) / molecule weight for tested substance DBTC (303.85 g.mol^{-1}) resulting into $QS_{biota, sec pois,}$ 1.9 µg.L^{-1}, expressed for dibutyltin.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	Rat / 90 days / oral / Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test (DBTC) NOEC: 30 000 µg.kg^{-1}	90	333 µg.kg$^{-1}_{biota}$ (DBTC) 304 µg.kg$^{-1}_{biota}$ (DBT) 1.9 µg.L^{-1} (DBT)

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rat / oral / 24-months / chronic toxicity / carcinogenicity NOAEL : 25 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	Wester et al.,1988; 1990
CMR	For DBT is no information on classification available. However DBTC meets the criteria for classification as germ cell mutagenic (category 2), toxic for reproduction (category 1B) and meets the criteria for specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1)	EC, 2008

For humans, the derivation of a biota standard is triggered solely on the basis of the hazardous properties of the chemical. For DBT is no information on classification available. However DBTC meets the criteria for classification as toxic for reproduction (category 1B) and meets the criteria for specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1).

Thus, an assessment for human health was performed and a tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$ was derived based on the available TDI value (0.25 µg.kg$^{-1}_{bw}$) estimated by EFSA (2004). A no-observed adverse effect level (NOAEL) for immunotoxicity of 25 µg.kg^{-1} bw.day^{-1} was identified for Tributyltin oxide from chronic feeding studies. Because Tributyltin (TBT), Dibutyltin (DBT), Triphenyltin (TRT) and Diorganotin (DOT) exert their immunotoxic effects by similar modes of action and potency, the Panel considered it reasonable to establish a group tolerable daily intake (TDI) for these OTC. In the absence of specific studies on combined effects it seemed justified to consider the immunotoxic effects of these compounds as additive. By applying a safety factor of 100, a group TDI of 0.25 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} for TBT, DBT, TPT and DOT compounds was established (EFSA, 2004).

As no BMF or BAF were available, the default BMF of 1 value was assumed according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The $QS_{biota,\ hh\ food}$ of 1522 µg.kg^{-1} was derived using defaults for human body weight (70 kg) and for the consumption of fishery products (0.115 kg.d^{-1}) corresponding to 11 µg.L^{-1} for freshwater and marine waters.

As neither EU nor WHO drinking water standard values were available, the preferred regulatory standard of 0.10 µg.L^{-1} according to the European Drinking Water Directive was adopted.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota,\ hh}$**
Human health	0.25 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} (TDI)	-	1522 µg.kg^{-1} 11 µg.L^{-1}

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	WFD, 2000
TDI	0.25 µg/kg bw/day*	EFSA, 2004

8.7 Mode of action

“One important mechanism behind the toxicity of DBT is its inhibition of oxidative phosphory-lation and the subsequent decrease in ATP production. DBT is acutely toxic to aquatic organisms, reprotoxic to mammals and immunotoxic to fish after repeated exposure. Some studies have shown developmental effects on mammals. DBT has been shown to inhibit NH_4^+ uptake and growth of heterotrophic nitrifying bacteria”. (Karlsson, p.20)

“The primary action of DBT is to suspend the maturation of immature thymocytes by inhibiting their interaction/binding with thymic epithelial cells. The turnover period of thymocytes is 3 to 4 days. Therefore, as cell proliferation/maturation is inhibited, rapid depletion of thymocyte numbers without cytotoxicity is expected, followed by a rapid proliferation (observed by Snoeij et al. (1988) and Funahashi et al. (1980)) on removal of DBT” (Dobson and Cabridenc (1990)).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

ABC (1990a). Analytical Bio-Chemistry Laboratories. Acute toxicity of dibutyltin dichloride to *Daphnia magna*. Sponsored by the Consortium of Tributyltin Manufacturers (M&T Chemicals, Inc., Woodbridge, NJ, and Sherex Chemicals Co., Inc., Dublin, OH). (ABC Final Report No. 38309, 6.6.1990). Cited in Dobson et al., 2006.

ABC (1990b). Analytical Bio-Chemistry Laboratories. Chronic toxicity of dibutyltin dichloride to *Daphnia magna*. Sponsored by the Consortium of Tributyltin Manufacturers (Administrator: M&T Chemicals, Inc., Woodbridge, NJ). (ABC Final Report No. 38311, 11.10.1990). Cited in Dobson et al., 2006.

Berg, M., Arnold, C.G., Müller, S.R., Muhlemann, J. and Schwarzenbach, R.P. (2001). Environ Science & Technology 35(15), 3151-3157. Cited by Floyd P. and George C., 2005.

Biobyte (2006). Bio-Loom for Windows (computer program). Version 1.5. Claremont, USA, Biobyte Corp. Cited by van Herwijnen (2012).

Blunden, S. J. and Chapman, A. (1986). Organotin compounds in the environment. In: P. J. Craig (ed.) Organometallic compounds in the environment, 111-159. Longman Group Ltd., London. Cited at ToxNet: http://toxnet.nlm.nih.gov

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

de Vries, H., Penninks, A. H., Snoeij, N. J. and Seinen, W. (1991). Comparative toxicity of organotin compounds to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) yolk sac fry. Science of the Total Environment 103, 229-243. Cited in Dobson et al., 2006.

Dobson, S. and Cabridenc, R. (1990). Environmental health criteria 116. Tributyltin compounds. World Health Organization (WHO). Geneva, 1990.

Dobson, S., Howe, P. D. and Cabridenc, R. (2006). Concise international chemical assessment document 73. Mono- and disubstituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds. World Health Organization (WHO).

Donard, O. F .X. and Weber, J. H. (1985). Behavior of methyltin compounds under simulated estuarine conditions. Environmental Science and Technology 19, 1104-1110. Cited in ToxNet.

EC (2006). European Commission - Health & Consumer Protection. Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER). Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of the four organotin compounds TBT, DBT, DOT and TPT.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

EC Directive 98/83/EC. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption (OJ L 330, 5.12.1998, p. 32). Consolidated version OJ L 188 of 18.7.2009.

ECHA (2008). European Chemicals Agency: Guidance on information requirements and chemical safety assessment. European Chemicals Agency, Helsinki, Finland. Available at http://guidance.echa.europa.eu/.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

ECHA (2013). Database on registered substances. Dibutyltin dichloride, CAS No. 683-18-1. Joint submission. Available at: http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances. [last access December, 2013].

ECHA (2014). European Chemicals Agency: Dibutyltin chloride. Member State Committee. Support document for identification of dibutyltin chloride [DBTC] as a substance of very high concern because of its CMR properties. Adopted on November 29, 2012. Available at: http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances?p_auth=nDEYitl7&p_p_id=registeredsubstances_WAR_regsubsportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_pos=1&p_p_col_count=6&_registeredsubstances_WAR_regsubsportlet_javax.portlet.action=registeredSubstancesAction [last access January, 2014].

EFSA (2004). Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs (Question N° EFSA-Q-2003-110). The EFSA Journal 2004 (102), 1-119.

Elf Atochem N.A. (1992). Life-cycle toxicity of dibutyltin dichloride to the sheepshead minnow in a flow-through system. Sponsored by the Consortium of Tributyltin Manufacturers (Atochem North America, Inc., King of Prussia, PA, and Sherex Chemical Co., Inc., Dublin, OH). Study conducted by Gulf Coast Research Laboratories, Ocean Springs, MS, 27 October (Contract No. ES-7339, Subtask 2D). Cited in Dobson et al., 2006.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commision Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Floyd, P. and George, C. (2005). Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Risk & Policy Analysts Limited (RPA). Final Report prepared for European Commission (EC), 16.9.2005.

Funahashi, N., Iwasaki, I. and Ide, G. (1980). Effects of bis(tri-n-butyltin) oxide on endocrine and lymphoid organs of male rats. Acta pathol. Jpn. 30, 955-966. Cited in Dobson S. and Cabridenc R. (1990).

Huang, G., Bai, Z., Dai, S. and Xie, Q. (1993). Accumulation and toxic effects of organometallic compounds on algae. Applied Organometallic Chemistry 7, 265-271. Cited in Dobson et al., 2006.

ICBR (2009). Afleiding van milieukwalitietsnormen voor Rijnrelevante stoffen. Koblenz: Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn. Report no. 164. Cited in van Herwijnen (2012), RIVM report 607711009/2012.

Karlsson, C. (Year unknown, inquired at the author). Risk assessment of compounds that could impair the aquatic environment. Support for the Swedish Environmental Protection Agency in their work to propose new priority substances within the water Framework Directive. Projektrapport från utbildningen i Ekotoxikologi Ekotoxikologiska avdelningen Nr.131.

Lapota, D., Rosenberger, D. E., Platter-Reiger, M. F. and Seligmann, P.F. (1992). Growth and survival of *Mytilus edulis* larvae exposed to low levels of dibutyltin and tributyltin. Marine Biology 115, 413-419.

Laughlin, R. B., Johannesen, W., French, H., Guard, H. and Brinckman, F. E. (1985). Structure activity relationships for organotin compounds. Environmental Toxicology and Chemistry 4, 343-351.

Laughlin,R.B.J. and French, W. (1989). “Population-Related Toxicity Responses to Two Butyltin Compounds by Zoeae of the Mud Crab Rhithropanopeus harrisii”. Mar. Biol.102(3): 397-401.

Maguire, R. J. and Tkacz, R. J. (1985). Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. Journal of Agricultural and Food Chemistry 33, 947-53. Cited in ToxNet.

Maguire, R. J., Tkacz, R. J., Chau, Y. K., Bengert, G. A. and Wong P. T. S. (1986). Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. Chemosphere 15, 253-274.

Nagase, H., Hamasaki, T., Sato, T., Kito, H., Yoshiokat, Y. and Ose Y. (1991). Structure-activity relationships for organotin compounds on the red killifish *Oryzias latipes*. Applied Organometallic Chemistry 5 (2) 91-97. Cited in Dobson et al., 2006.

Scott Carr, R. and Nipper, M. (2000). Toxicity of marine sediments and pore water spiked with ordnance compounds. NFESC Contract Report CR 01-001-ENV Naval Facilities Engineering Command. Washington, DC 20374-5065. U.S. Geological Survey Marine Ecotoxicology Research Station. Texas A&M University-Corpus Christi Center for Coastal Studies.

Oldersma, H., Hanstveit, A. O., and de Wolf, J. M. (2003). Dichlorodimethylstannane (CAS# 753-73-1): Determination of the effect on the growth of the fresh water green alga *Scenedesmus subspicatus*. TNO (Report No. V2493/04). Cited in Dobson et al., 2006.

Snoeij, N. J., Penninks, A. H. and Seinen, W. (1988). Dibutyltin and tributyltin compounds induce thymus atrophy in rats due to a selective action on thymic lymphoblasts. International Journal of Immunopharmacology 10, 891-899.

St. Jean, S.D., Pelletier, E. and Courtenay, S.C. (2002). Hemocyte functions and bacterial clearance affected *in vivo* by TBT and DBT in the blue mussel *Mytilus edulis.* Mar Ecol Prog Ser. Vol. 236: 163–178.

Steinhäuser, K. G., Amann, W., Späth, A. and Polenz, A. (1985). Untersuchungen zur aquatischen Toxizität zinnorganischer Verbindungen. Vom Wasser 65, 203-214. Cited in Dobson et al., 2006.

Terytze, K., Schwarz, S. and Kaise, T. (2000). Soil Metabolism and Accumulation of Diorganotin-based Stabilisers - Test Substances Dioctyltindichloride (DOTCl2), Dibutyltindichloride (DBTCl2), Dimethyltindichloride (DMTCl2). Free University of Berlin, Department of Geosciences, Organic Environmental Chemistry. Cited in Floyd P. and George C., 2005.

ToxNet (Toxicology data network). Databases on toxicology, hazardous chemicals, environmental health, and toxic releases. U.S. National Library of Medicine National Institutes of Health. Last review date 05.10.2001. Available at: http://toxnet.nlm.nih.gov

Tsuda, T., Nakanishi, H., Aoki, S. and Takebayashi, J. (1986). Bioconcentration of butyltin compounds by round crucian carp. Toxicology and Environmental Chemistry 12, 137-43. Cited at ToxNet: http://toxnet.nlm.nih.gov

Van Herwijnen, R. (2012). Environmental risk limits for organotin compounds. RIVM report 607711009/2012. National Institute for Public Health and the Environment. Ministery of Health, Welfare and Sport.

Vighi, M. and Calamari, D. (1985). QSARs for organotin compounds on *Daphnia magna*. Chemosphere 14 (11/12), 1925-1932. Cited in Dobson et al., 2006.

Walsh, G. E., McLaughlin, L. L. and Lores, E. M. (1985). Effects of organotins on growth and survival of 2 marine diatoms, *Skeletonema costatum* and *Thalassiosira pseudonana.* Chemosphere 14 (3-4), 383–392. Cited in Dobson et al., 2006.

Wester, P. W., Krajnc, E. I., van Leeuwen, F. X. R. et al. (1988). Two year feeding study in rats with bis(tri-n-butyltin)oxide (TBTO). Report (658112 003) from the National Institute of Public Health and Environmental Hygiene, Bilthoven, Netherlands. Cited in EFSA, 2004.

Wester, P. W., Krajnc, E. I., van Leeuwen, F. X., Loeber, J. G., van der Heijden, C. A., Vaessen, H. A. and Helleman, P. W. (1990). Chronic toxicity and carcinogenicity of bis(tri-nbutyltin) oxide (TBTO) in the rat. Food and Chemical Toxicology 28, 179-196. Cited in EFSA, 2004.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1).

http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

Wong, P. T. S., Chau, Y., Kramaro, K. and Bengert, G. A. (1982). Structure toxicity relationship of tin compounds on algae. Canadian Journal of Fishery and Aquatic Science 39 (3), 483-488. Cited in Dobson et al., 2006.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

DIMETHOATE

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk, Karsten Schlich
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

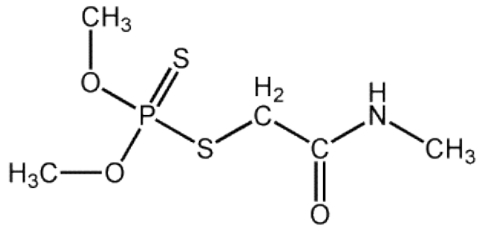
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 12
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 12
4.2 Specific Quality Standard (QS) 13
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 13
5.1 Summary of Uses and Quantities 13
5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions 13
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 14
6.1 Environmental distribution 14
6.2 Abiotic and Biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 16
7.2 Measured concentrations 16
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 17
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 17
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 23
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 25
8.4 Derivation of $QS_{Sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 25
8.5 Secondary poisoning 26
8.6 Human Health 27
8.7 Mode of action 28
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 28
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 28
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 29

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable daily intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
a.s.	active substance
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
bw	body weight
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed at which the observed effect is significantly different to the controls
EQS	Environmental Quality Standard (official English expression in the EU; identical with UQN)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC_x	Concentration at which x% mortality is observed
LW_{TW} (BfR)	Trinkwasser-Leitwert des BfR, lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstkonzentration eines PSM-Wirkstoffes im Trinkwasser, abgeleitet aus einem ADI.
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
$MAC_{fw, eco}$	Maximum Acceptable Concentration for ecosystems in freshwater
$MAC_{sw, eco}$	Maximum Acceptable Concentration for ecosystems in saltwater
MW_{TW} (UBA)	Trinkwasser-Maßnahmewert des UBA, trinkwasserhygienisch vorübergehend duldbare Höchstkonzentration eines PSM-Wirkstoffes/„relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte“
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: The highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PSM	Pflanzenschutzmittel (plant protection agents)
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
UQN	Umweltqualitätsnorm (official German expression in the EU; identical with EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World health organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	Dimethoat
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	O,O-Dimethyl-S-(2-oxo-3-azabutyl)dithiophosphat; O,O-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoyl)methyldithiophosphat; Dithiophosphorsäure-O,O-dimethyl-S-(2-(methylamino)-2-oxoethyl)ester
IUPAC Name	Phosphorodithioic acid, O,O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] ester
Chemikalienklasse	Thiophosphorsäureester
CAS Nummer	60-51-5
EU Nummer	200-480-3
Summenformel	$C_5H_{12}NO_4PS_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	229,3

Dimethoate ist ein Insektizid, Akarizid und Nematozid aus der Gruppe der Thiophosphorsäure-ester (EFSA, 2005).

Verhalten in der Umwelt

Es wird erwartet, dass Dimethoat primär in Böden und Oberflächengewässer freigesetzt wird. In Oberflächenwasser gelangt es über den Ablauf von oder durch Aufsprühen auf behandelte landwirtschaftliche Flächen. Die Halbwertszeit (DT_{50}) in Böden liegt zwischen 2,0 bis 4,1 Tage (Laboruntersuchungen) und 4,6 bis 9,8 Tage unter Feldbedingungen. Dies deutet auf einen schnellen Abbau der Substanz im Boden hin. Zusammen mit einem K_{oc} zwischen 16,25 und 51,88 L.kg^{-1} ergibt sich eine zu erwartende hohe Mobilität von Dimethoat in Boden. Zusätzlich kann es zu einer schnellen Adsorption an Schwebstoffe und Sedimente kommen. Dimethoat ist in Wasser sehr gut löslich (Wasserlöslichkeit: 39,8 g.L^{-1}) und hat eine Halbwertszeit von 68 Tagen in Wasser bei pH 7 bzw. 4,4 Tagen bei pH 9. Bei einem log K_{ow} von 0,704 ist eine Bioakkumulation von Dimethoat im Nahrungsnetz nicht zu erwartet.

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.
Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,07 µg.L^{-1}) als Gesamt UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	SSD HC_5 mit Crustacean und Insekten	10	0,98 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	HC_5 : 9,8 µg.L^{-1}	100	0,098 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Baetis rhodani* / 96 h / flow-through	100	0,07 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	LC_{50} : 7,0 µg.L^{-1}	1000	0,007 µg.L^{-1}
$QS_{sediment}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

MAC-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen-/Oberflächengewässer

Ergebnisse von Kurzzeit-Toxizitätsstudien mit den empfindlichsten taxonomischen Gruppen waren verfügbar (Algen, wirbellose Tiere, Insekten, Fische). Die niedrigste LC_{50} lag bei 7,0 µg.L^{-1} und stammt aus einem Versuch mit der Eintagsfliege *Baetis rhodani*. Dieser Wert wurde für die MAC-$QS_{freshwater, eco}$ Ableitung verwendet. Ein Bewertungsfaktor von 10 kann aufgrund der spezifischen Wirkweise von Dimethoat und des repräsentativen Datensatzes an Kurzzeit-Toxizitätsstudien für die Ableitung genutzt werden. Die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ auf Basis eines Bewertungsfaktors von 10 ergibt eine MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,70 µg.L^{-1}.

Die große Anzahl der Testergebnisse erlaubte die Ableitung eines HC_5 Wertes mittels SSD mit ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004). Das Schweizer Oekotoxzentrum (2013) führte eine SSD mit den Daten von Arten durch, die am empfindlichsten auf den Acetylcholinesterase-Hemmer reagierten (Crustacea und Insecta, n=15). Es wurde ein HC_5 von 9,77 µg.L-1 berechnet. Aufgrund der Vielzahl an Kurzzeit-Toxizitätsstudien waren die Anforderungen des TGD zur Ableitung einer UQN (EC, 2011) erfüllt. Die MAC-$QS_{freshwater, eco}$, die sich aus der SSD mit den empfindlichsten Arten ergab, wurde daher als relevante MAC-$QS_{freshwater, eco}$ eingestuft. Das Oekozentrum (2013) verwendete einen Faktor von 10 zur Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$, da

die 15 Spezies die erforderliche Mindestzahl für eine SSD darstellten und die Insekten scheinbar eine höhere Sensitivität aufwiesen als die Krustentiere. MAC-$QS_{freshwater, eco}$ liegt somit bei 0,98 µg.L-1.

Meeresumwelt

Auch für die Meeresumwelt lagen Ergebnisse aus Kurzzeit-Toxizitätsstudien mit Krebstieren, Insekten und verschiedene Fischarten aus der Literatur vor. Die Insekten stellten den empfindlichsten Organismus dar. Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurden die Effektkonzentrationen mit denen, die mit Süßwasserorganismen erstellt wurden, gepoolt. Es lagen keine zusätzlichen taxonomischen Gruppen für den Bereich der Meeresumwelt vor. Es wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ ein zusätzlicher Bewertungsfaktor von 10 verwendet, was zu einem Bewertungsfaktor von 100 führt, der auf die HC_5 der SSD für Süßwasserorganismen angewandt wurde. Hieraus ergibt sich ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,098 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen-/Oberflächengewässer

Die niedrigste NOEC aus einer chronischen Studie ergab sich in einem Reproduktionstest mit *Daphnia magna* und lag bei 24 µg.L^{-1}. Auf Grundlage des vorliegenden Datensets sind Invertebraten die empfindlichste Art. Der NOEC-Wert aus der chronischen Studie mit *Daphnia magna* wurde für die AA-QS Ableitung genutzt. Ein Bewertungsfaktor von 10 wurde angewandt. Es ergab sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 2,4 µg.L^{-1}.
Diese niedrigste NOEC ist jedoch höher als der niedrigste LC_{50}-Wert aus einer Akutstudie (LC_{50} von 7 µg.L^{-1} für *Baetis rhodani)*. In diesem Fall wird im TGD für UQN (EC, 2011) vorgeschlagen, zur AA-$QS_{freshwater, eco}$ Ableitung einen Bewertungsfaktor von 100 auf den niedrigsten E/LC_{50} Wert des Kurzzeittest anzuwenden, wenn für diese Gruppe/Familie kein chronischer Wert vorhanden ist.
Daraus resultiert ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,07 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für marine Organismen lagen keine Ergebnisse aus chronischen Studien vor. Gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) ist somit ein Bewertungsfaktor zu wählen, der 10-mal höher ist als der Faktor für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$. Die AA-$QS_{freshwater, eco}$ wurde mit einem Bewertungsfaktor von 1000 abgeleitet.
Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,007 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die log K_{ow} von Dimethoat liegt unter dem Schwellenwert von 3, die mittlere K_{oc} liegt bei 30,1 L.kg^{-1}. Unter diesen Voraussetzungen ist die Ableitung der $QS_{sediment}$ zum Schutz benthischer Organismen gemäß TGD für UQN (EC, 2011) nicht erforderlich.

Ableitung der Biota Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Dimethoat hat aufgrund des niedrigen K_{ow} von 0,704, die unterhalb des Schwellenwertes von 3 liegt, kein Potential in der Nahrungskette zu akkumulieren. Aufgrund des niedrigen Bioakkumulationspotentials im Nahrungsnetz wurde keine Ableitung einer $QS_{biota, sec.poi.}$ durchgeführt.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz gesteuert. Für Dimethoat wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht anwendbar
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 2,0 – 4,1 d (Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser) = 12,5 – 14,8 d (Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Wasser/Sediment = 13,2 – 17,2 d (Schwellenwert Sediment > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1,1 - 6 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxicity</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2). Es gibt keine Hinweise auf chronische Toxizität oder Spezifischen Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2) gemäß CLP (2008). Aquatische NOEC Werte sind > 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (SVHC) (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholmer Übereinkommen)	Nein
Endokrin wirksam	Daten aus Versuchen mit Schnecken deuten daraufhin, dass es eine endokrine Wirkung auf die Eiproduktion und –Entwicklung geben kann. Diese Hypothese muss noch bestätigt werden (UK, 2007).

Existierende Qualitätsstandards für Dimethoat

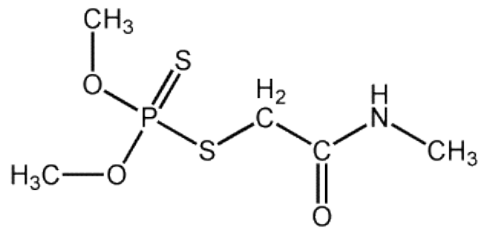
Trinkwasser-Standards für Dimethoat gibt es von der Bundesanstalt für Risikobewertung (BfR, 2013), der Europäischen Union (EU-Richtlinie 98/83/EG) und der EFSA (2005). Nach Angaben der BfR (2013) liegt der Trinkwasser Leitwert bei 4,0 µg.L^{-1} für Dimethoat. Nach der EU-Richtlinie 98/83/EG ergibt sich ein Trinkwassergrenzwert von 0,10 µg.L^{-1}, während der Trinkwasser-Grenzwert nach der EFSA (2005) bei 6,0 µg.L^{-1} liegt.

PNEC (Freshwater, Long-term) PNEC (Marine water, Long-term)	0,48 µg.L^{-1}	Johnson et al., 2007
PNEC (Freshwater, Short-term) PNEC (Marine water, Long-term)	4,0 µg.L^{-1}	UK Johnson et al., 2007
AA-EQS (Freshwater) MAC-EQS (Freshwater)	0,07 µg.L^{-1} 0,7 µg.L^{-1}	Oekozentrum, 2013
$MPC_{eco, water}$ [1] $MPC_{dw\ water}$ [1] $MPC_{eco, marine}$ [1] $MAC_{eco, water}$ [2]	0,07 µg.L^{-1} 0,10 µg.L^{-1} 0,07 µg.L^{-1} 0,70 µg.L^{-1}	Moermond et al., 2008
Drinking water limit, EU Directive	0,10 µg.L^{-1}	Directive 98/83/EC
Trinkwasser Leitwert	4,0 µg.L^{-1}	BfR, 2013
Trinkwasser-Maßnahmewerte (MW TW des UBA)	10 µg.L^{-1}	BfR, 2013
Drinking water limit	6,0 µg.L^{-1}	EFSA, 2005
AA-EQS (Fresh water)	0,7 µg.L^{-1}	Londesborough, 2005
AA-EQS (Fresh water, pelagic community)	0,7 µg.L^{-1}	Londesborough, 2005
AA-EQS (Salt water, pelagic community)	0,07 µg.L^{-1}	Londesborough, 2005

[1] MPC_{water} – höchstzulässige Konzentration im Wasser (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)

[2] MAC_{eco} - Maximum Acceptable Concentration– the concentration protecting aquatic ecosystems from effects due to short-term exposure or concentration peaks

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	Dimethoate
Chemical name (IUPAC)	O,O-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoylmethyl)phosphorodithioate; 2-Dimethoxy-phosphinothioylthio-N-methylacetamide
CAS name	Phosphorodithioic acid, O,O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] ester
Chemical class	Thiophosphoric acid ester
CAS number	60-51-5
EC number	200-480-3
Molecular formula	$C_5H_{12}NO_4PS_2$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	229.3

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Evaluation of dimethoate was performed under EU Directive 91/414/EEC, according to it a draft assessment report (public version) was published by the European Food Safety Authority (EFSA, 2005). Reports on derivations of EQS are available from the UK Environment Agency (Johnson et al., 2007), The Netherlands (Moermond et al., 2008) and Switzerland (Oekotoxzentrum, 2013).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Included as active substance in Annex I to Directive 91/414/EEC
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, (Regulation (EU) No 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)) <u>Persistence</u> DT_{50} (soil) = 2.0 – 4.1 d (threshold > 120 d) DT_{50} (freshwater) = 12.5 – 14.8 d (threshold > 40 days) DT_{50} (water/sediment whole system = 13.2 – 17.2 d (threshold sediment > 120 days) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 1.1 - 6 (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2) according to CLP (2008) Long term results (NOEC/EC_{10}) are > 10 µg.L^{-1} for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Data for snails indicate there may be endocrine-mediated effects in egg production and development, but this hypothesis needs to be substantiated (UK, 2007).

Existing EQS for dimethoate

PNEC (freshwater, Long-term) PNEC (saltwater, Long-term)	0.48 µg.L^{-1}	Johnson et al., 2007
PNEC (freshwater, Short-term) PNEC (saltwater, Long-term)	4.0 µg.L^{-1}	Johnson et al., 2007
AA-EQS (freshwater) MAC-EQS (freshwater)	0.07 µg.L^{-1} 0.70 µg.L^{-1}	Oekotoxzentrum, 2013
$MPC_{eco, water}$[1] $MPC_{dw\ water}$[1] $MPC_{eco, marine}$[1] $MAC_{eco, water}$[2]	0.07 µg.L^{-1} 0.10 µg.L^{-1} 0.07 µg.L^{-1} 0.70 µg.L^{-1}	Moermond et al., 2008
Drinking water limit, EU Directive	0.10 µg.L^{-1}	Directive 98/83/EC
Drinking water conductance	4.0 µg.L^{-1}	BfR, 2013
Drinking water conductance (MW TW UBA)	10 µg.L^{-1}	BfR, 2013
Drinking water limit	6.0 µg.L^{-1}	EFSA, 2005
AA-EQS (Fresh water)	0.7 µg.L^{-1}	Londesborough, 2005
AA-EQS (Fresh water, pelagic community)	0.7 µg.L^{-1}	Londesborough, 2005
AA-EQS (Salt water, pelagic community)	0.07 µg.L^{-1}	Londesborough, 2005

[1] MPC_{water} – Maximum Permissible Concentration in water compartment (equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$)

[2] MAC_{eco} – Maximum Acceptable Concentration– the concentration protecting aquatic ecosystems from effects due to short-term exposure or concentration peaks

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ for freshwater is selected as the "critical QS" for derivation of an Environmental Quality Standard.

An assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of dimethoate was undertaken. Acute and long-term toxicity results were available from species across at least three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Crustaceans and insects were determined to be the most sensitive organism groups.

No assessment for a sediment standard was performed since the log K_{ow} of dimethoate is < 3 and the mean K_{oc} is 30.1 $L.kg^{-1}$. No biota assessment has been performed as no risks are expected from biomagnification.

An assessment for human health via consumption of fishery products was not performed as the substance is not classified as CMR or very toxic to humans.

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{freshwater,\ eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.07**	**Critical QS is $QS_{water,\ eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.007**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.98**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.098**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.07	See section 8.4
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.007	
Benthic community (freshwater)		Not required	See section 8.1
Benthic community (saltwater)		Not required	
Predators (secondary poisoning)		Not required	See section 8.4
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of Uses and Quantities

Dimethoate is an organo-phosphorous insecticide (thiophosphoric acid ester), acaricide and nematocide for the control of a wide range of pests (EFSA, 2005).

5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of dimethoate is expected to be into the soil and in surface water via spray-drift and run-off of treated agricultural land. Biodegradation (DT_{50}) in soil ranging between 2.0 – 4.1 days in laboratory studies and 4.6 – 9.8 days under the field conditions was reported, indicating rapid degradation of the substance in soil compartment (EFSA, 2005). Released to soil, dimethoate is expected to have high mobility, due to a K_{oc} ranging between 16.25 and 51.88 $L.kg^{-1}$ and is not expected to adsorb to suspended solids and sediment (EFSA; 2005). Dimethoate is readily soluble in water 39.8 $g.L^{-1}$ at 20°C (Mangels, 1987). It undergoes 50 % decomposition in 68 days by hydrolysis in water at pH 7 and in 4.4 days at pH 9 (Kirkpatrick et al., 1986).
Volatilisation of dimethoate from moist soil surfaces and water is not expected due to the low vapour pressure and Henry's Law constant. Vapour-phase dimethoate will be degraded in the atmosphere by reaction with photochemically-produced hydroxyl radicals; the half-life for this reaction in air is estimated to be 1.5 hours (Förster, 1999).

No significant bioaccumulation of dimethoate in food web is expected. The low log K_{ow} of 0.704 (Mangels, 1987) indicates no significant bioaccumulation of dimethoate in the food web.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	39.8 $g.L^{-1}$ at 25°C and pH 7 (no other pH tested)	Mangels, 1987
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	2.47×10^{-4} at 25°C 1.57×10^{-3} at 35°C	Teeter, 1988
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	1.42×10^{-6} (calculated)	Lystbaek, 1996
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	K_{OC} = 16.25 – 51.88 (mean 30.1 $L.kg^{-1}$ (n=4))	EFSA, 2005
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp\text{-}water}$)	$K_{OC\ sediment}$ = 19.5	EFSA, 2005
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	0.704 at pH 7	Mangels, 1987
BCF (measured)	2.7 – 6.0 (exposure to 1.0 $\mu g.L^{-1}$), 1.1 – 2.4 (exposure to 0.1 $\mu g.L^{-1}$ in *Cyprinus carpio*	HSDB, 2013

6.2 Abiotic and Biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	DT_{50} = 4.4 d, pH 9 at 25 °C DT_{50} = 68 d, pH 7 at 25 °C DT_{50} = 156 d, pH 5 at 25 °C Major degradation product at pH 5 and 7 was O-desmethyl-dimethoate. At pH 9 O-desmethyl-dimethoate and O,O-dismethyl-phosphorothioic acid	Kirkpatrick et al., 1986
Photolysis	DT_{50} (aqueous, sunlight) = > 175 d at pH 5	Kirkpatrick, 1986
	Photochemical oxidative degradation: DT_{50} (air, calculated) = 1.6 h	Förster, 1999
Biodegradation	"not readily biodegradable" in a ready biodegradation study (OECD 301D)	Hertl, 2000
	In natural waters, a degradation half-life of 8 days has been reported	HSDB, 2013
	Water/sediment (w/s) study DT_{50} (water phase in w/s study) = 12.5 - 14.8 d DT_{90} (water phase in w/s study) = 41.5 – 49.1 d DT_{50} (sediment) = no data DT_{50} (whole system in w/s study) = 13.2 – 17.2 d DT_{90} (whole system in w/s study) = 43.8 – 57.2 d Mineralisation in water/sediment study = 24.5 – 28.0 % after 105 d (study end)	Völkl, 1993
	Degradation in soil, aerob DT_{50} (soil) = 2.0 – 4.1 d, 20 °C (lab) Mean corrected to 20 °C, pF2 : 2.6 d DT_{90} (soil) = 6.8 – 13.5 d, 20 °C (lab) DT_{50} (soil) = 4.6 - 9.8 (field) DT_{90} (soil) = 14.9 -32.6 (field)	EFSA, 2005

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from EFSA DAR report “Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for existing active substance dimethoate of the second stage of the review programme referred to in Article 8 (2) of Council Directive 91/414/EEC” (EFSA, 2005). This assessment and the associated data had already undergone thorough peer review and considered as valid. Reports on derivations of EQS are available from the UK Environment Agency (Johnson et al., 2007), The Netherlands (Moermond et al., 2008) and Switzerland (Oekotoxzentrum, 2013) are available including thorough review of study data.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

A number of studies assessing the effects of dimethoate on algae, fish, crustaceans, insects, amphibians and molluscs are available in the open literature and from the public EU draft risk assessment report for dimethoate (EFSA, 2005), the Science report of the UK Environment Agency (Johnson et al., 2007) and the report of RIVM report (Moermond et al., 2008).

Several studies on amphipods, insects, amphibians or molluscs were not regarded reliable from the UK Environment Agency (Johnson et al., 2007), since they were not conducted following international guidelines and the exposure concentrations were not analytically confirmed. However, in the presented assessment the study classification of the Swiss Environmental Agency (Oekotoxzentrum, 2013) was followed regarding the studies reliable for the derivation of quality standards (Klimisch code 2). Since the stability of dimethoate in static test systems could be shown in several tests and insect larvae are mostly taken from the field (because breeding of the insects under laboratory conditions is mostly not possible) the shortcomings did not render the studies useless. Aboul-Eta and Khale (1987b) reported 96 hour LC_{50} values between 2.0 and 5.2 µg.L^{-1} for the snails *Biomphalaria alexandrina* and *Bulinus truncutus*, the copepods *Cyclops strensus* and *Daphnia longispina*, and the amphipod *Gammarus pulex* (LC_{50} 2.2 µg.L^{-1}). Baekken and Aanes (1994) reported the lowest 96 hour LC_{50} of 7.0 µg.L^{-1} for the mayfly *Baetis rhodani* and of 23 and 81 µg.L^{-1} for effects on the larvae of *Hydropsyche siltalai* (caddiesfly) and *Heptagenia sulfurea (*mayfly*),* respectively. A 96 hour LC_{50} of 7.8 µg.L^{-1} for effects on survival of frog tadpoles was reported by Khangarot et al. (1985).

Long-term data are available for algae, aquatic macrophytes, crustacean, insects, snails, amphibian and fish species representing three trophic levels. Data for one insect species (*Culex pipens,* NOEC of 320 µg.L^{-1} for development of insect larvae over 25 days*)* was available revealing lower sensitivity than observed for daphnids (NOEC for reproduction of 24 µg.L^{-1}). Other insect species were not tested. Long-term data on amphipods, which seemed to be very sensitive at short-term exposure were not found. Additional information obtained from two field studies also indicating effects on freshwater communities in the lower µg.L^{-1} range. In a mesocosm/field study the crustacean zooplankton species wee the most sensitive organism group with NOEC values of 1 µg.L^{-1} after an exposure period of 15 days (Hessen et al., 1994). The study was performed in 14 pelagic bags situated in the oligotrophic Lake Omdalsvann in south-east Norway using dimethoate concentrations of 1, 10 and 100 µg.L^{-1}. In another mesocosm study from the same test site (Kallqvist et al., 1994) the effects on structural changes in phytoplankton communities were observed at 10 µg.L^{-1} resulting in a NOEC of 1 µg.L^{-1}.

The results were not used for the derivation of quality standards due to uncertainties concerning the relevance of the studies.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h E_rC_{50} : - E_yC_{50} : 90 400	Caley et al, 1992c
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h ("Roxion" 400 g a.s./L EC formulation) E_rC_{50} : - E_yC_{50} a.s. : 93 300	Caley et al, 1992d
	Marine	No data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Baetis rhodani* / 96 h / flow-through, pH 6.3 LC_{50} : 7	Baekken and Aanes, 1991
		Hydropsyche siltalai / 96 h EC_{50} : 23	Baekken and Aanes, 1991
		Pteronarcys alifornia / 96 h EC_{50} : 43	Mayer and Ellersieck, 1986
		Heptagenia sulfurea / 96 h EC_{50} : 81	Baekken and Aanes, 1991
		Gammarus lacustris / 96 h EC_{50} : 180	Baekken and Aanes, 1991
		Libellula sp. / 96 h EC_{50} : 280	Sateesh et al., 1996
		Culex fatigans / 24 h EC_{50} : 460	Tabassum et al., 1993
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 580	Maas, 1982
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 1500	Beusen and Neven, 1989

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 2000	Hertl, 2002
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 2290	Syberg et al, 2008
		Daphnia magna / 48 h / static (“Roxion” 400 g a.s./L EC formulation) EC_{50} a.s. : 2200	Caley et al, 1992e
		Paratya australiensis / 96 h EC_{50} : 800	Kumar et al. 2010a
		Echinogammarus tibaldi / 96 h EC_{50} : 4100	Pantani et al. 1997
		Aedes aegyptii / 48 h EC_{50} : 5040	Song et al., 1997
	Marine	*Aedes taeniorhynchus* / 48 h / hyperosmotic conditions EC_{50} : 31	Song et al., 1997
		Aedes taeniorhynchus / 72 h / isosmotic conditions EC_{50} : 200	Song and Brown, 1998
		Americamysis bahia / 96 h EC_{50} : 15 000	US EPA, 2006
		Artemia sp. / 48 h EC_{50} : 10 100	Song and Brown, 1998
		Neomysis integer / 96 h EC_{50} : 366	Roast et al. 1999
	Sediment	No data	-
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h / static LC_{50} : 30 200	Bathe, 1982

ACUTE EFFECTS			Master reference
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / semi static (“Roxion” 400 g a.s./L EC formulation) LC_{50} a.s. : 24 500	Caley et al, 1992b
		Lepomis macrochirus / 96 h / semi static (“Roxion” 400 g a.s./L EC formulation) LC_{50} a.s. : 17 600	Caley et al, 1992a
	Marine	*Aphanius fasciatus* / 96 h LC_{50} : 117 000	Boumaiza et al. 1979
	Sediment	No data	-

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h NOE_rC : 3400	Källqvist and Romstad, 1994
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h NOE_rC : 30 500	Caley et al, 1992c
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h (“Roxion” 400 g a.s./L EC formulation) NOE_BC a.s. : 56 600	Caley et al, 1992d
		Mycrocystis aeruginosa / 96 h NOE_rC : 32 000	Sloof and Canton, 1983
		Lemna minor / 7 d NOE_BC : 32 000	Sloof and Canton, 1983
	Marine	No data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d / semi static NOEC : 40	Wüthrich, 1990b
		Daphnia magna / 21 d / semi static (“Roxion” 400 g a.s./L EC formulation) NOEC a.s. : 24	Caley et al, 1992g
		Daphnia magna / 21 d / NOEC : 32	Sloof and Canton, 1983
		Daphnia magna / 21 d / NOEC : 47	Beusen and Neven, 1989
		Culex pipiens / 25 d / Development, Mortality NOEC : 320	Sloof and Canton, 1983
		Lymnea stagnalis / 40 d / Reproduction NOEC : 10 000	Sloof and Canton, 1983
	Marine	No data	-
	Sediment	*Chironomus riparius* / 28 d / spiked water NOEC: 100	Heintze, 2002

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 21 d / juvenile growth test / semi-static / physiology ("Roxion" 400 g a.s./L EC formulation) NOEC a.s. : 290	Caley et al, 1992f
		Oncorhynchus mykiss / 96 d / ELS / flow-through NOEC : 1500	Strawn and Muckerman, 1994
		Oncorhynchus mykiss / 21 d / Juvenile growth / flow-through NOEC : 400	Wüthrich, 1990a
		Oryzias latipes / 40 d / Mortality NOEC : 320	Sloof and Canton, 1983
		Poecilia reticulata / 28 d / Growth NOEC : 10 000	Sloof and Canton, 1983
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Other taxonomic groups **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Tetrahymena pyriformis* / 96 h / Cell number NOEC : 500	Kumar et al. 1989
		Hydra oligactis / 21 d NOEC : 100 000	Sloof and Canton, 1983
		Xenopus laevis / 100 d / Mortality NOEC : 1000	Sloof and Canton, 1983

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

- Assessment factor (AF) approach

From the short-term results for at least three species representing three trophic levels are available (algae, invertebrates, insects, fish) with crustaceans and insects being the most sensitive taxa. The lowest short-term result is the LC_{50} of 7.0 µg.L^{-1} for the mayfly *Baetis rhodani.* This data was used for the MAC-QS$_{freshwater, eco}$ derivation using the assessment factor approach. An assessment factor of 10 can be applied due to the known specific mode of action of dimethoate and since representative species for most sensitive taxonomic groups are included in the data set.

Following MAC-QS$_{freshwater, eco}$ was derived using an AF of 10: 0.7 µg.L^{-1}

- Species Sensitivity Distribution (SSD) approach

Since many data are available the preconditions to use the species sensitivity distribution (SSD) method for the derivation of the quality standard are met. The precaution is that E/LC_{50} values of 15 (ideally) or at least 10 different species of at least 8 taxonomic groups are available. SSDs were performed by Moermond et al. (2008) and the Swiss Oekotoxzentrum (2013) using 44 species of 7 taxonomic groups (not all data shown in the summary tables for acute and chronic effects in this data sheet, SSD graph see Figure 1). Data on macrophytes are missing which would represent the 8th taxonomic group. Macrophytes/aquatic plants are expected to be less sensitive towards dimethoate due to the specific mode of action (AChE inhibition) the SSD was performed by both agencies. However, the requirements for normal distribution of the data was not fulfilled (Oekotoxzentrum, 2013) and a second SSD was performed with the most sensitive taxa, insect data (n=9) (Moermond et al., 2008) and insect and crustacean data (n=15) (Oekotoxzentrum, 2013). The normal distribution requirements were fulfilled and a HC_5 of 2.25 µg.L^{-1} was calculated based on the insect data (Moermond et al., 2008). A HC_5 of 9.77 µg.L^{-1} was obtained by the Oekotoxzentrum (2013) using insect and crustacean data (Figure 1).

For the derivation of MAC-QS $_{freshwater, eco}$ based on the HC_5 values of a SSD, choosing an assessment factor between 5 and 1 is allowed according to the TGD (EC, 2011). An assessment factor of 3 was chosen by Moermond et al.(2008), because the SSD comprises only the sensitive species but concentrations in most of the test were not measured and only 9 data points were used for the SSD. This approach resulted in a MAC-QS $_{freshwater, eco}$ of 0.75 µg.L^{-1} (2.25 µg.L^{-1} / 3) similar to the MAC-QS of 0.7 µg.L^{-1} derived using the AF-method.

The Swiss Oekotoxzentrum (2013) applied an assessment factor of 10 on the HC_5 of 9.77 µg.L^{-1} obtained with insect and crustacean data resulting in a MAC-QS$_{freshwater, eco}$ of 0.977 µg.L^{-1}.
The high assessment factor was reasoned by the use of exactly 15 data points and the seemingly higher sensitivity of insects compared to crustaceans. For the confirmation of this assumption reference was made to results of a mesocosm study of Baekken and Aanes (1991) with an EC_{50} below 5 µg.L^{-1}.
In an indoor experimental stream study performed with one concentration of 1 µg.L^{-1} (Baekken and Aanes, 1994) significant effects were observed. An increased activity of the invertebrate community and a reduction of the density of some populations were observed. These findings also confirm the high sensitivity of the invertebrate community and support the use of the high assessment factor.

Since the SSD using insects and crustacean data fulfils the requirements of the TGD (EC, 2011) for the number of data points and covers the two most sensitive taxa this approach is preferred to derive the MAC-QS $_{freshwater, eco}$.

Based on the HC_5 of 9.77 µg.L^{-1} and using an AF of 10 a MAC-QS $_{freshwater, eco}$ of 0.98 µg.L^{-1}was derived.

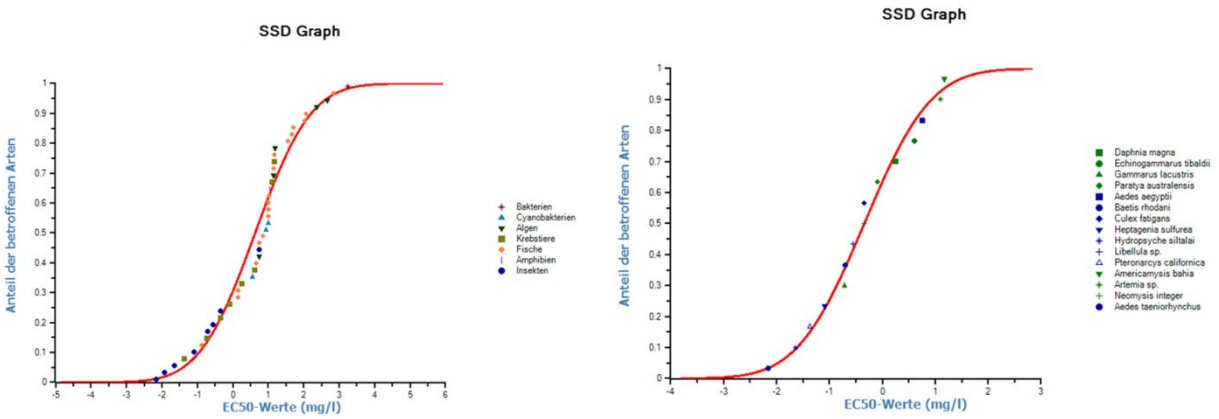


Figure 1: SSD of the short-term L/EC_{50}-values for all taxonomic groups (left) and insects and crustaceans (right) – calculated with program ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004). The figures were adopted from Oekotoxzentrum (2013).

Marine environment

Short-term results for saltwater crustacean, insects and fish species were retrieved from literature with the saltwater insect as most sensitive species. The effect concentrations are similar to the freshwater data. Pooled datasets were used to derive both freshwater and saltwater QSs. Since no additional marine taxonomic groups were available for MAC-QS$_{saltwater, eco}$ derivation an additional assessment factor of 10 is used to deal with residual uncertainty, resulting in a total AF of 100 applied to the HC_5 of the SSD.

MAC-QS$_{saltwater, eco}$ of 0.098 µg.L^{-1} (rounded value 0.1 µg.L^{-1}) was derived.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

The lowest long-term test result was assessed for crustaceans (NOEC of 24 µg.L^{-1} for *Daphnia magna* reproduction*)*. Based on the presented data set, invertebrates are considered to be the most sensitive species.
In an indoor experimental stream study performed with one concentration of 1 µg.L^{-1} (Baekken and Aanes, 1994) significant effects were observed. An increased activity of the invertebrate community and a reduction of the density of some populations were observed. These findings also confirm the high sensitivity of the invertebrate community and support the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derived using the assessment factor approach.

The NOEC value for *Daphnia magna* was used for the AA-QS derivation. An assessment factor of 10 was applied resulting in AA-$QS_{freshwater, eco}$ value of 2.4 µg.L^{-1}.
However, this NOEC value for *D. magna* is higher than the lowest acute LC_{50} value of 7 µg.L^{-1} (*Baetis rhodani)*. In such cases an assessment factor of 100 might be applied to the lowest E/LC_{50} value of the short-term test (LC_{50} of 7 µg.L^{-1} for *Baetis rhodani*) to derive the AA-QS, according to the TGD (EC, 2011) if the taxonomic group (here family of may flies) is not covered in the chronic toxicity data.

Following AA-$QS_{freshwater, eco}$ is derived: 0.07 µg.L^{-1} (7 µg.L^{-1} /100).

A SSD with the long-term data should not be performed, since not enough valid long-term studies are available for the acute most sensitive taxa.

Marine environment

No long-term results for saltwater taxonomic groups were available, thus an assessment factor 10-times higher than the factor used for deriving the freshwater AA-QS (1000) was applied for AAC-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.007 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of $QS_{Sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

A valid long-term data for benthic organisms is available. The investigation of effects on larvae *of Chironomus riparius* exposed to spiked water for 28 days resulted in a NOEC for emergence of 100 µg.L^{-1}. No short-term data for benthic organisms is available.
However, since the log K_{ow} of dimethoate is < 3 and the mean K_{oc} is 30.1 L.kg^{-1}, the derivation of quality standards for sediment for the protection of benthic organisms is not required according to the TGD (EC, 2011).

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	SSD HC_5 with crustacean and insect species HC_5 : 9.8 µg.L^{-1}	10	0.98 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0.098 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Baetis rhodani* / 96 h /flow-through LC_{50} : 7.0 µg.L^{-1}	100	0.07 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		1000	0.007 µg.L^{-1}
$QS_{sediment}$	-	-	Not requried
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Not requried
$QS_{biota, hh}$	-	-	Not required

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral / mortality NOAEL: 1200 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	EFSA, 2005
Avian oral toxicity	*Colinus virginianus* / Oral / mortality LD_{50} : 10 500 µg.kg^{-1}_{bw}	EFSA, 2005
	Colinus virginianus / Oral / 5 d dietary toxicity LD_{50} : 14 800 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	EFSA, 2005
	Phasianus colchicus / Oral / mortality LD_{50} : 14 100 µg.kg^{-1}_{bw}	EFSA, 2005
	Phasianus colchicus / Oral / 5 d dietary toxicity LD_{50} : 41 900 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	EFSA, 2005
	Colinus virginianus / Oral / dietary toxicity, reproductive toxicity NOEC : 10 000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	EFSA, 2005

	Anas platyrhynchos / Oral / dietary toxicity, reproductive toxicity NOEC : 5800 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EFSA, 2005

Dimethoate does not exhibit a potential to accumulate in the food web based on the low K_{ow} of 0.704 which is well bellow the trigger value of 3. For the reason of low bioaccumulation potential in a food web the assessment for biota to protect against the secondary poisoning of predators was not performed. A $QS_{biota,sec\ pois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	-	-	Not required

8.6 Human Health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral / 24-month / reproduction NOAEL : 1200 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	Hellwig and Gembardt, 1986
CMR	No evidence of carcinogenicity	EFSA, 2005

Dimethoate has a very low accumulation potential in the food web. The measured BCF values between 1.1 and 6.0 and the log K_{ow} of 0.704 do not indicate any tendency for bioaccumulation. A $QS_{biota,\ hh\ food}$ was not derived.

Drinking water standard are available from BfR (2013), the EU Directive 98/83/EC and from EFSA (2005). According to the BfR (2013) the drinking water guidance value is 4 µg.L^{-1}. According to the EU Directive 98/83/EC the drinking water limit for dimethoate is 0.1 µg.L^{-1}, whereas the drinking water limit according to EFSA (2005) is 6 µg.L^{-1}.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota,\ hh}$**
Human health	-	-	Not required

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)		
Drinking water standard, EU Directive	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EU, 1998
Drinking water guide value LW_{TW} (BfR)	4 µg.L^{-1}	BfR, 2013
Drinking water action value (MW_{TW} UBA)	3.0 µg.L^{-1}	BfR, 2013
Drinking water limit	6.0 µg.L^{-1}	EFSA, 2005
ADI	1.0 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	BfR, 2013
ARfD (acute reference dose)	30 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	EFSA, 2005
AOEL	10 µg.L^{-1}	EFSA, 2005

8.7 Mode of action

Dimethoate is an organo-phosphorous insecticide and acaricide for the control of a wide range of pests. Dimethoate acts by contact and systemic action by inhibiting the enzyme acetylcholine esterase. Its major plant metabolite omethoate has a similar biochemical mode of action but poses a higher toxicity than the parent compound (EFSA, 2005).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSs DERIVED

Valid short- and long-term data on the probably most sensitive taxonomic group of insects.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSs DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Aboul-Eta, I.A. and Khalil, M.T. (1987a). The chronic toxicity of three pollutants upon the freshwater snail *Helisoma trivolvis*. Proceedings of the Zoological Society of the Arab Republic of Egypt, 13, 17–29.

Aboul-Eta, I.A. and Khalil, M.T. (1987b). The acute toxicity of three pesticides on organisms from different trophic levels as parameters in Lake Wadi El Raya, El Fayoum, Egypt. Proceedings of the Zoological Society of the Arab Republic of Egypt, 13, 31–36.

Baekken, T. and Aanes, K.J. (1991). Pesticides in Norwegian agriculture. Their effects on benthic fauna in lotic environments. Preliminary results. Verhandlungen des internationalen Verein Limnologie 24: 2277-2281. Cited in Oekotoxzentrum (2013).

Baekken, T. and Aanes, K.J. (1994). Sublethal effects of the insecticide dimethoate on invertebrates in experimental streams. Norwegian Journal for Agricultural Science, Suppl. 13, 163–177.

Bathe, R. (1982). Acute toxicity to rainbow trout of dimethoate. DTF Report 442-004. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Beusen, J.M. and Neven, B. (1989). Toxicity of dimethoate to Daphnia magna and freshwater fish. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 42(1): 126-133.

BfR (2013). Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte. Aktualisierte Information Nr. 030/2013 des BfR vom 3. Dezember 2013.

Boumaiza, M., Ktari, M.H. and Vitiello, P. (1979). Acute toxcity for *Aphanius fasciarus* of various pesticides used in Tunisia (Toxicite de divers pesticides utilises an Tunisie pour *Aphanius fasciarus* Nardo, 1827 (Pices, Cyprinodontidae) 56(3): 307-342. Cited in RIVM (2008).

Caley, C.Y., Armstrong, K., Cameron, B.D., Knight, B. and Hall, B.E. (1992f). Prolonged toxicity test (LC50) of EC formulation of dimethoate containing 400 g/l to rainbow trout (21 day, semi-static). DTF Report 444-002. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Caley, C.Y., Cameron, B.D., Knight, B. and Armstrong, K. (1992g). Daphnia reproduction test (21 day, semi-static) with EC formulation of dimethoate containing 400 g/l. DTF Report 446-002. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Caley, C.Y., Cameron, B.D., Knight, B. and Hall, B.E. (1992a). EC formulation of dimethoate containing 400 g/l: determination of acute toxicity (LC50) to rainbow trout. DTF Report 442-001. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Caley, C.Y., Cameron, B.D., Knight, B. and Hall, B.E. (1992b). Determination of acute toxicity (LC50) of EC formulation of dimethoate containing 400 g/l to bluegill sunfish (96 h, semi-static). DTF Report 442-002. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Caley, C.Y., Cameron, B.D., Knight, B. and Hall, B.E. (1992e). Determination of acute toxicity (LC50) of EC formulation of dimethoate containing 400 g/l to daphnia (48 h, static). DTF Report 443-004. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Caley, C.Y., Cameron, B.D., Knight, B., Armstrong, K. and Hall, B.E. (1992c). Alga, growth inhibition test (72 h, EC50) with EC formulation of dimethoate containing 400 g/l. DTF Report 443-002. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Caley, C.Y., Cameron, B.D., Knight, B., Hall, B.E. and Armstrong, K. (1992d). Alga, growth inhibition test (72 h, EC50) with technical dimethoate. DTF Report 443-003. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

EFSA (2005). (European Food Safety Authority). European Union Draft Assessment Report: Dimethoate. Public Version. Prepared for the rapporteur Member State United Kingdom by the Pesticides Safety Directive. Parma, Italy: European Food Safety Authority, Pesticide Risk Assessment Peer Review Unit (PRAPeR).

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Förster, B. (1999). Estimation of the atmospheric residence of Dimethoate using the Atkinson method. Company Report No. not indicated, DTF Doc No. 192-006. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Heintze, A. (2002). Assessment of the side effects of dimethoate on the larvae of the midge, *Chironomus riparius* with the laboratory test method. DTF Report 446-003. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Hellwig, J. and Gembardt C (1986). Toxicity of dimethoate in rats after 24-months administration in the diet. Company Report No. 70C0326/8241. DTF Doc. No. 437-001. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Hertl, J. (2000). Ready biodegradability of Dimethoate in a clodes-bottle test. Company Report No.8522160, DTF Doc No. 924-005. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Hertl, J. (2002). Analytical report and study protocol: acute toxicity of dimethoate to *Daphnia magna* in a 48-hour immobilization test (final report). DTF Report 443-011. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Hertl, J., Meinerling, M. and Hermann, S. (2002). Acute toxicity of Dimethylphosphoric acid, Na-salt to *Daphnia magna* in a 48 hour immobilisation test. DTF Report 443-013. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Hessen, D. O., Kallqvist, T., Abdel-Hamid, M. and Berge, D. (1994). Effects of pesticides on different zooplankton taxa in mesocosm experiments. Norwegian Journal for Agricultural Science, Suppl. 13, 153–161. Cited in UK (2007).

HSDB (2013). Hazardous Substances Data Bank (HSDB) (2006) Toxicology Data Network (TOXNET®): Hazardous Substances Data Bank (HSDB®) [http://toxnet.nlm.nih.gov]. Accessed May 2013.

Källqvist, T. and Romstad, R. (1994). Effects of agricultural pesticides on planktonic algae and cyanobacteria - examples of interspecies sensitivity variations. Norwegian Journal of Agricultural Sciences Suppl. (0): 133-152. Cited in RIVM (2008).

Källqvist, T., Abdel-Hamid, M.I. and Berge, D. (1994). Effects of agricultural pesticides on freshwater plankton communities in enclosures. Norwegian Journal for Agricultural Science, Suppl. 13, 133-152. Cited in UK (2007).

Khangorot, B.S., Sehgal, A. and Bhasin, M.K. (1985). 'Man and the biosphere' – studies on the Sikkim Himalayas. Part 6: Toxicity of selected pesticides to frog tadpole *Rana hexadactyla*. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 13, 391–394.

Kirkpatrick, D. (1986). The Photodegradtaion of ^{14}C-Dimethoate in water. Company Report No. 6bA/86231, DTF Doc No. 914-001. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Kirkpatrick, D., Hawkins. D.R., Till, C.P., Shaw, D. and Biggs, S.R. (1986). The Hydrolysis of 14C-Dimethoate. Company Report No. 6A/86268, DTF Doc No. 911-002. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Kumar, A., Correll, R., Grocke, S. and Bajet, C. (2010a). Toxicity of selected pesticides to freshwater shrimp, *Paratya australiensis* (Decapoda: Atyidae): Use of time series acute toxicity data to predict chronic lethality. Ecotoxicology and Environmental Safety 73(3): 360-369.

Kumar, S., Lal, R. and Bhatnagar, P. (1989). The effects of dieldrin, dimethoate and permethrin on *Tetrahymena pyriformis*. Environmental Pollution, 57, 275–280.

Londesborough, S. (2005). Proposal for Environmental Water Quality Standards in Finland. The Finnish Environment Institute. Helsinki. The Finnish Environment 749.

Lystbaek, K. (1996). The Henry's law constant of Dimethoate (calculated). Company Report No. DTF Doc No. 115-003. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Maas, J.L. (1982). Toxicity of Pesticides. Report number 82-15. Lelystad, The Netherlands: Laboratory for Ecotoxicology, Institute for Inland Water Managment and Waste Water Treatment. Cited in RIVM (2008).

Mangels (1987). Dimethoate (CL, 12,880). The determination of the n-Octanol/Water partition-coefficient. Company Report No. 0941. DTF Doc No. 114-004. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Mayer F L, Ellersieck M.R. (1986): Manual of acute toxicity: Interpretation and data base for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals. Resource Publication 160. Washington, DC: US Department of the Interior, Fish and Wildlife Service. Cited in RIVM (2008).

Oekotoxzentrum (2013). Schweizerisches Zentrum für angewandte Oekotoxikologie, Eawag-EPFL. Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen: Schweizerisches Stoffdatenblattentwurf für Dimethoat (Datenstand: 10.08.2011; Einarbeitung des ECT Gutachtens: 14.03.2012).

Pantani, C., Pannunzio, G., De Cristofaro, M., Novelli, A.A. and Salvatori, M. (1997). Comparative acute toxicity of some pesticides, metals, and surfactants to Gammarus italicus Goedm. and Echinogammarus tibaldii Pink. and Stock (Crustacea: Amphipoda). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 59(6): 963-967.

Moermond, C.T.A., van Vlaardingen, P.L.A., Vos, J.H. and Verbruggen, E.M. (2008). Environmental risk limits for dimethoate. National Institute for Public Health and the Environment. RIVM report 601714001/2008. Bilthoven, The Netherlands.

Roast, S.D., Thompson, R.S., Donkin, P., Widdows, J. and Jones, M.B. (1999). Toxicity of the organophosphate pesticides chlorpyrifos and dimethoate to Neomysis integer (Crustacea: Mysidacea). Water Research 33(2): 319-326.

Sateesh, T.V.R., Tiwari, C.and Mishra, K.D. (1996). Acute toxicity of dimethoate to dragonfly naids. Pollut Res 15: 187-190. Cited in RIVM (2008).

Sloof, W. and Canton, J.H. (1983). Comparison of the susceptibility of 11 freshwater species to 8 chemicals compounds. II. (semi)chronic toxicity tests. Aquatic Toxicology, 4, 271–282.

Song, M.Y. and Brown, J.J. (1998). Osmotic effects as a factor modifying insecticide toxicity on Aedes and Artemia. Ecotoxicology and Environmental Safety 41(2): 195-202.

Song, M.Y., Stark, J.D. and Brown, J.J. (1997). Comparative toxicity of four insecticides, including imidacloprid and tebufenozide, to four aquatic arthropods. Environmental Toxicology and Chemistry 16(12): 2494-2500.

Strawn, T.L. and Muckerman, M. (1994). Early-life stage toxicity of dimethoate to the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) under flow-through conditions. DTF Report 444-004. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Syberg, K., Elleby, A., Pedersen, H., Cedergreen, N. and Forbes, V.E. (2008). Mixture toxicity of three toxicants with similar and dissimilar modes of action to Daphnia magna. Ecotoxicology and Environmental Safety 69(3): 428-436.

Tabassum, R., Naqvi, S.N.H., Johan, M. and Khan, M.Z. (1993). Toxicity and abnormalities produced by plant products (hydrocarbon and saponin) and dimethoate (perfekthion) against fourth instar larvae of Cules fatigans (K.U. strain). Proceedings of Pakistan Congress of Zoology 13: 387-393. Cited in RIVM (2008).

Teeter, D. (1988). Determination of vapour pressure of Dimethoate (laboratory ID #36211). Company Report No. 36211. DTF Doc No. 115-001. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Johnson, I., Atkinson, C., Hope, S-J. and Sorokin, N. (2007). Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII, substances: dimethoate. UK Environment Agency. Science Report – HOEP670085/SR17.

US EPA (2006): Interim reregistration eligibility decision for dimethoate. USA: Environmental Protection Agency. Report no. June 12, 2006. Cited in RIVM (2008).

Van Vlaardingen, P., Traas, T.P. and Aldenberg, T. (2003). ETX-2000, Normal Distribution Based Hazardous Concentration and Potentially Affected Fraction. Bilthoven, The Netherlands: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.

Völkl, S. (1993). 14C-Dimethoate: degradation and metabolism in aquatic systems. Project no. 317417. DTF Doc No. 621-002. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

Wüthrich, V. (1990a). Dimethoate: 21-day prolonged toxicity study in the rainbow trout under flow-through conditions. DTF Report 444-001. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

Wüthrich, V. (1990b). Influence of dimethoate on the reproduction of *Daphnia magna*. DTF Report 446-001. Unpublished. Cited in EFSA (2005).

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

DIMOXYSTROBIN

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

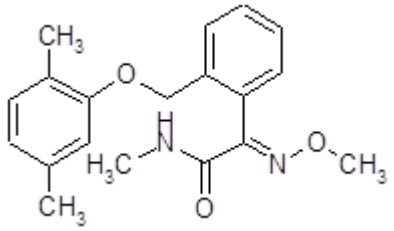
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard (QS) 12
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of uses and quantities 12
5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 Environmental distribution 14
6.2 Abiotic and biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 15
7.1 Estimated concentrations 15
7.2 Measured concentrations 16
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 16
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 16
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 19
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 19
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 20
8.5 Secondary poisoning 21
8.6 Human health 22
8.7 Mode of action 23
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 23
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 23
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 24

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BBCH	Biologische Bundesanstalt, Bundessortenamt und CHemische Industrie
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
DAR	Draft Assessment Report
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium partitioning
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
LW_{TW}	Trinkwasser-Leitwert (Drinking water guidance value). Der LW_{TW} gibt die Höchstkonzentration eines betreffenden Stoffes im Trinkwasser an, die lebenslang ohne gesundheitliche Besorgnis aufgenommen werden könnte.
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, secpois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, eqp}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the equilibrium partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
SSD	Species Sensitivity Distribution
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHO	World Health Organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Dimoxystrobin**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	(E)-2-(Methoxyimino)-N-methyl-2-[α-(2,5-xylyloxy)-o-tolyl]acetamid
Synonyme	-
Chemikalienklasse	Strobilurine
CAS Nummer	149961-52-4
EU Nummer	-
Summenformel	C_{19} H_{22} N_2 O_3
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	326,4

Eine ausführlich Evaluierung von Dimoxystrobin wurde unter der EU-Richtlinie 91/414/EWG durchgeführt und der Evaluierungsbericht von der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA, 2005a-f) veröffentlicht.

Dimoxystrobin wird primär als Pflanzenschutzmittel und zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt. Es findet seine Anwendung auch im Innenbereich von Gebäuden. Laut der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit wird Dimoxystrobin bei Winterweizen zwischen den BBCH-Wachstumsstadien 49 und 69 gegen bestimmter Pilzerreger, z.B. *Septoria tritici, Fusarium spp., Drechslera tritici˙repentes, Puccinia recondita, Cladosporium spp*. und *Leptosphaeria nodorum,* verwendet (EFSA, 2005a).

Verhalten in der Umwelt

Der Haupteintragspfad von Dimoxystrobin in die Umwelt erfolgt aufgrund der Nutzung als Pflanzenschutzmittel über den Boden. Je nach Bodenart liegt die Abbaurate in Böden zwischen 88 und 401 Tagen, woraus sich auf eine lange Verweilzeit der Substanz in Böden schließen lässt. Anhand der K_{oc} Werte von Dimoxystrobin zwischen 195,8 und 935,3 L.kg^{-1} (Mittelwert 486 L.kg^{-1}, DAR, EFSA, 2005a) wird die Mobilität als gering bis mäßig eingestuft.

Dimoxystrobin ist schwach wasserlöslich mit einer Löslichkeit zwischen 4.3 mg.L^{-1} (pH 5,7) und 3,5 mg.L^{-1} (pH 8). Eine Adsorption von Dimoxystrobin an Sediment oder Schwebstoffe kann bei einer Freisetzung in Oberflächengewässer nicht ausgeschlossen werden. Hydrolyseprozesse werden in diesem Fall nicht erwartet, da Dimoxystrobin bei pH-Werten von 4, 7 und 9 stabil ist. Die Halbwertszeit bei einer Photolyse in wässriger Umgebung liegt bei > 30 Tagen. Dimoxystrobin ist nicht leicht biologisch abbaubar. Die Halbwertszeit in Wasser liegt zwischen 60 und 69 Tagen und überschreitet somit den Schwellenwert von 60 Tagen für sehr persistente Chemikalien. Auch eine Verflüchtigung von Dimoxystrobin ist aufgrund eines geringen Dampfdrucks und einer geringen Henry Konstante unwahrscheinlich.

Eine Bioakkumulation im Nahrungsnetz ist für Dimoxystrobin nicht zu erwarten. Der gemessene Bioakkumulationsfaktor liegt bei 48. Zusätzlich hat sich gezeigt, dass sich schnell Metabolite bilden, die, basierend auf Studien zur Biokinetik bei Säugetieren, wieder ausgeschieden werden.

In Böden bildet Dimoxystrobin verschiedene Metabolite. Die Metabolite 505M01, 505M08 und 505M09 sind dabei weniger persistent als die Muttersubstanz, wurden aber im Sickerwasser von Böden nachgewiesen.
In einer Wasser-Sediment-Studie wurden nur geringe Konzentrationen dieser Metabolite in der Wasser oder Sedimentphase gefunden (EFSA, 2005).

Ableitung der Qualitätsnorm für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.
Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL (2000/60/EC) Anhang 5 (WFD, 2000), wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,03 µg.L^{-1}) als “Gesamt” UQN vorgeschlagen.
Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs - faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Acipenser ruthenus L.* / 48 h (Dottersack Stadium)	10	2,0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	LC_{50} : 20 µg.L^{-1}	100	0,2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 97 d / ELS	10	0,03 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 0,3 µg.L^{-1}	100	0,003 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw}$	AA-QS_{fw}: 0,03 µg.L^{-1}	EqP	0,19 µg.kg^{-1}_{ww} 0,49 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, sw}$	AA-QS_{sw}: 0,003 µg.L^{-1}	EqP	0,019 µg.kg^{-1}_{ww} 0,049 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	ADI : 4 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	-	244 µg.kg^{-1} 5,1 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Fische und Krustentiere zeigen ähnliche Empfindlichkeiten gegenüber Dimoxytrobin. Der niedrigste LC_{50} Wert von 20 $\mu g.L^{-1}$ stammt aus einem Test über 48 Stunden mit *Acipenser ruthenus* L im Dottersackstadium, der für die MAC-QS Herleitung verwendet wurde. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde angewandt, da repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe in dem Datensatz enthalten sind und es sich um eine Substanz mit bekanntem, spezifischem Wirkmechanismus handelt. Zusätzlich liegen auch Daten für Sedimentorganismen und eine weitere taxonomische Gruppe (Mollusken) für Dimoxystrobin vor.Mit einem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 2.0 $\mu g.L^{-1}$.

Meeresumwelt

Es sind keine Studien mit Salzwasserorganismen der verschiedenen taxonomischen Gruppen verfügbar. Demzufolge wurde die MAC-$QS_{saltwater, eco}$ auf Grundlage des Datensatzes für Süßwasserorganismen abgeleitet. Mit einem Bewertungsfaktor von 100 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,2 $\mu g.L^{-1}$.

AA-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen- / Oberflächengewässer

Aus Langzeitstudien liegen Daten für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen vor. Die empfindlichste NOEC von 0,1 $\mu g.L^{-1}$ wurde in einem 7 Tage Test mit *Acipenser ruthens* L erhoben. Der hierbei betrachtete Endpunkt „Gewicht“ hat allerdings auch wegen der kurzen Testdauer nur geringe ökologische Signifikanz. Für die Ableitung der AA-QS wurde daher die NOEC von 0,3 $\mu g.L^{-1}$ aus einem 97 Tage Fisch Early Life Stage Test verwendet. Gemäß der Leitlinie zur UQN-Ableitung (EC, 2011) wird ein Bewertungsfaktor von 10 angewandt, da in dem Datensatz bestehend aus drei taxonomischen Gruppen repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe enthalten sind.
Mit einem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Langzeit-Qualitätskriterium AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,03 $\mu g.L^{-1}$.

Daten der EFSA aus einer Mesokosmenstudie wurden ebenfalls zur Bewertung herangezogen. Hierbei konnten keine direkten toxischen Effekte auf Phytoplankton oder auf den Schlupf von Insekten bei Konzentrationen von 1,7 / 5,0 / 15 und 45 µg a.s.L^{-1} festgestellt werden. Eine „ökologisch akzeptable Konzentration (NOEAC)“ von 15 $\mu g.L^{-1}$ wurde anhand der Mesokosmenstudie festgelegt. Fische, die die sensitivsten Organismen bei den Langzeittests darstellten, waren in dieser Studie nicht enthalten. Die Resultate der Mesokosmenstudie wurden daher in die Bewertung mit aufgenommen, aber für die Erstellung der Qualitätskriterien nicht weiter berücksichtigt.

Meeresumwelt

Daten zu Langzeitstudien mit marinen Organismen sind nicht verfügbar. Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor. Hierbei umfasst der Datensatz drei Trophiestufen. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 0,3 $\mu g.L^{-1}$, der in der Studie mit Süßwasserorganismen erhoben wurde, angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,003 $\mu g.L^{-1}$.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für eine Beurteilung der Auswirkungen auf Sedimentorganismen sind erfüllt, da der log K_{oc}-Wert von Dimoxystrobin 3,59 beträgt und somit den Schwellenwerte von ≥ 3 zur Sedimentbewertung überschreitet.
Bei der vorliegenden Studie zur Wirkung von Dimoxystrobin auf Sedimentlebewesen erfolgte die Applikation der Substanz über die Wasserphase. Für die Ableitung der $QS_{sediment}$ wurde die Gleichgewichtsverteilungsmethode (EqP) verwendet. Die Ableitung der $QS_{sediment}$ erfolgte auf Grundlage der AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,03 µg.L^{-1}, eines Kd-Wertes von 8,18 L.kg^{-1} und eines K_{oc} Wertes von 486 L.kg^{-1}. Hieraus ergibt sich ein $QS_{sediment, freshwater, Eqp}$ von 0,19 µg.kg^{-1} (FG) und 0,49 µg.kg^{-1} (TG). Die Ableitung erfolgte nach der Leitlinie zur UQN Ableitung (EC, 2011).

Für die Meeresumwelt wurde ein AA-$QS_{sediment\ saltwater}$ von 0,019 µg.kg^{-1} (FG) und 0,049 µg.kg^{-1} (TG) anhand der AA-$QS_{marine\ water, eco}$ von 0,003 µg.L^{-1} abgeleitet.

Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es ist keine Biota Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere durch kontaminierte Beute erwartet wird. Ein niedriges Bioakkumulationspotential, basierend auf einem berechneten BCF von 48, zusammen mit der Tatsache, dass der Stoff über keine hohe, intrinsische Toxizität für Säugetiere und Vögel verfügt, belegen diese Einschätzung. Es wurde keine $QS_{biota, sec\ pois}$ abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Dimoxystrobin erfüllt die Kriterien für die Einstufung als krebserzeugend (Kategorie 2) und reproduktionstoxisch (Kategorie 2) nach CLP (2008) und erfüllt damit die Anforderungen zur Ableitung eines Biota Standards für den Menschen, die sich ausschließlich durch die potentiell gefährlichen Eigenschafen der Chemikalie begründen.

Somit wurde eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt und eine vorläufige $QS_{biota, hh\ food}$ auf Grundlage des verfügbaren ADI-Wertes von 4 µg.kg^{-1} bw.d^{-1}, abgeschätzt von der EFSA (2012), abgeleitet.
Da kein BMF oder BAF zur Verfügung stand, wurde ein BMF von 1 gemäß der Leitlinie zur UQN Ableitung (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota, hh\ food}$ von 243,5 µg.kg^{-1} wurde auf Basis folgender Annahmen abgeleitet: 70 kg Körpergewicht, 0.115 kg.d^{-1} Verzehr von Fischerei Erzeugnissen und einem gemessenen BCF von 48.
Die $QS_{biota, hh\ food}$ von 243,5 µg.kg^{-1} entspricht einer Wasserkonzentration von 5,07 µg.L^{-1} (Süß- und Meerwasser).

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nein
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nein
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nein
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt vP und T Kriterien (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 88 – 401 d (vP Schwellenwert > 180 d) 57.6 – 131.6 d (Freiland) DT_{50} (Wasser) = 60 – 69 d (vP Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 26.9 d (P Schwellenwert >120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 48 (P Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 2) und reproduktionstoxisch (Kategorie 2) gemäß CLP (2008). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Reproduktionstoxisch (Kategorie 2), Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Keine Daten

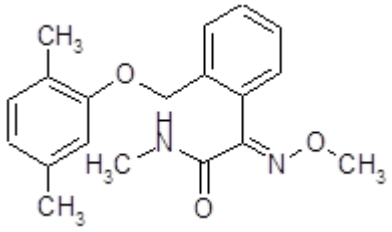
Existierende Qualitätsstandards für Dimoxystrobin

Da weder Trinkwasser Standardwerte von der EU noch der WHO verfügbar waren, wurde der generell für Pestizide geltende Trinkwasser-Standard der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft (EG Richtlinie 98/83/EG (EU,1998) mit 0,1 µg.L^{-1} verwendet.

PEC_{sw}*	1.85 µg.L^{-1}	EFSA, 2005d

* Berechnete Umweltkonzentration in Oberflächengewässer nach bestimmungsgemäßer Pflanzenschutzmittelanwendung

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Dimoxystrobin**
Chemical name (IUPAC)	*(E)*-*o*-(2,5-dimethylphenoxymethyl)-2-methoxyimino-N-methylphenylacetamide
Synonym(s)	(E)-2-[(2,5-dimethylphenoxy)methyl]-2-(methoxyimino)-N-methylbenzeneacetamide
Chemical class	Strobilurin
CAS number	149961-52-4
EC number	-
Molecular formula	C_{19} H_{22} N_2 O_3
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	326.4

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Detailed evaluations of dimoxystrobin were performed under EU Directive 91/414/EEC, according to it an evaluation report was prepared and published by the European Food Safety Authority (EFSA, 2005a-f). The data of these reports had been intensively reviewed and are considered to be valid.

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT or vPvB substance. Fulfils vP and T criteria (Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII) Persistence DT_{50} (water) = 60 – 69 d (vP threshold > 60 d) DT_{50} (whole system) = 26.9 d (P threshold > 120 d) DT_{50} (soil) = 88 – 401 d (vP threshold > 180 d) 57.6 – 131.6 d (field) Bioaccumulation BCF = 48 (threshold > 2000, B) Toxicity Substance meets the criteria for classification as carcinogenic (category 2), toxic for reproduction (category 2) according to CLP (2008). Toxicity criteria is met as follows: Toxic for reproduction (category 2), Long-term results (NOEC/EC_{10}) < 10 µg.L^{-1} for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Not investigated

Existing Quality Standards for Dimoxystrobin

PEC_{sw}*	1.85 µg.L^{-1}	EFSA, 2005d

* predicted environmental concentration in surface water following its intended use as plant protection product

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

AA-$QS_{freshwater, eco}$ is the "critical QS" for derivation of an Environmental Quality Standard. The assessments for water and sediment were performed as the substance could pose a risk through direct toxicity in the water column and to benthic (sediment-dwelling) organisms. No biota assessment has been undertaken as no risks are expected.

Acute and long-term toxicity results are available from three species across three trophic levels (fish, Invertebrates and algae). Fish was determined to be the most sensitive organism.

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD (2000) Annex 5 the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

The main metabolites (505M01, 505M08 and 505M09) of dimoxystrobin revealed to be less persistent in soil than the parent compound. As stated in the assessment report performed by EFSA (2005f) "the risk from the metabolites 505M01, 505M08, 505M09 to the environment is low", thus no assessments concerning the dimoxystrobin metabolites were undertaken.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.1**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.01**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**2**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.2**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.1	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.01	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$^{-1}_{ww}$] [µg.kg$^{-1}_{dw}$]	0.19 0.49	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg$^{-1}_{ww}$] [µg.kg$^{-1}_{dw}$]	0.019 0.049	
Predators (secondary poisoning)	-	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.kg^{-1}] [µg.L^{-1}]	244 5.2	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1 (preferred regulatory standard)	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

The main use of dimoxystrobin is the use as a plant protection product for pest control, including indoor use.

“Use on winter wheat between growth stage 49 and 69 for control of certain fungal pathogens, i.e. *Septoria tritici*, *Fusarium* spp., *Drechslera tritici-repentes*, *Puccinia recondita*, *Cladosporium* spp. and *Leptosphaeria nodorum*.” (EFSA, 2005a).

5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of dimoxystrobin is expected to be into the soil, caused by its main use in plant protection products. Biodegradation half-lives (DT_{50}) ranging between 88 and 401 days were reported for different soils, indicating long remain of the substance in the soil compartment. Released to soil, dimoxystrobin is supposed to have low to moderate mobility; due to a K_{oc} ranging between 195.8 and 935.3 $L.kg^{-1}$ (mean value of 486 L/kg was reported in DAR (EFSA, 2005a)). A half-life between 88 - 401 d for different soils was reported indicating that the substance is relatively stable in the soil compartment.

Dimoxystrobin is slightly soluble in water, solubilities between 4.3 $mg.L^{-1}$ at pH 5.7 and 3.5 $mg.L^{-1}$ at pH 8.0 were reported. If released into water, the adsorption of dimoxystrobin to suspended solids and sediment cannot be excluded. No significant hydrolysis will occur as the substance is revealed to be stable at pH 4, 7 and 9. Aqueous photolysis half-life was determined to be > 30 days.
Dimoxystrobin is not readily biodegradable. A half-life in water was reported to be between 60 and 69 days, exceeding the threshold value of 60 days for the “very persistent” (vP) criterion.

Volatilisation of dimoxystrobin is not likely to occur due to the low vapour pressure and Henry's Law constant (< $6x10^{-9}$ Pa and $4.554x10^{-8}$ $Pa.m^3.mol^{-1}$, respectively). Moreover it is supposed to be rapidly removed from the atmosphere by photochemical processes (DT_{50} of 4.44 hours was reported).

No significant bioaccumulation of dimoxystrobin in food web is expected. The measured BCF was determined to be 48. Dimoxystrobin proved to be rapidly metabolised and excreted based on biokinetics studies in in mammals.

“The degradation of dimoxystrobin in soil is initiated by the oxidation of methyl moieties of the phenyl ring. Metabolite 505M09 attained levels above 10 % the applied radioactivity (AR) in laboratory experiments and metabolite 505M08 was found at levels above 10 % of the applied parent in field trials. […] A major photolysis metabolite 505M016 is identified in the soil photolysis study” (EFSA, 2005f).
“Metabolites 505M08 and 505M09 are less persistent in soil than parent compound” (EFSA, 2005f). “The concentration of the photodegradation product 505M01 are below the 0.1 $\mu g.L^{-1}$ trigger when calculated form the results of the lysimeter study. […] in an outdoor lysimeter study in Germany exceedance of yearly average 0.1 $\mu g.L^{-1}$ trigger in the leachate was observed for metabolites 505M08 and 505M09 for all three years and in all the systems studied” (EFSA, 2005f).
“No major metabolites were found in the water or sediment phases of two natural water sediment system studies […]. The metabolites 505M01, 505M08 and 505M09 occurred in the water phase of these studies at < 10 % of parent but all three were found in the leachate from the lysimeter study at annual average concentrations >0.1 $\mu g.L^{-1}$” (EFSA, 2005e).
“Since there were relevant metabolites found in ground water, a consumer risk assessment was performed, considering the sum of possible intakes of dimoxystrobin and the metabolites 505M09 and 505M76 from drinking water in addition to the intake through diet. The total intakes from diet and drinking were demonstrated to be below the ADI of dimoxystrobin for the considered consumer subgroups” (EFSA 2005f). Thus these metabolites were not considered for human health assessment via consumption of fishery products.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (g.L^{-1})	0.0043 at 20°C, pH 5.7 0.0035 at 20°C, pH 8.0	EFSA, 2005a
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	< 6x10^{-9} at 20°C	EFSA, 2005a
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	4.554 x 10^{-8}	EFSA, 2005a
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient K_{oc} (L/kg)	K_{OC} 195.8 – 935.3 L.kg^{-1} K_{OC} (mean) = 486 L.kg^{-1}	EFSA, 2005a
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	0.58 – 18.62 (mean 8.18 L.kg^{-1}, seven soils)	EFSA, 2005a
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	3.59 (22°C, pH 6.5)	EFSA, 2005a
BCF (measured)	48	EFSA, 2005f

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	Stable at pH 4, 7 and 9; no DT_{50} determined	EFSA, 2005a
Photolysis	DT_{50} (aqueous) > 30 d, pH 7 DT_{50} (air) = 4.44 h	EFSA, 2005a
Biodegradation	Not readily biodegradable. DT_{50} (water) = 15.3 d DT_{50} (water) = 60 – 69 d (mesocosm study) DT_{50} (sediment) = 9.1 d DT_{50} (whole system) = 26.9 d DT_{50} (soil) = 289.5 d, 10 °C DT_{50} (soil) = 195.2 d, 15 °C DT_{50} (soil) = 131.6 d, 20 °C DT_{50} (soil) = 88 – 401 d, 20 °C	EFSA, 2005a EFSA, 2005f

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the EFSA Draft Assessment Report (DAR) “Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the new active substance dimoxystrobin as referred to in Article 8(1) of Council Directive 91/414/EEC”, Volume 1 and Volume 3 (ECHA, 2005a-f, 2006). The assessment and the associated data had already undergone thorough peer review and were considered as valid.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short- and long-term toxicity results are available providing a base data set across three trophic levels (fish, invertebrates and algae/aquatic plants). Long-term effect data for sediment-dwelling organism is also available.

From acute data the lowest short-term result LC_{50} of 20 µg.L^{-1} was found for the fish *Acipenser ruthenus L* exposed for 48 hours as sac fry stadium. This value was used for MAC-QS derivation. Short-term result on additional taxonomic group (Mollusca) was located in the literature.

The lowest long-term test result (NOEC = 0.3 µg.L^{-1}) was determined for the fish *Oncorhynchus mykiss* in the 97-d early life stage. This value was used for the AA-QS derivation.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 96 h E_bC_{50} : 17 E_rC_{50} : 153	Kubitza, 1999
	Marine	No data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : 39.4	Dohmen, 1999
		Daphnia magna / 96 h EC_{50} : 42	Fedorova and Shcherbakova, 2008
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Acipenser ruthenus L.* / 48 h (sac fry) LC_{50} : 20	Fedorova and Shcherbakova, 2008
		Cyprinus carpio carpio / 96 h (larvae) LC_{50} : 38.5	Fedorova, 2012
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 43.4	Munk, 1998
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / flow-through LC_{50} : 44.4	Boeri et al, 2000c
		Leopomis machrochirus / 96 h / static LC_{50} : 51.2	Munk, 1998
		Leopomis machrochirus / 96 h / flow-through LC_{50} : 52	Boeri et al, 2000b
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Mollusca **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Planorbarius corneus* / 96 h LC_{50} : 230	Fedorova, 2012

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 96 h E_rC_{10}: 13.3	ICS, 2013
	Marine	No data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d / reproduction NOEC : 12.5	Jatzek, 2000
		Daphnia magna / 10 d / growth NOEC: 0.5	Fedorova and Shcherbakova, 2008
	Marine	No data	-
	Sediment	*Chironomus riparius* / 28 d /emergence rate NOEC: 10	Dohmen, 2001
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 97 d / ELS (growth) NOEC : 0.3	ICS, 2013
		Oncorhynchus mykiss / 97 d / ELS NOEC : 1.0	Munk, 1999b
		Acipenser ruthenus L. / 7 d NOEC : 0.1 (weight) NOEC : 1 (growth)	Fedorova and Shcherbakova, 2008
		Oncorhynchus mykiss / 28 d NOEC : 10	Munk, 1999a
		Pimephales promelas / 36 d / ELS NOEC : 16	Boeri, 2000a
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Other taxonomic groups (µg.L^{-1})	**Freshwater**	No data	-

Comparison of acute aquatic toxicity [µg.L^{-1}] for dimoxystrobin and metabolites

The data were taken from the EFSA DAR (2005e).

Species	Test duration	Dimoxystrobin	505M01	505M08	505M09
Fish: *O. mykiss*	96 h	43.4	>100 000	>100 000	>100 000
Aquatic invertebrates: *D. magna*	48 h	39.4	>100 000	>100 000	>100 000
Algae: *P. subcapitata*	72 h	E_rC_{50}: 153 E_bC_{50}: 17	E_rC_{50}: >100 000 E_bC_{50}: >100 000	E_rC_{50}: >100 000 E_bC_{50}: >100 000	E_rC_{50}: >100 000 E_bC_{50}: >100 000

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Short-term results for fish, invertebrates and algae were available representing three trophic levels. The lowest short-term result LC_{50} of 20 µg.L^{-1} was found for fish (sac fry stadium) *Acipenser ruthenus L* exposed for 48 hours. This value is closely followed by data for other fish species and by data for *Daphnia magna*. For this reason, the LC_{50} of 20 µg.L^{-1} was used for the MAC-QS $_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10. This assessment factor was selected as the base set is complete; the selected critical effect concentration is representing the most sensitive stage and the specific mode of action of the substance is known. Moreover, the long-term data on sediment-dwelling organism and the data on additional taxonomic group (Mollusca) indicate, that representative species for the most sensitive taxonomic group are included in the data set. No data from vascular plants are available. However, taking into account the data available for algae, the primary producers are not supposed to be a sensitive group. The quality standard derivation results in the MAC-QS $_{freshwater, eco}$ value of 2.0 µg.L^{-1}.

Marine environment

There are no studies on the saltwater taxonomic groups, thus the assessment factor 100 was applied to the freshwater LC_{50} of 20 µg.L^{-1} resulting in the marine quality standard MAC-QS$_{saltwater, eco}$ of 0.2 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

The lowest long-term test result NOEC of 0.1 µg.L^{-1} based on effects on growth, was found for fish (*Acipenser ruthenus* L.). The 7- day study was well conducted but the test endpoint might have little ecological significance. Thus, the NOEC of 0.3 µg.L^{-1},determined for rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in the 97-d early life stage test was selected for the AA-QS derivation. The assessment factor of 10 was applied as long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. This leads to an AA-QS$_{freshwater, eco}$ of 0.03 µg.L^{-1}.

Use mesocosm studies for derivation of the $QS_{fw, eco}$

Data for mesocosms study were evaluated and presented by EFSA (2005e). No direct toxic effects were observed for phytoplankton and emerging insects at the treatments of 1.7, 5, 15 and 45 µg a.s.L^{-1}. A short-term effects were observed at 1.7 µg a.s.L^{-1} on some zooplankton species (e.i. *Daphnia longispina*), however probably not caused by the toxic action of dimoxystrobin.

An EAC (Ecologically Acceptable Concentration) of 15 µg.L^{-1} was derived based on the effects of the mesocosm study. However fish was not present in this study.
The results of the mesocosm studies were considered but could not be applied for the aims of this assessment

Marine environment

Since no long-term data on saltwater organisms is available, the assessment factor of 100 was applied to the fresh water long-term NOEC, resulting in an AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.003 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment for effects on sediment were met. The log K_{ow} value is reported to be 3.59, which is ≥ 3, a trigger value for sediment effects assessment.
As the available study on sediment dwelling organisms was most likely performed with spiked water, thus, the Equilibrium Partitioning (EqP) method was used to estimate the $QS_{sediment}$ based on the AA-$QS_{freshwater,eco}$ of 0.03 µg.L^{-1}, Kd of 8.18 L.kg^{-1} and the K_{oc} of 486 L.kg^{-1}.
$QS_{sediment, fw EqP}$ of 0.19 µg.kg^{-1} (ww) and 0.49 µg.kg^{-1} (dw) were derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). For AA-$QS_{sediment, sw}$ of 0.019 µg.kg^{-1} (ww) and 0.049 µg.kg^{-1} (dw) were derived, using AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.003 µg.L^{-1}.

Tentative QS_{water}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Acipenser ruthenus L.* / 48 h (sac fry)	10	2 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	LC_{50} : 20 µg.L^{-1}	100	0.2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 97 d / ELS (growth)	10	0.03 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 0.3 µg.L^{-1}	100	0.003 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw}$	AA-QS_{fw}: 0.03 µg.L^{-1}	EqP	0.19 µg.kg^{-1}_{ww} 0.49 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, sw}$	AA-QS_{sw}: 0.003 µg.L^{-1}	EqP	0.019 µg.kg^{-1}_{ww} 0.049 µg.kg^{-1}_{dw}

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral / mortality LD_{50} : >5000 mg.kg^{-1}	EFSA, 2005c
	Dog / Oral / 3-month / mortality and clinical signs NOAEL : 18 500 µg.kg^{-1} bw (males) 18 900 µg.kg^{-1} bw (female)	EFSA, 2005c
	Dog / Oral / 12-month / mortality and clinical signs NOAEL : 11 000 µg.kg^{-1} bw (males) 11 200 µg.kg^{-1} bw (female)	EFSA, 2005c
	Rat / Oral / 3-month / mortality and clinical signs NOAEL : 3000-4000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EFSA, 2005c
	Rat / Oral / 24-months / mortality and clinical signs NOAEL : 7000-10 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EFSA, 2005c
	Rat / Oral / two generations study NOAEL : 5000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EFSA, 2005c
Avian oral toxicity	*Colinus virginianus* / Oral / mortality LD_{50} : > 2 000 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	EFSA, 2005a
	Colinus virginianus / dietary / 8 days/ mortality/ NOEC : > 5 000 000 µg a.s.kg$^{-1}_{bw}$	EFSA, 2005a
	Anas platyrhynchos/ dietary / 8 days/ mortality/ LD_{50} : > 5 000 000 µg a.s.kg$^{-1}_{bw}$ NOEC : > 625 000 µg a.s.kg$^{-1}_{bw}$	EFSA, 2005a
	Colinus virginianus / dietary / 22 weeks/ mortality, abnormal behaviour, reproductive toxicity NOEC : > 1 000 000 µg a.s.kg$^{-1}_{bw}$	EFSA, 2005a
	Anas platyrhynchos / dietary / 22 weeks/ mortality, abnormal behaviour, reproductive toxicity NOEC : > 300 000 µg a.s.kg$^{-1}_{bw}$	EFSA, 2005a

Dimoxystrobin does not exhibit a potential to accumulate in the food web considering the calculated BCF of 48, which is well below the trigger value of 100.
For the reason of low bioaccumulation potential in a food chain together with the fact that the substance is of low intrinsic toxicity to mammals and birds (based on oral and dietary studies), the assessment for biota was not performed. No $QS_{biota, sec\ pois}$ was derived.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	Not required	-	-

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Not required	-
CMR	Substance meets the criteria for classification as carcinogenic (category 2), toxic for reproduction (category 2)	EC, 2008

For humans, the derivation of a biota standard is triggered solely on the basis of the hazardous properties of the chemical. Dimoxystrobin meets the criteria for classification as carcinogenic (category 2) and toxic for reproduction (category 2). Thus, an assessment for human health was performed and a tentative $QS_{biota, hh\ food}$ was derived based on the available ADI value (4 $\mu g.kg^{-1}$ $bw.d^{-1}$) estimated by EFSA (2012).

As no BMF or BAF were available, the default BMF of 1 value was used according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The $QS_{biota, hh\ food}$ of 243.5 $\mu g.kg^{-1}$ was derived using following default values: 70 kg for human body weight, 0.115 $kg.d^{-1}$ for the consumption of fishery products and the measured BCF of 48. The $QS_{biota, hh\ food}$ of 243.5 $\mu g.kg^{-1}$ corresponds to a $QS_{freshwater}$ of 5.1 $\mu g.L^{-1}$ (freshwater and marine waters).

As neither EU nor WHO drinking water standard values were available, the preferred regulatory standard for pesticides of 0.1 $\mu g.L^{-1}$ according to the European Drinking Water Directive (EU, 1998) was adopted.

Tentative $QS_{biota, hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota, hh}$**
Human health	4 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (ADI)	-	244 $\mu g.kg^{-1}$ 5.1 $\mu g.L^{-1}$

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	Directive 98/83/EC (EC, 1998)
	LW_{TW}: 14 µg.L^{-1} (guidance value)	BfR, 2013
ADI	4 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	EFSA, 2012

8.7 Mode of action

"Dimoxystrobin is a fungicide belonging to a strobilurin class of compounds that act as mitochondrial respiration inhibitors. The biochemical mode of action of the strobilurins results from a blockage of the electron transport from ubihydroquinone to cytochrome c by means of a binding to the ubihydroquinone oxidation centre (Q_o) to the cytochrome bc1 complex (Complex III). This leads to a reduction of energy-rich ATP that is available to support a range of essential processes in the fungal cell resulting in prevention of spore germination, mycelial development and development of infection structures. It has trans-laminar and systemic activity and is active against fungi on the plant surface and within the plant with protectant curative and eradicant properties" (EFSA, 2005a).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

BfR (2013). Bundesinstitut für Risikobewertung. Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser- Leitwerte. Aktualisierte Information Nr. 030/2013 des BfR vom 3. Dezember 2013.

Boeri, R. L. et al. (2000a). Early life stage toxicity of BAS 505 F to the fathead minnow, Pimephales promelas. T. R. Wilbury Laboratories, Inc.; Massachusetts 01945, USA. Report 2000/5156. GLP study, unpublished. As cited in EFSA 2005e.

Boeri, R. L. et al. (2000b). Flow-through acute toxicity tests of BAS 505 F to the Bluegill sunfish, Lepomis macrochirus. T. R. Wilbury Laboratories, Inc.; Massachusetts 01945, USA. Report 2000/5092. GLP study, unpublished. As cited in EFSA 2005e.

Boeri, R. L. et al. (2000c). Flow-through acute toxicity tests of BAS 505 F to the rainbow trout, Oncorhynchus mykiss. T. R. Wilbury Laboratories, Inc.; Massachusetts 01945, USA. Report 2000/5125. GLP study, unpublished. As cited in EFSA 2005e.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Dohmen, G. P. (1999). Effect of BAS 505 F on the immobility of Daphnia magna STRAUS in a 48-hour static, acute toxicity test. BASF AG, Agrarzentrum Limburgerhof; Limburgerhof, Germany. Report 2000/11525. GLP study, unpublished. As cited in EFSA 2005e.

Dohmen, G. P. (2001). Effect of BAS 505 F on the development of sediment dwelling larvae of Chironomus riparius in a water-sediment system. BASF AG, Agrarzentrum Limburgerhof; Limburgerhof, Germany. Report 2000/1012491. GLP study, unpublished. As cited in EFSA 2005e.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

EC (2006). European Commission Health and Consumer Protection Directorat-General, 2006. Review report for the active substance dimoxystrobin. SANCO/10531/05.

EC (2008). European Commission. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. Information available at: http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=cla [last access February 2014].

EFSA (2012). European Food Safety Authority. Reasoned opinion on the modification of the existing MRLs for dimoxystrobin in rye, sunflower seed and mustard seed. EFSA Journal; 10(3):2648

EFSA (2005a). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the new active substance dimoxystrobin as referred to in Article 8(1) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 1.

EFSA (2005b). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the new active substance dimoxystrobin as referred to in Article 8(1) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.1 – B.5.

EFSA (2005c). European Food Safety Authority). Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the new active substance dimoxystrobin as referred to in Article 8(1) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.6.

EFSA (2005d). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the new active substance dimoxystrobin as referred to in Article 8(1) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.8

EFSA (2005e). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the new active substance dimoxystrobin as referred to in Article 8(1) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.9.

EFSA (2005f). European Food Safety Authority. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance dimoxystrobin. EFSA Scientific Report (2005) 46: 1-82.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

Fedorova, E. A. and Shcherbakova, N. I. (2008). Aquatic toxicity of Dimoxistrobin to Daphnia magna Straus and Acipenser ruthenus L. Азовский НИИ Рыбного Хозяйства (ФГУП «АзНИИРХ»), г. Ростов-на-Дону, Россия (Sea of Azov, Fisheries Research Institute, Rostov on Don, Russland.

Fedorova, E. A. (2012). Strobilurin-Fungizide - Bewertung der Gewässertoxizität. Dissertation für den Grad Kandidat der biologischen Wissenschaften, Rostow-am-Don, 2012 Southern Federal University (344006, Rostov-on-Don, Puschkinskaja str, 148, Russland).

ICS (2013). Informationssystem Chemikaliensicherheit (Information system for chemical safety). Internal Database of the Umweltbundesamt (Federal Environment Agency), Berlin, Germany.

Jatzek, H.-J. (2000). Determination of the chronic effect of BAS 505 F on the reproduction of the water flea Daphnia magna STRAUSS according to EEC guideline XI/691/86, Draft 4: and GLP, EN 4001 and ISO 9002. BASF AG, Ludwigshafen/Rhine; Germany. Report 2000/1000120.

Kubitza, J. (1999). Effect of BAS 505 F on the growth of the green alga Pseudokirchneriella subcapitata. BASF AG, Agrarzentrum Limburgerhof; Limburgerhof, Germany. Report 1999/11481. GLP study, unpublished. As cited in EFSA 2005e.

Munk, R. (1998). BAS 505 F - acute toxicity on the bluegill (Lepomis macrochirrus RAF) in a static system (96 h). BASF AG, Ludwigshafen/Rhine; Germany. Report 1998/10620.

Munk, R. (1999a). BAS 505 F - Early life-stage toxicity test on the rainbow trout (Oncorhynchus mykiss WALDBAUM 1792) BASF AG, Ludwigshafen/Rhine; Germany. Report 1999/10521.

Munk, R. (1999b). BAS 505 F - Sublethal toxic effects on the rainbow trout (Oncorhynchus mykiss WALDBAUM 1792) in a flow through system (28 d). BASF AG, Ludwigshafen/ Rhine; Germany. Report 1999/10311. GLP study, unpublished. As cited in EFSA 2005e.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

EPICHLORHYDRIN

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Karsten Schlich, Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 10
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 12
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 12
4.2 Specific Quality Standard (QS) 13
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 13
5.1 Summary of uses and quantities 13
5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions 14
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 14
6.1 Environmental distribution 15
6.2 Abiotic and biotic degradation 16
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 17
7.1 Estimated concentrations 17
7.2 Measured concentrations 17
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 18
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 18
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 22
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 23
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 24
8.5 Secondary poisoning 24
8.6 Human health 25
8.7 Mode of action 26
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 26
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 26
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 27

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
TDI	Tolerable Daily Intake
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	Epichlorhydrin
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Chloromethyloxirane
CAS Name	1-Chlor-2,3-epoxypropan
Chemikalienklasse	Chlororganische Verbindung und Epoxide
CAS Nummer	106-89-8
EC Nummer	203-439-8
Summenformel	C_3H_5ClO
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	92,53

Epichlorhydrin kommt in der Umwelt nicht als natürlicher Stoff vor. Es wird kommerziell aus Chlor und Propylen hergestellt oder aus Salzsäure und natürlichem Glycerin erzeugt (Solvay, 2007a). Epichlorhydrin wird als Bestandteil von Epoxidharzen und Glycerin verwendet, aber auch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Glycerin- und Glycidol-Derivaten, die als Weichmacher, Stabilisatoren, Lösungsmittel, Farbstoff-Zwischenprodukte, oberflächenaktive Mittel und Arzneimitteln verwendet werden. Darüber hinaus wird Epichlorhydrin in Farben, Lacken und Schellack genutzt. Direkt wird es auch als Stabilisator in chlorhaltigen Materialien wie synthetischem Gummi und auch in Insektiziden verwendet (US EPA, 1983). Epoxidharze werden in Schutzbeschichtungen wie Lebensmittelverpackungen und Getränkedosen eingesetzt. Epichlorhydrin ist als Lebensmittelzusatz unter der kanadischen „Food and Drug Verordnung“ aufgeführt (Health Canada, 2005). Nach Pham und Marks (2004) werden Epoxidharze in strukturellen Anwendungen wie Leiterplattenlaminaten, Halbleiter- und Strukturverbundstoffen verwendet. Weiterhin wird Epichlorhydrin in synthetisches Glycerin umgewandelt. Es ist ein vielseitiger Ausgangsstoff bei der Synthese vieler organischer Verbindungen.

Es wurden bereits detaillierte Bewertungen von Epichlorhydrin im Rahmen der Verordnung über chemische Altstoffe(EC, 1993) durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Risikobewertung angefertigt, die als Bericht (EC, 2000) veröffentlicht wurde. Eine Bewertung der Umweltaspekte der Substanz Epichlorhydrin wurde von Environment & Health Canada (2008) durchgeführt. Ebenso stand für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen ein ECHA Datensatz für registrierte Stoffe (ECHA, 2014) mit Epichlorhydrin zur Verfügung. Trinkwasser-Standards im Rahmen der WHO-Richtlinien für Trinkwasserqualität (WHO, 2004), der Deutschen Trinkwasserrichtlinie (TrinkwV, 2001) und der britischen Trinkwasserrichtlinie (EU, 1998) lagen ebenfalls zugrunde.

Verhalten in der Umwelt

Epichlorhydrin ist relativ flüchtig und verdampft leicht aus Böden und anderen festen Oberflächen. Auf Grundlage der abgeschätzten K_{oc} Werte von 0,625 bis 40 (Deneer et al., 1988) ist bei einem Eintrag in Wasser nicht damit zu rechnen, dass Epichlorhydrin an Schwebstoffen und Sedimenten adsorbiert. Stattdessen ist, basierend auf der Henry Konstante, eine Verflüchtigung von der Wasseroberfläche zu erwarten. Die daraus berechneten Halbwertszeiten (Lyman et al., 1990) für Verflüchtigung liegen bei 19 Stunden für einen Modellfluss und bei 12 Tagen für einen modellierten See.

Die Hydrolyse stellt einen entscheidenden Faktor für das Umweltverhalten von Epichlorhydrin dar. Bezogen auf die Hydrolyse ergaben sich Halbwertszeiten von 8,2 Tagen in destilliertem Wasser und 5,3 Tagen in Meerwasser (Santodonato et al., 1980). Ein BCF von 1 - 15 deutet darauf hin, dass das Potenzial für eine Bioakkumulation in Wasserorganismen sehr gering ist (Arnot & Gobas, 2003; BCFWIN, 2000; OASIS Forecast, 2005). Biologischer Abbau und chemische Reaktionen mit Ionen und reaktiven Spezies können die Degradation in Böden und Wasser zusätzlich beschleunigen. Daten aus Feldstudien fehlen zu diesem Sachverhalt allerdings. In der Atmosphäre wird Epichlorhydrin durch Reaktion mit photochemisch erzeugten Hydroxylradikalen abgebaut.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für das Ableiten der Süßwasser-Umweltqualitätsnormen bestimmt. Obwohl der abgeleitete vorläufige $QS_{biota, hh food}$ auf einen niedrigeren Wert hinauslief, wurde der AA-$QS_{freshwater, eco}$ als „Gesamt UQN“ vorgeschlagen, da die menschliche Gesundheit nicht im Fokus dieser Bewertung steht und die Ableitung des Qualitätsstandard für die menschliche Gesundheit ausführlichere Diskussionen erfordert, besonders hinsichtlich der vermutlichen karzinogenen Eigenschaften der Substanz.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 11 µg.L^{-1}) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QS_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Pimephales promelas* / 96 h LC_{50} : 10 600 µg.L^{-1}	10	1060 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	106 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$		1000	11 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		10 000	1,1 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, sw}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	0,14 µg.kg^{-1}_{bw} (TDI)	-	8,52 µg.kg^{-1} 8,52 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ wurde anhand der vorhandenen Toxizitätsdaten akuter, aquatischer Studien durchgeführt. Die Ableitung erfolgte auf Grundlage von Daten zur akuten Toxizität von Epichlorhydrin auf Fische, Invertebraten, Algen und Amphibien. Die niedrigste LC_{50} aus Fischstudien lag bei 10 600 µg.L^{-1} aus einer Studie mit der amerikanischen Elritze (*Pimephales promelas*). Der Einfluss von Epichlorhydrin auf das Algenwachstum der Grünalge *Pseudokirchnerella subcapitata* wurde ebenfalls betrachtet. Hierbei lag der für die Ableitung relevante E_rC_{50} bei 15000 µg.L^{-1}. Im Bereich der Invertebraten (wirbellose Tiere) wurde ein EC_{50} von 24000 µg.L^{-1} in einem Versuch mit *Daphnia magna* ermittelt.
Anhand der Effektkonzentrationen zeigt sich, dass Fische, hier *Pimephales promelas*, am sensitivsten auf Epichlorhydrin reagieren. Die MAC-$QS_{freshwater, eco}$ wurde somit auf Basis dieses Wertes abgeleitet. Die LC_{50} in diesem Test lag bei 10 600 µg.L^{-1}. Der Bewertungsfaktor zur Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ wurde mit 10 festgelegt. Zur Anwendung eines Bewertungsfaktors von 10 ist zum einen ein kompletter Datensatz zur Wirkung der Substanz auf drei verschiedene trophische Ebenen notwendig und zum anderen muss der Wirkmechanismus der Substanz bekannt sein. Ein spezifischer Wirkmechanismus ist auf Basis der vorhandenen Daten aus der Literatur und der vorhandenen Wirkkonzentrationen allerdings nicht erkennbar. Gemäß des Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) wurden die Werte der verschiedenen Tests zur akuten Toxizität, sowohl aus dem Bereich des Süßwassers als auch des Salzwassers gesammelt, logarithmisch transformiert und die Standardabweichung wurde bestimmt. Die Standardabweichung der Log- transformierten L(E)C_{50}-Werte lag dabei unterhalb von 0,5. Auf Basis des Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) ist somit die Verwendung eines Bewertungsfaktors von 10 erlaubt. Dies führte zu einer MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 1060 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ lagen lediglich Daten aus Akutstudien einer trophischen Ebene (Fische) vor. *Cyprinodon variegatus* war der Organismus der in Studien mit Salzwasserorganismen am empfindlichsten auf Epichlorhydrin reagierte. Es ergab sich ein LC_{50} von 11 800 µg.L^{-1}. Aufgrund der geringen Anzahl an Akutstudien mit Salzwasserorganismen wurde die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ auf Basis des kombinierten Datensatzes aus Akutstudien von Süß- und Salzwasserorganismen durchgeführt, der schon für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet wurde.
Der niedrigste LC_{50} von 10 600 µg.L^{-1} stammt aus der Studie mit *Pimephales promelas.* Nach dem TGD für EQS (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 100 für die Ableitung verwendet. Die Standardabweichung der log- transformierten L(E)C_{50}-Werte lag dabei unterhalb von 0,5 und erlaubt somit nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) die Verwendung eines Bewertungsfaktors von 10. Hieraus ergibt sich ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 106 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ waren Daten zur Wirkung von Epichlorhydrin in Langzeitstudien für Algen und Protozoen verfügbar. Die Alge (*Pseudokirchneriella subcapitata*) stellte hierbei die empfindlichste Organismengruppe dar. Es ergab sich eine NOEC von 1700 µg.L^{-1}. Für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ wurde ein Bewertungsfaktor von 1000 verwendet. Gemäß des Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) kann ein Bewertungsfaktor von 100 auf nur ein vorhandenes Ergebnis einer Langzeitstudie für Daphnie und Fisch angewendet werden, wenn dieses Resultat für die trophische Ebene erzeugt wurde, die den

niedrigsten L(E)C_{50} in den Kurzzeitstudien ergab. In diesem Fall ist die Alge (*Pseudokirchneriella subcapitata*) der empfindlichste Organismus in Langzeitstudien, während in den Akutstudien Fische am sensitivsten reagierten. Ein Bewertungsfaktor von 100 kann somit nicht angewendet werden. In diesem Fall ist der Schutz von Organismen, die empfindlicher reagieren, nicht gewährleistet.
Die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ erfolgt auf Basis der Ergebnisse der Akutstudien mit Epichlorhydrin. Gemäß des Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) wird in diesem Fall ein Bewertungsfaktor von 1000 angewendet. Die niedrigste LC_{50} einer Akutstudie mit *Pimephales promelas* lag bei 10 600 µg.L^{-1}. Dies führt zu einer AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 11 µg.L^{-1}. Die abgeleitete AA-$QS_{freshwater, eco}$ liegt in einem vergleichbaren Bereich mit den bereits bestehenden AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 10 µg.L^{-1} (OGewV, 2011).

Meeresumwelt

Für die Ableitung eines AA-$QS_{saltwater, eco}$ lagen keine Daten aus chronischen Studien vor. Es wurde daher auch hier der kombinierte Datensatz aus Akutstudien mit Süß- und Salzwasserorganismen für die Ableitung genutzt. Ein Bewertungsfaktor von 10 000 wurde in Übereinstimmung mit dem Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) gewählt. Der niedrigste vorhandene LC_{50} aus den vorhandenen Studien war der mit *Pimephales promelas* ermittelte LC_{50} von 10 600 µg.L^{-1}. Es ergibt sich hieraus ein AA–$QS_{saltwater, eco}$ von 1,1 µg.L^{-1} für Epichlorhydrin.

Ableitung von $QS_{Sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet, weil eine Exposition des Sediments zu vernachlässigen ist. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Epichlorhydrin (0.65 - 40 L.kg^{-1}) liegt weit unter dem Schwellenwert von 500 – 1000 L.kg^{-1}. Eine Bindung der Substanz an Sediment ist somit unwahrscheinlich. Die log K_{oc} und log K_{ow} Werte sind ebenfalls deutlich kleiner als der Triggerwert von drei für die Durchführung einer Sedimentbewertung.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es ist keine Biota-Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere beim Fressen kontaminierter Beute erwartet wird. Der BCF von 1 - 15 liegt unterhalb des Schwellenwertes (BCF ≤ 100). Zusätzlich gibt es keine Hinweise für eine Akkumulation der Substanz in der Nahrungskette.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota-Standards zum Schutz der menschlichen Gesundheit wird allein durch die toxikologischen Substanzeigenschaften gesteuert. Epichlorhydrin ist als mögliches Karzinogen mit Kategorie 1B eingestuft (H350) und erfüllt somit die Anforderungen für eine Bewertung gesundheitsschädlicher Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten.

Es wurde ein vorläufiger Biota-Standard zum Schutz der menschlichen Gesundheit $QS_{biota, hh, food}$ von 8.5 µg.kg^{-1} biota FG und 8.5 µg.L^{-1} abgeleitet, der noch hinsichtlich der vermutlich karzinogenen Eigenschaften der Substanz ausführlicherer Diskussionen bedarf.

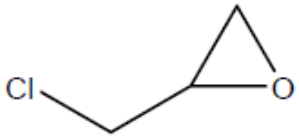
Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 3,9 – 8,2 d (Schwellenwert > 40 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1 - 15 (Schwellenwert > 2000) Log K_{ow} = 0.3 - 0.45 (Schwellenwert > 4.5) <u>Toxizität</u> Die Substanz erscheint in Teil 3 von Anhang VI der Richtlinie (EC) No 1272/2008 und ist als karzinogen Kategorie 1B (Tabelle 3.1) klassifiziert. Substanz erfüllt die Kriterien für die Klassifikation als CMR: karzinogen (Kategorie 1A oder 1B) CLP (2008). Gefahrenhinweise: H301 Giftig beim Verschlucken H311 Giftig beim Hautkontakt H331 Giftig beim Einatmen H314 Verusacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen H350 Kann Krebs erzeugen Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Karzinogenität Kategorie 1B Aquatische NOEC Werte (chronische Studien) <10 µg.L^{-1} für Süßwasserorganismen.
Substanzen mit besonderer Besorgnis (SVHC) (1907/2006/EC)	Ja
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht hinreichend untersucht.

Existierende UQN Vorschläge

AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	10 µg.L^{-1}	OGewV, 2011
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	10 µg.L^{-1}	Bro-Rasmussen, 1994
Trinkwassernorm	0,4 µg.L^{-1}	WHO, 2004
Trinkwassernorm	0,1 µg.L^{-1}	TrinkwV, 2001
Trinkwassernorm	0,1 µg.L^{-1}	EU, 1998

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Epichlorohydrin**
Chemical name (IUPAC)	Chloromethyloxirane
CAS name	Epichlorohydrin; 1-chloro-2,3-epoxypropane; γ-chloropropylene oxide; glycidyl chloride
Chemical class	Discrete organics (Organochlorine compound and epoxide)
CAS number	106-89-8
EC number	203-439-8
Molecular formula	C_3H_5ClO
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	92.53

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Detailed evaluations of epichlorohydrin were performed and risk assessments were prepared under Regulation (EC) No. 793/93 (Evaluation of existing substances (EC, 1993)) and published in a Risk Assessment Report (EC, 2000). A previous evaluation for environmental aspects of the substance was conducted by Health & Environment Canada (2008) and an ECHA dataset for registered substances (ECHA, 2014) for epichlorohydrin is available.

Drinking water standards are available from the background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality of the WHO (WHO, 2004), the German water drinking water directive (TrinkwV, 2001) and the drinking water directive of the council of the European Union (EU, 1998).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance fulfils the T criteria. (according to Regulation (EU) No 253/2011 Annex XIII) <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 3.9 – 8.2 d (threshold > 40 d) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 1 - 15 (threshold > 2000) Log K_{ow} = 0.3 - 0.45 (threshold > 4.5) <u>Toxicity</u> Substance appears in Part 3 of Annex VI to Regulation (EC) No 1272/2008 and is classified as carcinogen category 1B (Table 3.1). Substance meets the criteria for classification as CMR: carcinogenic (category 1A or 1B), CLP (2008). Hazard statements: H301 toxic if swallowed H311 toxic in contact with skin H331 toxic if inhaled H314 Causes severe skin burns and eye damage H317 May cause an allergic skin reaction H350 May cause cancer Toxicity criteria is met as follows: Carcinogenic (category 1B) Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 10 µg.L^{-1} for freshwater organisms.
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	Yes
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Not sufficiently investigated.

Existing Quality Standards for Epichlorohydrin

AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	10 µg.L^{-1}	OGewV, 2011
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	10 µg.L^{-1}	Bro-Rasmussen, 1994
Drinking water standards	0.4 µg.L^{-1}	WHO, 2004
Drinking water standards	0.1 µg.L^{-1}	TrinkwV, 2001
Drinking water standards	0.1 µg.L^{-1}	EU, 1998

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

AA-$QS_{freshwater, eco}$ is the "critical QS" for the derivation of a freshwater Environmental Quality Standard. Though the derived tentative $QS_{biota, hh food}$ resulted in a lower value, the AA-$QS_{freshwater, eco}$ is proposed as an overall QS since human health is not in the focus of this assessment and the derivation of a QS for human health demands more elaborate discussion especially regarding the suspected carcinogenic properties of the substance.

An assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of epichlorohydrin was undertaken. Acute toxicity results were available from species across at least three trophic levels (fish, crustacean, algae, protozoa and amphibian). A lack of long-term data was identified. Only a few long-term studies with algae and microorganisms were available.

Short-term data (EC_{50}) for algae, protozoa, crustaceans, fish and amphibian were available. Acute data showed that the sensitivity against epichlorohydrin was relatively comparable across the trophic levels. The lowest LC_{50} was observed in a study with fathead minnow (*Pimephales promelas*), thus fish can be considered the most sensitive species group.

There was a lack of data in terms of long-term studies with invertebrates and fish, the latter probably the most sensitive taxonomic group regarding acute effects. From the algae, the green algal species (*Pseudokirchneriella subcapitata)* was identified as most sensitive organism. The few available long-term results (NOEC) revealed that in terms of chronic effects the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* was most sensitive. For the $MAC_{freshwater}$-derivation and the AA-$QS_{freshwater}$- derivation the data of the fish test with *Pimephales promelas* was used.

No data was available for tests with sediment organisms neither marine nor freshwater. However, a derivation of a sediment standard was not required due to K_{oc} and K_{ow} values clearly below the trigger values for a sediment assessment.

Epichlorohydrin has a very low bioaccumulation potential in the food web. A BCF between 1 and 15 was found and does not indicate a tendency for bioaccumulation. Therefore, an assessment regarding secondary poisoning was not performed.

For humans, the derivation of a biota standard is triggered solely on the basis of the hazardous properties with regard to toxicological data of the chemical of interest. Epichlorohydrin is classified as suspected carcinogen (Category 1B, H350) and therefore meets the specific criteria for an assessment of the risk for human health based on the consumption of fishery products.

As several assessments were performed, the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds has been selected as an 'overall' EQS.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**11**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$ See section 8.3**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**1.1**	
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**1060**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**106**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	11	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	1.1	
Benthic community (freshwater)	-	Not required	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	-	Not required	
Predators (secondary poisoning)	-	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products (tentative)	[µg.L^{-1}] [µg.kg^{-1} biota ww]	8.5* 8.5	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

*The QS of 8.5 µg.L^{-1} was proposed as a tentative $QS_{biota, hh,}$ and not as critical QS for the aquatic environment, since human health is not in the focus of this assessment and the derivation of a quality standard for human health needs to be discussed elaborately especially regarding the suspected carcinogenic properties of the substance.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Epichlorohydrin does not occur naturally in the environment. It is manufactured commercially from chlorine and propylene, or from hydrochloric acid and natural glycerine derived from biodiesel (Solvay, 2007a).

Epichlorohydrin is mainly used as a constituent of epoxy resins and glycerol, but also as a raw material for the manufacture of glycerol and glycidol derivatives. These derivatives are used as plasticisers, stabilisers, solvents, dyestuff intermediates, surface active agents and pharmaceuticals. In addition epichlorohydrin can be part of paints, varnishes and shellacs. Epichlorohydrin is also used in directly as a stabiliser in chlorine-containing materials such as synthetic rubber and certain insecticides (US EPA, 1983).

Epichlorohydrin is mainly converted to bisphenol-A-diglycidyl ether which is used as a precursor to monomers to build epoxy resins, other resins and polymers. Epoxy resins are used in protect-tive coatings, including lining food and beverage cans (Solvay, 2007b). According to Pham and Marks (2004) epoxy resins are used in structural applications such as printed circuit board laminates, semiconductor encapsulants and structural composites. For tooling, molding and casting as well as for flooring and adhesives, paints and other coatings the epoxy resins are used. Another usage is the conversion to synthetic glycerol. Epichlorohydrin is a versatile precursor in the synthesis of many organic compounds. For example, it is converted to glycidyl

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (E.C., 2011), "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

nitrate, an energetic binder used in explosive and propellant compositions (Gould, 1966). The epichlorohydrin reacts with an alkali nitrate, producing glycidyl nitrate and alkali chloride which is used as a solvent for cellulose, resins, paints, and as insect fumigant. Polymers made from epichlorohydrin, e.g., polyamide-epichlorohydrin resins, are used in paper reinforcement (Dulany et al., 2000) and in the food industry. Epichlorohydrin is listed as a food additive under Division 16 of Canada's *Food and Drug Regulation* (Health Canada, 2005).

According to the US EPA Health Assessment Document for Epichlorohydrin (1983) the US production in 1977 was 134 million kilograms and in 1980 136 million kilograms. In 2003 the production of epichlorohydrin ranged from 292 000 $t.a^{-1}$ in Europe, 480 000 $t.a^{-1}$ in the USA and 335 000 $t.a^{-1}$ in Asia (Burridge, 2003).

5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions

Not concerned.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Epichlorohydrin is relatively volatile and would therefore readily evaporate from near-surface soils and other solid surfaces. If released into water, epichlorohydrin is not expected to adsorb to suspended solids and sediment in water based upon the estimated K_{oc} of between 0.625 and 40 (Deneer et al., 1988). Volatilization from water surfaces is expected to be an important fate process based upon this compound's estimated Henry's Law constant. Estimated volatilization half-lives for a model river and model lake are 19 hours and 12 days, respectively (Lyman et al., 1990). A measured BCF of 1 - 15 suggests the potential for bioconcentration in aquatic organisms is low (Arnot and Gobas, 2003; BCFWIN, 2000; OASIS Forecast, 2005). Hydrolysis is expected to be an important environmental fate process based upon hydrolysis half-lives of 8.2 days and 5.3 days in distilled water and simulated seawater, respectively (Santodonato et al., 1980). Biodegradation and chemical reactions with ions and reactive species may accelerate its loss in soil and water but data from field studies are lacking. In the atmosphere, epichlorohydrin will degrade by reaction with photochemically produced hydroxyl radicals.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (g.L^{-1})	60 – 65.9	MP Biomedicals, 2006
	60	Gestis, 2009
	65 - 66	EC, 2000
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	1600	Daubert & Danner, 1985
	1700	Riddick & Bunger, 1970
	2192	Solvay Interox, 2000
	2270	Verschueren, 1983
	2280	WHO, 1987
Henry's Law constant	2.621 x 10^{-6} atm m^3/mol (group method, modelled) 5.621 x 10^{-5} atm m^3/mol (bond method, modelled)	HENRYWIN, 2000
	3.0 x 10^{-5} atm m^3/mol calculated	ToxNet, 2014
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	K_{OC} = 0.652 (modelled) K_{OC} = 40 (modelled)	PCKOCWIN, 2000 Deneer et al., 1988
Suspended matter – water partition coefficient($_{Ksusp-water}$)	$K_{susp-water}$: -	-
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	0.3	Howard, 1989
	0.45	Deneer et al., 1988
BCF (measured)	1.02	Santodonato et al., 1980
	1 - 15	Arnot & Gobas, 2003 BCFWIN, 2000 OASIS Forecast, 2005
BAF	1	Arnot & Gobas, 2003

6.2 Abiotic and biotic degradation

		Master reference
Hydrolysis	DT_{50} (20 – 25°C) = 3.9 – 8.2 d	Boelhouwers & deGroot, 2001; Piringer, 1980
	DT_{50} (in sea water) = 5.3 d Degradate: 3-chloro-1,2-propanediol Chemical formula: $C_3H_7ClO_2$ CAS No.: 96-24-2 DT_{50} (in distilled water) = 8.0 d 1. Degradate: 3-chloro-1,2-propanediol Chemical formula: $C_3H_7ClO_2$ CAS No.: 96-24-2 2. Degradate: 1,3-dichloro-2-propanol Chemical formula: $C_3H_6Cl_2O$ CAS No.: 96-23-1	Santodonato et al., 1980
	DT_{50} (pH 4, 20°C) = 6.3 d DT_{50} (pH 7, 20°C) = 6.5 d DT_{50} (pH 9, 20°C) = 6.5 d	Kayen & von Hebel, 1977
Photolysis	DT_{50} (air) = 16 h	Dilling, 1976
Biodegradation	Biodegradability in water: 18% (after 2 weeks) Biodegradability in water: 67.9% (after 2 weeks) Biodegradability in water: 75% (after 2 days) Biodegradability in water: 91% (after 4 days) Biodegradability in water: 97% (after 30 days)	CITI, 1992; Dow Chemical Company, 2001; NITE, 2002; Popp, 1985
	DT_{50} (water, modelled) : 15 d	BIOWIN, 2000
	DT_{50} (sediment, extrapolated) : 60 d	Boethling et al., 1995

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted Environmental Concentration (PEC)	Master reference
Freshwater	-	-
Marine waters (coastal and/or transitional)	-	-
Sediment	-	-
Biota (freshwater)	-	-
Biota (marine)	-	-
Biota (marine predators)	-	-

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater	-	-
Marine waters (coastal and/or transitional)	-	-
WWTP effluent	-	-
Sediment	-	-
	-	-
	-	-
Biota	-	-
	-	-
	-	-
Biota (marine predators)	-	-

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The presented data was extracted from “IUCLID Dataset” (EC, 2000), the “Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality” of the WHO (WHO, 2004), the “Screening Assessment for the Challenge – Oxirane, (chloromethyl)-(epichlorohydrin) of Environment Canada (Health & Environment Canada, 2008) and an ECHA dataset for registered substances (ECHA, 2014). This assessment and the associated data had already undergone thorough peer review and were considered as valid. In addition, a literature search was performed.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

The MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation is based on acute aquatic toxicity data. There were acute toxicity data sets available for fish, invertebrates and algae. For fish, the LC_{50} value of 10 600 µg.L^{-1} for epichlorohydrin was reported in a valid exposure studies with fathead minnows (*Pimephales promelas*). In an algal growth inhibition test with green algae (*Pseudokirchnerella subcapitata*), the E_rC_{50} was determined to be 15 000 µg.L^{-1}, and the 72-hour NOEC was determined to be 1700 µg/L. For invertebrates, the EC_{50} value of 24 000 µg.L^{-1} epichlorohydrin was reported in a valid exposure study with *Daphnia magna*. Since fish (*Pimephales promelas*) showed the highest sensitivity to epichlorohydrin, the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ was derived from the acute toxicity data. The LC_{50} in this test was 10 600 µg.L^{-1}. For the marine ecosystem only data about the toxicity of epichlorohydrin to fish for the MAC-$QS_{saltwater, eco}$ was available. Sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*) was the most sensitive species tested. A LC_{50} of 11 800 µg.L^{-1} was determined.

In terms of chronic aquatic ecotoxicity the algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*) are considered to be the most sensitive organism group. The lowest long-term test result for the most sensitive species (*Pseudokirchneriella subcapitata)* is the NOEC of 1700 µg.L^{-1}. Chronic effect data was also available from studies with protozoa. An EC_3 of 29 000 µg.L^{-1} for *Chilemonas paramaecium* and 55 000 µg.L^{-1} for the saprotrophic soil bacterium *Pseudomonas putita* was found. No chronic toxicity data was available for the marine environment.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h E_rC_{50} : 15 000 E_yC_{50} : 7100	ECHA, 2014
		*Pseudokirchneriella subcapitata** / 96 h E_yC_{50} : 13 000	ECHA, 2014
		Raphidocellis subcapitatus / 96 h IC_{50} : 16 000	Dow Chemical, 1982
	Marine	No data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : 24 000	Gersich et al., 1986
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Pimephales promelas* / 96 h LC_{50} (30 – 35 days juvenile): 10 600 LC_{50} (10 – 15 days fry): 12 700 LC_{50} (60 – 100 days subadult): 13 200	Mayes et al., 1983
		Carassius auratus / 24 h LC_{50} : 23 000	Bridie et al., 1979
		Danio rerio / 96 h LC_{50} : 30 500	Wellens, 1982
		Lepomis macrochirus / 96 h LC_{50} : 35 000	Dawson et al., 1975
		Leuciscus idus melanotus / 48 h LC_{50} : 24 000	Juhnke & Luedemann, 1978
		Salmo gairdneri / 24 h LC_{100} : 38 000	Lysak & Marcinek, 1972
	Marine	*Cyprinodon variegatus* / 96 h LC_{50} : 11 800	Dawson et al., 1975
		Rasbora heteromorpha / 48 h LC_{50} : 36 000	Alabaster, 1969
		Menidia beryllina / 96 h LC_{50} : 18 000	Dawson et al., 1975

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
	Sediment	No data	-
Other taxa **[µg.L^{-1}]**	**Freshwater**	*Chilomonas paramaecium* / 48 h TC : 29 000	Bringmann & Kühn, 1980a
		Uronema parduczi / 0.83 d TC : 57 000	Bringmann & Kühn, 1980b
		Entosiphon sulcatum / 72 h TC : 35 000	Bringmann, 1978
	Amphibia	*Rhinella arenarum* / 24 h LC_{50} : 50 900	Hutler Wolkowicz et al., 2013

* cited as *Selenastrum capricornutum*

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h NOEC : 1700	ECHA, 2014
		Scenedesmus quadricauda / 8 d LOEC : 5400	Bringmann & Kühn, 1978
		Microcystis aerugionosa / 8 d EC_3 : 6000	Bringmann & Kühn, 1976
	Marine	No data	-
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	No data	-
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	No data	-
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Other taxa **[µg.L^{-1}]**	**Freshwater**	*Pseudomonas putida* / 0.67 d EC_3 : 55 000	Bringmann & Kühn, 1977
		Chilemonas paramaecium / 48 h EC_5 : 29 000	Bringmann & Kühn, 1980a
		Uronema parduzci / 20 h EC_5 : 57 000	Bringmann & Kühn, 1980b

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

The MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation is based on acute aquatic toxicity data. There were acute toxicity data available for fish, invertebrates, algae and amphibian.
For fish, the LC_{50} value of 10 600 µg.L^{-1} for epichlorohydrin was reported in a valid exposure study with fathead minnow (*Pimephales promelas*). In an algal growth inhibition test with green algae (*Pseudokirchnerella subcapitata*), the E_rC_{50} was determined to be 15 000 µg.L^{-1}. For invertebrates, the EC_{50} value of 24 000 µg.L^{-1} epichlorohydrin was reported in a valid exposure study with *Daphnia magna*.
Since fish (*Pimephales promelas*) showed the highest sensitivity to epichlorohydrin, the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ was derived from the acute toxicity data. The LC_{50} in this test was 10 600 µg.L^{-1}.
Based on the acute effect data and from the literature, a specific mode of action is not identifiable.
To identify the assessment factor, all reliable acute toxicity data collected was used with a minimum of three LC_{50} or EC_{50} values, for species representing each of the base set trophic levels (algae, daphnids, fish) in accordance to the Guidance Document No. 27 for EQS (EC, 2011). The data used is presented in the table below. The standard deviation of the log transformed L(E)C_{50} values was < 0.5 demonstrating that the sensitivity of the organisms was relatively comparable across the trophic levels. Therefore, an assessment factor of 10 could be applied in this case. This resulted in a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 1060 µg.L^{-1}.

Trophic level	LC_{50} [mg/L]	LC_{50} Log transformed	Standard deviation
Algae	15000	4.18	0.24
Daphnia	24000	4.38	
Fish (freshwater)	10600	4.03	
	35000	4.54	
	30500	4.48	
Fish (marine)	11800	4.07	
	18000	4.26	
Amphibia	50900	4.71	

Marine environment

For the marine ecosystem only data about the toxicity of epichlorohydrin to fish for the MAC-$QS_{saltwater, eco}$ was available. A combined data set of marine and freshwater acute toxicity data was used for the derivation of the MAC-$QS_{saltwater, eco.}$
Sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*) was the most sensitive marine species tested. A LC_{50} of 11 800 µg.L^{-1} was determined. However, combining the data sets of freshwater and marine acute toxicity the LC_{50} value of 10 600 µg.L^{-1} for epichlorohydrin from a study with fathead minnow (*Pimephales promelas*) is the lowest lethal concentration and will be used for the derivation of the MAC-$QS_{saltwater, eco.}$ The base set for the MAC-$QS_{saltwater, eco}$ derivation is complete due to the combined data sets. According to the Guidance Document No. 27 for EQS (EC, 2011) an assessment factor of 100 will be used to derive a MAC-$QS_{saltwater, eco}$, since the standard deviation of the log transformed L(E)C_{50} values was < 0.5.
Applying an assessment factor of 100 leads to a MAC-$QS_{saltwater, eco}$ of 106 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

Effect data of long term studies with epichlorohydrin were available only for algae and protozoa. The algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*) are considered to be the most sensitive organism. The lowest long-term test result for the most sensitive species (*Pseudokirchneriella subcapitata*) is the NOEC of 1700 µg.L^{-1}. An assessment factor of 100 is applied to a single long-term result (e.g. EC_{10} or NOECs) (fish or Daphnia) if this result was generated for the trophic level showing the lowest L(E)C_{50} in the short-term tests. In this case no data on fish and crustaceans were available. An assessment factor of 100 cannot be applied.
If the only available long-term result (e.g. EC_{10} or NOEC) is from a species (standard or non-standard organism) which does not have the lowest L(E)C_{50} from the short-term tests, applying an assessment factor of 100 is not regarded as protective of other more sensitive species. Thus the hazard assessment is based on the short-term data and an assessment factor of 1000 has to be applied. The lowest LC_{50} from the short term tests is 10 600 µg.L^{-1} from the test with fathead minnow (*Pimephales promelas*). Applying an assessment factor of 1000 leads to an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 11 µg.L^{-1}, which is comparable with the already existing AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 10 µg.L^{-1} (OGewV, 2011).

Marine environment

No chronic toxicity data was available for the marine environment. An AA-$QS_{saltwater, eco}$ derivation was performed using the combined values of short-term studies with freshwater and marine organisms. Due to this an assessment factor of 1000 was used in accordance to the Guidance Document No. 27 for EQS (EC, 2011). The lowest short-term test result for the most sensitive species fathead minnow (*Pimephales promelas*) was an LC_{50} of 10 600 µg.L^{-1}. Applying an assessment factor of 1000 leads to an AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 1.1 µg.L^{-1} for epichlorohydrin.

Tentative QS_{water}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Pimephales promelas* / 96 h LC_{50} : 10600 µg.L^{-1}	10	1060 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	106 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$		1000	11 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		10000	1.1 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw}$	-	-	Not required
$QS_{sediment, sw}$	-	-	Not required

*The QS of 8.5 µg.L^{-1} was proposed as a tentative $QS_{biota, hh,}$ since human health is not in the focus of this assessment and the derivation of a quality standard for human health needs to be discussed elaborately especially regarding the suspected carcinogenic properties of the substance.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

No QS derivation for the sediment compartment was performed because exposure of the sediment is considered negligible and the criteria triggering an assessment for effects on sediment are not met. According to the Technical Guidance for deriving Environmental Quality Standards No. 27 (EC, 2011) no assessment is required when there is no evidence of accumulation in the sediments. Epichlorohydrin has the organic carbon adsorption coefficient log K_{ow} = 0.3 – 0.45 and is not likely to be adsorbed to sediment. The risk for sediment organisms is considered negligible.

However, an assessment for sediment organisms is hampered by a lack of long-term toxicity studies with Epichlorohydrin; e.g. with crustaceans possibly indicating evidence of high toxicity to benthic organisms.

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral LD_{50} : 196 000 – 260 000 µg.kg^{-1}_{bw}	Lawrence et al., 1972
	Rat / Oral LD_{50} : 90000 µg.kg^{-1}_{bw}	Daltrade Ltd., 1994
	Mouse / Oral LD_{50}: 236 000 – 238 000 µg.kg^{-1}_{bw}	Pozzani & Carpenter, 1960
	Guinea pig / Oral LD_{50}: 178 000 µg.kg^{-1}_{bw}	Hine et al., 1981
Avian oral toxicity	No data	-

No biota assessment is required, as no risk of secondary poisoning for predators from eating contaminated prey is expected.
Epichlorohydrin does not exhibit a potential to accumulate in the food web based on the BCF of 1 – 15 $L.kg^{-1}$, which is below the trigger value of 100. Tests with rats showed that 90% of the substance was rapidly adsorbed and distributed in the rat within 2 – 4 hours (Gingell et al. 1985, Weigel et al., 1978). Within 72 hours, 90% of the substance was excreted (46 – 54% in the urine, 25 – 40% via the lungs and maximally 4% via the faeces) from the body (Gingell et al., 1985). After initial reaction with gluthathione, epichlorohydrin was metabolised, leading to metabolites that were detected in the urine.
Therefore, an assessment for biota regarding the protection against secondary poisoning of predators was not performed. No $QS_{biota,sec\ pois}$ was derived.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	-	-	Not required

8.6 Human health

For humans, the derivation of a biota standard is triggered solely on the basis of the hazardous properties with regard to toxicological data of the chemical of interest.
A genotoxic potential for epichlorohydrin in studies with rats was found. Furthermore, epichlorohydrin is carcinogenic in laboratory animals. Epichlorohydrin is classified as suspected carcinogen (category 1B, H350) and therefore meets the specific criteria for an assessment of the risk for human health based on the consumption of fishery products.
Therefore, an assessment regarding human health was performed and a tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$ was derived based on the available TDI of 0.14 $\mu g.kg^{-1}_{bw}$ (WHO, 2014). Applying this value the $QS_{biota,\ hh,\ food}$ of 8.5 $\mu g.kg^{-1}$ was derived using defaults for human bw (70 kg) and for the consumption of fishery products (0.115 kg/d) according to the Technical Guidance for deriving Environmental Quality Standards No. 27 (EC, 2011).
To convert $QS_{biota,\ hh,\ food}$ expressed as biota concentration into the equivalent water concentration, the BAF of 1 (reported by Arnot and Gobas, 2003) was used, leading to $QS_{biota,\ hh,\ food}$ of 8.5 $\mu g.L^{-1}$ expressed as water concentration.
The QS of 8.5 $\mu g.L^{-1}$ was proposed as a tentative $QS_{biota,\ hh,}$ since human health is not in the focus of this assessment and the derivation of a quality standard for human health needs to be discussed elaborately especially regarding the suspected carcinogenic properties of the substance.

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rat / oral / 24 months / developmental LOAEL: 2000 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	Wester et al., 1985
CMR	Yes, carcinogen (category 1B)	Regulation (EC) No 1272/2008, Annex VI. (CLP, 2008)

A WHO drinking water standard is available. According to the WHO the regulatory standard for epichlorohydrin is 0.4 $\mu g.L^{-1}$ and a tolerable daily intake of 4 $\mu g.kg^{-1}_{bw}$ was derived.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota,\ hh}$**
Human health	0.14 $\mu g.kg^{-1}_{bw}$ (TDI)	-	8.5 $\mu g.kg^{-1}$ 8.5 $\mu g.L^{-1}$

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)	0.4 $\mu g.L^{-1}$	WHO, 2004
	0.1 $\mu g.L^{-1}$	TrinkwV, 2001
	0.1 $\mu g.L^{-1}$	EC, 1998
TDI	0.14 $\mu g.kg^{-1}_{bw}$	WHO, 2004

8.7 Mode of action

No specific type of mode of action could be identified for pelagic organisms.

The two reactive electrophilic sites, the C-1 carbon in the epoxide ring and C-3, the chlorine-bearing carbon, behave as alkylating agents and can react nonenzymatically with glutathione or protein sulfhydryl groups (US EPA, 1983).

3-Chloroglycerophosphate inhibited rat sperm enzyme activities (glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase and triosephosphate isomerase) and hence glycolysis. Only the S(-) isomer and not the R(+) isomer of 3-chloro-1,2-propanediol produced antifertility or antiglycolytic effects. Since epichlorohydrin has not been shown to have enzyme inhibitory effects, it may be that it is metabolized in vivo to S(-) alpha-chlorohydrin phosphate, to exert its antifertility effect (US EPA, 1983).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

There was a lack of data in terms of long-term studies with invertebrates and fish, the latter probably belonging to the most sensitive taxonomic group regarding acute effects. Due to the missing chronic fish and invertebrate data, the AA-$QS_{freshwater, eco}$ was derived using a high assessment factor.

No QS derivation for the sediment compartment was performed because exposure of the sediment is considered negligible and the criteria triggering an assessment for effects on sediment are not met. However an assessment for sediment organisms is hampered by a lack of long-term toxicity studies, e.g. with crustaceans, possibly indicating evidence of high toxicity to benthic organisms.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Alabaster, J.S. (1969). Survival of fish in 164 herbicides, insecticides, fungicides, wetting agents and miscellaneous substances. Int Pest Control 11(2):29-35. Cited in ICS (2014).

Arnot, J.A. and Gobas, F.A.P.C. (2003). A generic QSAR for assessing the bioaccumulation potential of organic chemicals in aquatic food webs. QSAR Comb Sci 22(3): 337-345.

BCFWIN (2000). BioConcentration Factor Program for Windows [Estimation Model]. Version 2.15. Washington (DC): U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics; Syracuse (NY): Syracuse Research Corporation. [accessed April 30, 2006]. Available from: www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm. Cited in Environment & Health Canada (2008).

BIOWIN (2000). Biodegradation Probability Program for Windows [Estimation Model]. Version 4.02. Washington (DC): U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics; Syracuse (NY): Syracuse Research Corporation. [accessed April 30, 2006]. Available from: http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm. Cited in Environment & Health Canada (2008).

Boelhouwers, E.J. and deGroot, W.A. 2001. Hydrolysis of epichlorohydrin at 20 ºC and at 35 ºC. Solvay Pharmaceuticals Int. Doc. No. 8320/14/01. Cited in EC (2000).

Boethling, R.S., Howard, P.H., Beauman, J.A. and Larosche, M.E. (1995). Factors for intermedia extrapolations in biodegradability assessment. Chemosphere 30(4): 741-752.

Bridie, A.L., Wolff, C.J.M. and Winter, M. (1979). The acute toxicity of some petrochemicals to goldfish. Water Res 13(7):623-626. Cited in ICS (2014).

Bringmann, G. and Kühn, R. (1976). Vergleichende Befunde der Schadwirkung wassergefaehrdender Stoffe gegen Bakterien (*Pseudomonas putida*) und Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*). GWF-Wasser/Abwasser, 117, 410 – 413. Cited in ICS (2014).

Bringmann, G. and Kühn, R. (1977). Grenzwerte der Schadwirkung wassergefaehrdender Stoffe gegen bakterien (*Pseudomonas putida*) und Gruenalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungstest. Z. Wasser Abwasser Forsch., 10, 87 – 98. Cited in ICS (2014).

Bringmann, G. and Kühn, R. (1978). Limiting values for the noxious effects of water pollutant material to blue algae (*Microcystis aeruginosa*) and green algae (*Scenedesmus quadricauda*) in cell propagation inhibition tests. [Grenzwerte der Schadwirkung Wasser]. Vom Wasser 50:45-60. Cited in ICS (2014).

Bringmann, G. (1978). Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefaehrdender Stoffe gegen Protozoen. I. Bakterienfressende Flagellaten (Modellorganismus: *Entosiphon sulcatum* Stein). Z. Wasser Abwasser Forsch., 11, 210 – 215. Cited in ICS (2014).

Bringmann, G. and Kühn, R. (1980a). Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefaehrdender Stoffe gegen Protozoen. III. Saprozoische Flagellaten (Modellorganismus: *Chilomonas paramecium* Ehrenberg). Z. Wasser Abwasser Forsch., 13, 170 – 173. Cited in ICS (2014).

Bringmann, G. and Kühn, R. (1980b). Bestimmung der biologischen Schadwirkung wassergefaehrdender Stoffe gegen Protozoen. II. Bakterienfressende Ciliaten (Modellorganismus: *Uronema parduczi* Chatton-Lwoff). Z. Wasser Abwasser Forsch., 13, 26 – 31. Cited in ICS (2014).

Bro-Rasmussen, F. (1994). EEC Water Quality Objectives for Chemicals Dangerous to Aquatic Environments (List 1). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 137. 83 – 110. Cited in ICS (2014).

Burridge, E. (2003). European Chemical News, 79 (2073): 17 (2003); 20-26 October 2003. Cited in ToxNet.

CITI (1992). Chemicals Inspection and Testing Institute. Biodegradation and Bioaccumulation Data of Existing Chemicals Based on the CSCL Japan. Japan Chemical Industry Ecology - Toxicology and Information Center. ISBN 4-89074-101-1. Cited in Environment & Health Canada (2008).

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Daubert, T.E. and Danner, R.P. (1985). Data compilation tables of properties of pure compounds. American Institute of Chemical Engineers. 450 p. Cited in Environment & Health Canada (2008).

Dawson, G.W., Jennings, A.L., Drozdowski, D. and Rider, E. (1977). The acute toxicity of 47 industrial chemicals to fresh and saltwater fishes. J Hazard Mater 1(4):303-318. Cited in ICS (2014).

Deneer, J.W., Sinnige, T.L., Seinen, W. and Hermens, J.L. (1988). A quantitative structure-activity relationship for the acute toxicity of some epoxy compounds to the guppy. Aquat Toxicol 13:195-204.

Dilling, W.L. (1976). Simulated atmospheric photodecomposition rates of methylene chloride, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene and other compounds. Environ. Sci. Technol., 10, 351 – 356. Cited in EC (2000).

Dow Chemical Company. (2001). [MSDS] Material Safety Data Sheet [Internet]. Product name: epichlorohydrin. MSD: 000599. Effective date: 12/18/01. Available from http://61.30.108.131/Chm_/93MSDSen/072-01.doc.

Dulany, M.A., Battan, G.L., Peck, M.C. and Farley, C.E. (2000). Papermaking Additives [Internet]. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, online version. Available from: http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/search/firstpage. Cited in Environment & Health Canada (2008).

EC (1993). Council Regulation (EEC) No 793/93 of 23 March 1993 on the evaluation and control of the risks of existing substances. The Council of the European Communities. OJ No L 84/1. 5. 4. 93

EC (2000). IUCLID Dataset. Substance ID 106-89-8. 1-chloro-2,3-epoxypropane. European Commission, 2000. (http://esis.jrc.ec.europa.eu/).

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report – 2011 – 055. Guidance Document No. 27.Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2012). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN

ECHA (2014). Database on registered substances. Epichlorohydrin, CAS No. 106-89-8. Joint submission. Available at: http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances. [last access February, 2014]

Environment & Health Canada (2008). Screening Assessment for the Challenge Oxirane, (chloromethyl)-(epichlorohydrin). Chemical Abstracts Service Registry Number 106-89-8. November, 2008.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Gersich, F.M., Blanchard, F.A., Applegath, S.L. and Park, C.N. (1986). The precision of daphnid (*Daphnia magna* Straus, 1820) static acute toxicity tests. Arch Environ Contam Toxicol 15(6):741-749.

GESTIS-Stoffdatenbank (2009). Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. http://www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank.

Gould, R.F. (1966). Advanced Propellant Chemistry. ACS Chemistry Series 54. Cited in Environment & Health Canada (2008).

Health Canada (2005). Food and Drug Regulations, Part B, Division 15 and 16, Table 13, p. 331. Ottawa(ON): Health Canada, Food & Nutrition. [updated 2005 Decmber 02; cited 2007 December 20]. Available from: http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/legislation/acts-lois/fdr-rad/index_e.html. Cited in Environment & Health Canada (2008).

HENRYWIN (2000). Henry's Law Constant Program for Microsoft Windows [Estimation Model]. Version 3.10. Washington (DC): US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics; Syracuse (NY): Syracuse Research Corporation. [accessed April 30, 2006]. Available from: www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm. Cited in Environment & Health Canada (2008).

Hine, C., Rowe, V.K., White, E.R., Darmer K.I. and Youngblood, G.T. (1981). Epoxy compounds in Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Vol II A, Chapter 32, 2141 – 257, Wiley Interscience, New York. Cited in EC (2000).

Howard, P.H. (1989). Handbook of Environmental Fate and Exposure data for Organic Chemicals. Volume I. Large Production and Priority Pollutants. Chelsea, MI: Lewis Publishers Inc. Cited in Environment & Health Canada (2008).

Hutler Wolkowicz, I.R., Aronzon, C.M. and Pérez Coll, C.S. (2013). Lethal and sublethal toxicity of the industrial chemical epichlorohydrin on *Rhinella arenarum* (Anura, Bufonidae) embryos and larvae. Journal of Hazardous Materials. Volume 263, Pages 784-791.

ICS (2014). Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS). Database of Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency).Berlin, Germany. Cited in ETOX: Information System Ecotoxicology and Environmental Quality Targets. Last access February, 2014 (http://webetox.uba.de/webETOX/index.do).

Juhnke, I. and Luedemann, D. (1978). Results of the investigation of 200 chemical compounds for acute fish toxicity with the golden orfe test. Z Wasser-Abwasser-Forsch 11(5):161-164. Cited in ICS (2014).

Kayen, A.H.M. and von Hebel, K.L. (1977). Hydrolysis of epichlorohydrin and side reactions. MRS.0011.77, 59-63. Cited in EC (2000).

Lawrence, W.H., Malik, M., Turner, J.E. and Autian, J. (1972). Toxicity profile of epichlorohydrin. J Pharm Sci 61:1712-7. Cited in Environment and Health Canada (2008).

Lyman, W.J. (1990). Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Amer Chem Soc, Washington, DC. pp. 4-9, 15-1 to 15-29. Cited in ToxNet.

Lysak, A. and Marcinek, J. (1972). Multiple toxic effect of simultaneous action of some chemical substances on fish. Rocz. Nauk. Roln. , 94, 53 – 63. Cited in EC (2000).

Mayes, M.A., Alexander, H.C. and Dill, D.C. (1983). A study to assess the iInfluence of age on the response of fathead minnows in static acute toxicity tests. Bull Environ Contam Toxicol 31(2):139-147. Cited in ICS (2014).

MP Biomedicals (2006). [MSDS] Material Safety Data Sheet: epichlorohydrin. Catalog Number: 151063. 7p.

NITE (2002). National Institute of Technology and Evaluation. Biodegradation and bioconcentration of existing chemical substances under the Chemical Substances Control Law. Available from: http://www.safe.nite.go.jp/data/hazkizon/pk_e_kizon_input_second.home_object Accessed October 2006. Cited in Environment & Health Canada (2008).

OASIS Forecast (2004). Optimized Approach based on Structural Indices Set [Internet]. Version 1.14. Bourgas, Bulgaria: Laboratory of Mathematical Chemistry. [accessed April 30, 2006]. Available from: http://oasis-lmc.org/?section=software. Cited in Environment & Health Canada (2008).

OGewV Oberflächengewässerverordnung (2011). Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV), Anlage 5. Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 37, 25.Juli 2011, 1429-1469. http://www.gesetze-im-internet.de/ogewv/BJNR142900011.html. Cited in ICS (2014).

PCKOCWIN (2000). Organic Carbon Partition Coefficient Program for Windows [Estimation Model]. Version 1.66. Washington (DC): U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics; Syracuse (NY): Syracuse Research Corporation. [accessed April 30, 2006]. Available from: www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm. Cited in Environment & Health Canada (2008).

Pham, H.Q. and Marks, M.J. (2004). Epoxy resins. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, online version. Available from: http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/search/firstpage. Cited in Environment & Health Canada (2008).

Piringer, O. (1980). Kinetics of the hydrolysis of epichlorohydrin in diluted aqueous solutions. Dsch Lebensm- Rundsch 76: 11-13 (in German). Cited in Environment & Health Canada (2008).

Popp, K.H. (1985). Verfahren zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit wasserloslicher chlorganischer Verbindungen. GWF-Wasser/Abwasser. 162(6): 286-292. Cited in EC (2000).

Pozzani, U.C. and Carpenter, C.P. (1960). The toxicity of epichlorohydrin. Industrial Health Conference, Rochester, New York. Cited in EC (2000).

Riddick, J.A. and Bunger, W.B. (1970). Organic solvents: physical properties and methods of purification, 3rd ed. Wiley Interscience. New York (NY) (USA). Cited in EC (2000).

Santodonato, J., Lande, S.S., Howard, P.H., Orzel, D. and Bogyo, D. (1980). Investigation of selected potential environmental contaminants : Epichlorohydrin and epibromohydrin. Office of Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 20460. Cited in EC (2000).

Solvay (2007a). EPICEROL] EPICEROL®: An innovative environmental breakthrough in Epichlorohydrin production. [Internet]. [place unknown]: Solvay Chemicals; [updated 2007 March 3; cited 2007 Dec 05]. Available from: http://www.solvaychemicals.com/info/0,0,1000574-_EN,00.html. Cited in Environment & Health Canada (2008).

Solvay (2007b). Epichlorohydrin [Internet]. [place unknown]: Solvay Chemicals US; [updated 2007 Dec 07; cited 2007 Dec 21]. Available from:

http://www.solvaychemicals.us/services/resourcelibrary/epichlorohydrin/0,,36378-2-0,00.htm. Cited in Environment and Health Canada (2008).

Solvay Interox. (2000). Epichlorohydrin Properties. Cited in EC (2000).

ToxNet (2014). Toxicology data network. Databases on toxicology, hazardous chemicals, environmental health, and toxic releases. U.S. National Library of Medicine National Institutes of Health. Available at: http://toxnet.nlm.nih.gov.

TrinkwV (2001). Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung -TrinkwV 2001). Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. August 2013 (BGBl. I S. 2977), die durch Artikel 4 Absatz 22 des Gesetzes vom 7. August 2013 (BGBl. I S. 3154) geändert worden ist.

US EPA (1983). United States Environmental Protection Agency. Health Assessment Document for Epichlorohydrin. Review Draft EPA-600/8-83-032A. October, 1983.

US EPA (2009). United States Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations. May, 2009.

Verschueren, K. (1983). Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Second Edition. New York (NY): Van Nostrand Reinhold Co. Cited in ICS (2014).

Wellens, H. (1982). Comparison of the sensitivity of Brachydanio rerio and Leuciscus idus by testing the fish toxicity of chemicals and wastewaters. Z.Wasser-Abwasser-Forsch. 51(2):49-52. Cited in ICS (2014).

Wester, P.W., Van der Heijden, C.A., Van Esch, G.J. (1985). Carcinogenicity study with epichlorohydrin (CEP) by gavage in rats. Toxicology, 36:325–339. As cited by WHO, 2004.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

WHO (1987). World Health Organisation. IPCS International Programme on Chemical Safety, Health and Safety Guide No. 8, Epichlorohydrin Health and Safety Guide. ISBN 92 4 154333 7. ISSN 0259-7268. Cited in EC (2000).

WHO (2004). WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Third edition (2004). World Health Organisation, Geneva.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

ERYTHROMYCIN

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany
FKZ 3712 28 232

Monika Nendza
Analytisches Laboratorium AL-Luhnstedt
Bahnhofstr. 1
24816 Luhnstedt
Germany

May 2014

CONTENTS

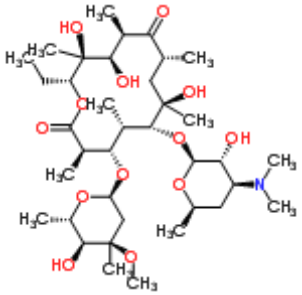
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD (EQS) 11
4.2 SPECIFIC QUALITY STANDARD (QS) 11
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 SUMMARY OF USES AND QUANTITIES 12
5.2 SUMMARY OF ESTIMATED ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 ENVIRONMENTAL DISTRIBUTION 14
6.2 ABIOTIC AND BIOTIC DEGRADATIONS 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 ESTIMATED CONCENTRATIONS 16
7.2 MEASURED CONCENTRATIONS 17
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 18
8.1 ACUTE AND CHRONIC AQUATIC ECOTOXICITY 18
8.2 DERIVATION OF THE MAC-QSWATER 23
8.3 DERIVATION OF THE AA-QSWATER 23
8.4 DERIVATION OF THE AA-QSSEDIMENT FOR THE PROTECTION OF FRESHWATER BENTHIC ORGANISMS 23
8.5 SECONDARY POISONING 24
8.6 HUMAN HEALTH 25
8.7 MODE OF ACTION 25
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 25
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 25
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 26

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, secpois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Erythromycin**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	(3R,4S,5S,6R,7R,9R,11R,12R,13S,14R)-6-{[(2S,3R,4S,6R)-4-(Dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyltetrahydro-2H-pyran-2-yl]oxy}-14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-{[(2R,4R,5S,6S)-5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyltetrahydro-2H-pyran-2-yl]oxy}-3,5,7,9,11,13-hexamethyloxacyclotetradecan-2,10-dion
CAS Name	Erythromycin
Chemische Klasse	Makrolidantibiotikum
CAS Nummer	114-07-8
EC Nummer	204-040-1
Summenformel	C_{37} H_{67} N_1 O_{13}
SMILES	CC[C@@H]1[C@@]([C@@H]([C@H](C(=O)[C@@H](C[C@@]([C@@H]([C@H]([C@@H]([C@H](C(=O)O1)C)O[C@H]2C[C@@]([C@H]([C@@H](O2)C)O)(C)OC)C)O[C@H]3[C@@H]([C@H](C[C@H](O3)C)N(C)C)O)(C)O)C)C)O)(C)O
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	733,93

Erythromycin ist ein Human- und Veterinärarzneistoff aus der Gruppe der Makrolid-Antibiotika und wird zur oralen Therapie von Infektionskrankheiten des Hals-, Nasen- und Ohrbereichs, der tiefen Atemwege (Bronchitis, Lungenentzündung), der Augen (Bindehautentzündung), bei Wundrose (Erysipel), Diphtherie, schweren Formen der Akne vulgaris und bestimmten Formen der Harnröhrenentzündung verwendet.

Die jährliche Produktionsmenge in der EU war 2003 113,6 Tonnen (Kümmerer, 2003). In Deutschland wurden 2005 19,1 Tonnen Erythromycin verabreicht, von denen 15,5 Tonnen unverändert und 3,6 Tonnen in metabolisierter Form (Dehydrato-Erythromycin) ausgeschieden werden (Kümmerer et al. 2009). 2012 wurden in Deutschland noch 7,8 Tonnen Erythromycin verkauft (Ebert and Hein 2013). In Oberflächengewässern wurden von der LAWA Konzentrationen von <0,005 µg.L^{-1} bis 0,24 µg.L^{-1} mit einem maximalen Mittelwert von 0,213 µg.L^{-1} zwischen 2009 und 2011 mitgeteilt (Ebert and Hein 2013).

Bewertungen und regulatorische Informationen

Annex III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht anwendbar
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt in Annex I Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Annex I
PBT Substanzen	Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Annex XIII (European Union 2011)) <u>Persistenz</u> Geeignete experimentelle Werte liegen nicht vor, Abschätzungen weisen auf geringe Bioabbaubarkeit (Ortiz de Garcia et al. 2013). (Schwellenwert >120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 4492 (Fisch (Gao et al. 2012)), BCF = 40 (Muschel (Klosterhaus et al. 2013)) (Schwellenwert >2000) <u>Toxizität</u> (nach Verordnung (EC) No 1272/2008 Annex VI): aquatische NOEC Werte <10 µg.L^{-1}: z.B. Cyanobacterien *Synechococcus leopoldensis* Wachstum 144 h NOEC = 2,0 µg.L^{-1} (Ando et al. 2007). Die Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifizierung als Karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), Mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder Reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (European Commission 2008).
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen
Wassergefährdungsklasse (WGK)	1

Verhalten in der Umwelt

Kommunale Kläranlagen stellen den Haupteintragspfad für Erythromycin in die Umwelt dar. Erythromycin ist wenig wasserlöslich (0,5 – 1,4 mg.L^{-1}) und wird wenig an Sediment und Klärschlamm adsorbiert (K_{oc} = 25 – 620 L.kg^{-1}). K_{oc}-Werte für Erythromycin für Schwebstoffe liegen nicht vor. Der Erythromycinabbau in Wasser ist gering. Der Eliminationsgrad von Erythromycin in Kläranlagen ist 10 – 50 % nach konventioneller Behandlung und >90 % nach Ozonierung (LANUV NRW 2007). Erythromycin scheint weder in erheblichem Umfang an

Klärschlamm zu binden noch biologisch abgebaut zu werden, da Kläranlagen Ein- und Ausläufe praktisch identische Konzentrationen aufweisen (Sundstøl Eriksen et al. 2009).

Im Boden ist für Erythromycin eine mittlere Mobilität zu erwarten (K_{oc} = 49 – 570 L.kg^{-1}). Experimentelle Informationen zur Abbaubarkeit von Erythromycin in Boden liegen kaum vor, allerdings weisen Schätzwerte auf eine geringe Bioabbaubarkeit hin und damit auf mögliche Persistenz (Ortiz de Garcia et al. 2013).

Weil Erythromycin nicht flüchtig ist, ist ein möglicher atmosphärischer Abbau (US EPA 2012a) nicht relevant.

Erythromycin weist ein deutliches Bioakkumulationspotential auf (log K_{ow} = 3,06), das durch Freilandmessungen bestätigt wird (BAF für Fisch = 4492 L.kg^{-1} (Gao et al. 2012)). Die wesentlich geringeren berechneten Werte könnten fehlerhaft sein, weil die komplexe chemische Struktur von Erythromycin nicht von den Modellen abgedeckt wird.

Dehydrato-Erythromycin ist der Hauptmetabolit des Erythromycins in der aquatischen Umwelt; weil aber auch Erythromycin verfahrensbedingt als Dehydrato-Erythromycin detektiert wird, können die Ausgangssubstanz (Erythromycin) und ihr Metabolit (Dehydrato-Erythromycin) üblicherweise nicht unterschieden werden (BLAC 2003, Göbel et al. 2004, Jessick 2010).

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,2 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	Alge *Pseudokirchneriella subcapitata* Wachstum 72 h EC 50 = 20 µg.L^{-1} (Isidori et al. 2005)	10	2,0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	Cyanobakterien *Synechococcus leopoldensis* Wachstum 144 h NOEC = 2,0 µg.L^{-1} (Ando et al. 2007)	10	0,2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,02 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	AA-QS_{fw} = 0,2 µg.L^{-1}	EqP	7,34 µg.kg$^{-1}_{ww}$ 19,1 µg.kg$^{-1}_{dw}$
$QS_{sediment, saltwater}$	AA-QS_{sw} = 0,02 µg.L^{-1}	EqP	0,734 µg.kg$^{-1}_{ww}$ 1,91 µg.kg$^{-1}_{dw}$
$QS_{biota, sec\ pois}$	$PNEC_{oral}$ [µg.kg^{-1} food] = 1500	30	0.3 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh\ food}$	-	-	Nicht erforderlich

Die zur Ableitung der Umweltqualitätsnormen herangezogenen Daten werden als valide angesehen. Diese Daten sind in Quellen mit Gutachterverfahren publiziert und im Rahmen einer Studie zur Ausarbeitung von Vorschlägen für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen (Oekotoxzentrum 2013) als Klimisch 2 (valide mit

(geringen) Einschränkungen (Klimisch et al. 1997)]) beurteilt. Auch ist davon auszugehen dass signifikante Abweichungen zwischen nominalen und gemessenen Toxizitätswerten für das schlecht abbaubare Erythromycin unwahrscheinlich sind. Toxizitätswerte oberhalb von 500 µg.L^{-1} (US EPA 2012a) könnten im Konflikt mit der tatsächlichen Wasserlöslichkeit des Erythromycins stehen und sind daher nur mit Vorsicht zu verwenden.

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur akuten Toxizität liegen für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor. Die empfindlichsten Arten sind Algen und Cyanobakterien. Kleinkrebse und Fische sind weniger empfindlich. Das niedrigste akute Ergebnis ist die EC_{50} von 20 µg.L^{-1} für Algen (*Pseudokirchneriella subcapitata* (Isidori et al. 2005)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 2,0 µg.L^{-1} ergibt. Der Bewertungsfaktor von 10 kann gemäß Guidance Document No. 27 (European Communities 2011) angewendet werden bei Stoffen mit spezifischem Wirkmechanismus (hier Erythromycin als Inhibitor der Proteinsynthese durch Bindung an 50S Ribosomen in gram-positiven Bakterien, die es in eukaryoten Lebewesen nicht gibt) wenn empfindliche Spezies (hier Algen und Cyanobakterien) im Datensatz repräsentiert sind).

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,2 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus 3 trophischen Ebenen vor. Algen und aquatische Pflanzen erwiesen sich gegenüber Erythromycin als empfindlicher im Vergleich zu Kleinkrebsen und Fischen.
Das niedrigste chronische Ergebnis ist die NOEC von 2,0 µg.L^{-1} für Blaualgen (*Synechococcus leopoldensis* (Ando et al. 2007)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,2 µg.L^{-1} ergibt.

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Langzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,02 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt. Die K_{oc}-Werte streuen (570 – 1900) mit einem Mittelwert >1000 L.kg^{-1}. Auch ist der log K_{ow}-Wert >3. Weil keine Untersuchungen mit Sedimentorganismen vorliegen, wurde die Gleichgewichtsverteilung (Equilibrium Partitioning (EqP)) genutzt. Ausgehend von einer AA-QS_{fw} von 0,2 µg.L^{-1} und einem K_{oc} von 1877 L.kg^{-1} wurde ein $QS_{sediment, fw\ EqP}$ von 19,1 µg.kg^{-1}

(dw) und ein $QS_{sediment, sw\ EqP}$ von 1,91 µg.kg^{-1} (dw) gemäß Guidance Document No. 27 (European Communities 2011) berechnet.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Erythromycin weist ein erhebliches Akkumulationspotential in der Nahrungskette auf (BAF = 4500, log K_{ow} > 3). Eine $PNEC_{oral}$ von 1,5 mg.kg^{-1} wurde abgeleitet (Munoz et al. 2010) und ergibt eine $QS_{biota, sec\ pois}$ von 0,3 µg.L^{-1} auf der Basis des höchsten BAF von 4500 (Gao et al. 2012).

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

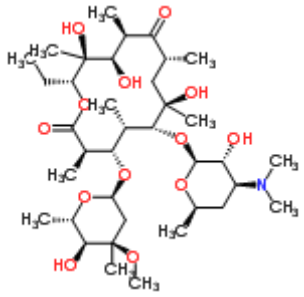
Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Erythromycin keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt wurden.

Existierende UQN Vorschläge für Erythromycin

AAC-QS	0.04 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag (Oekotoxzentrum 2013)
MAC-QS	2.3 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag (Oekotoxzentrum 2013)
AQL QN-V	0.02 µg.L^{-1}	Deutschland, Vorschlag (Jahnel and et al. 2006)

UQN Vorschläge anderer Länder liegen zur Zeit nicht vor.

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Erythromycin**
Chemical name (IUPAC)	(3R,4S,5S,6R,7R,9R,11R,12R,13S,14R)-6-{[(2S,3R,4S,6R)-4-(Dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyltetrahydro-2H-pyran-2-yl]oxy}-14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-{[(2R,4R,5S,6S)-5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyltetrahydro-2H-pyran-2-yl]oxy}-3,5,7,9,11,13-hexamethyloxacyclotetradecane-2,10-dione
CAS name	Erythromycin
Chemical class	Makrolide antibiotic
CAS number	114-07-8
EC number	204-040-1
Molecular formula	C_{37} H_{67} N_1 O_{13}
SMILES	CC[C@@H]1[C@@]([C@@H]([C@H](C(=O)[C@@H](C[C@@]([C@@H]([C@H]([C@@H]([C@H](C(=O)O1)C)O[C@H]2C[C@@]([C@H]([C@@H](O2)C)O)(C)OC)C)O[C@H]3[C@@H]([C@H](C[C@H](O3)C)N(C)C)O)(C)O)C)C)O)(C)O
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	733.93

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included in Annex I Not included
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not designated as PBT substance (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (European Union 2011)) Persistence There is concern regarding persistence based on estimated lack of biodegradation potential (Ortiz de Garcia et al. 2013). Bioaccumulation BCF = 4492 (fish (Gao et al. 2012)), BCF = 40 (mussel (Klosterhaus et al. 2013)) (threshold < 2000) Toxicity (according to Reg. (EC) No 1272/2008 Annex VI): Aquatic NOEC <10 µg.L^{-1}, e.g. Cyanobacteria *Synechococcus leopoldensis* growth 144 h NOEC = 2,0 µg.L^{-1} (Ando et al. 2007). Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (European Commission 2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2).
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Not investigated based on available information
Water hazard class (WGK Germany)	1

Existing EQS for erythromycin

	Value	**Source**
AAC-QS	0.04 µg.L^{-1}	Switzerland, proposal (Oekotoxzentrum 2013)
MAC-QS	2.3 µg.L^{-1}	Switzerland, proposal (Oekotoxzentrum 2013)
AQL QN-V	0.02 µg.L^{-1}	Germany, proposal (Jahnel and et al. 2006)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for saltwater [µg.L^{-1}]**	**0.2** **0.02**	**Critical QS is AA-$QS_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for saltwater [µg.L^{-1}]**	**2.0** **0.2**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective [1]	**Unit**	**Value**	**Comments**
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.2	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.02	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	19.1	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	1.91	
Predators (secondary poisoning)	[µg.l^{-1}]	0.3	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not relevant	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	Not relevant	

Long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The cyanobacteria NOEC of 2.0 µg.L^{-1} (Ando et al. 2007), was used for the AA-QS derivation applying an assessment factor of 10 resulting in a quality standard of 0.2 µg.L^{-1}.

There are no long-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for AA-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.02 µg.L^{-1}.

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available.

[1] Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS, "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

The algae EC_{50} of 20 µg.L^{-1} (Isidori et al. 2005) was used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10 resulting in a quality standard of 2.0 µg.L^{-1}. The assessment factor of 10 has been selected according to Guidance Document No. 27 (European Communities 2011) because erythromycin acts by a known mode of toxic action (inhibition of protein synthesis by binding to 50 S ribosomes of Gram-positive bacteria, the target is absent in eukaryotes) and representative species for most sensitive taxonomic group (algae and cyanobacteria) are included in data set.

There are no short-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for MAC-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.2 µg.L^{-1}.

Due to the lack of data for sediment-dwelling organisms, the Equilibrium Partitioning (EqP) was used to estimate the $QS_{sediment}$ based on AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.2 µg.L^{-1} and K_{oc} of 1877 L.kg^{-1} according to the Guidance Document No. 27 (European Communities 2011).

The criteria triggering an assessment for secondary poisoning are met. A $PNEC_{oral}$ for predators of 1500 µg.kg^{-1} has been derived (Munoz et al. 2010), translating into a $QS_{biota, sec pois}$ of 0.3 µg.L^{-1} based on the highest reported field-derived BAF-value of 4500 (Gao et al. 2012).

Erythromycin does not meet the criteria for classification and labelling for carcinogenic, mutagenic, reproduction and/or high chronic toxicity. A $QS_{biota, hh food}$ assessment was not undertaken within this project.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Erythromycin is an active human and veterinary pharmaceutical ingredient (orally effective macrolide antibiotic) used for the treatment of infectious diseases of ear, nose and throat, the respiratory tract (bronchitis, pneumonia), eyes (conjunctivitis), erysipelas, diphtheria, severe forms of acne vulgaris and certain forms of urethritis.

5.2 Summary of estimated environmental emissions

The pharmaceutical erythromycin has been used in Germany in a total amount of 19.1 tonnes in 2005 (Kümmerer et al. 2009). Sales of erythromycin in Germany were 7.8 tonnes in 2012 (Ebert and Hein 2013). Based on technical information of the pharmaceutical manufacturers, Kümmerer et al. (Kümmerer et al. 2009) estimated 15.5 tonnes per year to be excreted as non-metabolized parent compound and 3.6 tonnes per year in metabolised form (dehydrato-erythromycin). The annual EU production volume of erythromycin is 113.6 tonnes (Kümmerer 2003).

Data on concentrations measured in surface water are supplied by the Working Group of the Federal States on Water Issues (LAWA) with a range of all measuring points from <0.005 µg.L^{-1} to 0.24 µg.L^{-1} and a maximum mean concentration in the period 2009 – 2011 of 0.213 µg.L^{-1} (Ebert and Hein 2013).

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of erythromycin is expected to be into surface water via sewage treatment plants (STP) due to its use as human pharmaceutical. Erythromycin is sparingly soluble in water (0.5 – 1.4 $mg.L^{-1}$). If released into water, erythromycin is expected to moderately adsorb to sediment and sludge (K_{oc} = 25 – 620 $L.kg^{-1}$). K_{oc} values for erythromycin for suspended matter are not reported.

Degradations of erythromycin in water are either minor or unknown. The degree of elimination of erythromycin in STP is 10 – 50 % after conventional treatment and >90 % after ozonation (LANUV NRW 2007). Erythromycin apparently neither binds to sludge nor biodegrades because the STP influent and effluent concentrations are practically identical (Sundstøl Eriksen et al. 2009).

Released to soil, erythromycin is expected to have a moderate mobility due to K_{oc} values ranging between 49 – 570 $L.kg^{-1}$. However, higher Koc values up to 1880 $L.kg^{-1}$are reported indicating high adsorption potential to soil and low soil mobility.
Information on biodegradation of erythromycin in soil are limited, however, estimates indicate a lack of ready biodegradability, thus, concern regarding persistence (Ortiz de Garcia et al. 2013). Accordingly, several commonly used antibiotics, including erythromycin, can persist in the environment for more than a year (Khetan and Collins 2007). Schlüsener reported a half-life of erythromycin during manure storage of 41 ± 1 days and in soil of 20 ± 1.2 days (Schlüsener 2005).

Volatilisation of erythromycin from soil or water is not expected due to the low vapour pressure and Henry's Law constant. Degradation of erythromycin in the atmosphere is thus irrelevant even with an estimated half-life of 19 min for reactions with hydroxyl radicals (US EPA 2012a). Furthermore, atmospheric oxidation may be reduced due to sorption to airborne particulates (US EPA 2012a).

Bioaccumulation of erythromycin is indicated by an experimental log K_{ow} of 3.06 and supported by a field-derived BAF, River Haihe, China, for fish of 4492 $L.kg^{-1}$ (Gao et al. 2012). Lower calculated values for log K_{ow} and BCF may be less reliable because of the complex chemical structure of erythromycin not being covered by the prediction models.

Metabolites

Little metabolism of erythromycin is reported to occur. Dehydrato-erythromycin (or erythromycin-H_2O) is the main transformation product of erythromycin. However, due to acidic experimental conditions, also the parent compound is detected as erythromycin-H_2O and it is frequently impossible to distinguish the two compounds. Their names are often used synonymously and erythromycin is therefore assessed together with its main environmental metabolite, erythromycin-H_2O (BLAC 2003, Göbel et al. 2004, Jessick 2010). Separate assessments of their properties and effects is not feasible.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (g.L^{-1})	1.4 mg.L^{-1}	(Klasmeier et al. 2011)
	0.5 mg.L^{-1}	(Kümmerer 2003)
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	2.83 x 10^{-23} Pa at 25°C (calculated)	(US EPA 2012a)
	<0.000001 Pa	(Kümmerer 2003)
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	5.49 x 10^{-23} (calculated)	(US EPA 2012a)
Adsorption		
	Soil K_d = 49.3 ± 3.6 L.kg^{-1}	(Barron et al. 2008)
	Sludge K_d = 237.9 ± 14.5 L.kg^{-1}	(Barron et al. 2008)
Organic carbon – water partition coefficient (K_{oc})	Soil K_{oc} = 1877 L.kg$_{oc}^{-1}$	(Barron et al. 2009)
	Sludge K_{oc} = 616 L.kg$_{oc}^{-1}$	(Barron et al. 2009)
	K_{oc} = 25 – 570 L.kg^{-1} (calculated)	(US EPA 2012a)
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	No data	
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (log K_{ow})	3.06 (experimental)	(US EPA 2012a)
	1.14. – 1.65 (calculated)	(US EPA 2012b)
	0.65 – 2.5 (diverse sources)	(KIWA 2000)
BCF (measured)	Field-derived BAF for mussels (ribbed horsemussel *Geukensia demissa*), San Francisco Bay, Ca, USA: 11 – 54 (mean: 40 ±20)	(Klosterhaus et al. 2013)
	Field-derived BAF for fish, River Haihe, China: 4492 L.kg^{-1}	(Gao et al. 2012)
BCF (calculated)	9.3 – 49	(US EPA 2012a)
	The consensus prediction for this chemical is considered unreliable since only one prediction can be made.	(US EPA 2012b)

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	Cannot be estimated	(US EPA 2012a)
Photolysis	Reduced atmospheric oxidation due to sorption to airborne particulates	(US EPA 2012a)
	Hydroxyl radicals reaction half-life = 19 Min (calculated)	(US EPA 2012a)
Biodegradation	Not readily biodegradable	(US EPA 2012a)
	Not degradable, 7 % biodegradation	(LANUV NRW 2007)
	Very high level of concern regarding persistence (based on estimated biodegradation (US EPA 2009))	(Ortiz de Garcia et al. 2013)
	Half-life during manure storage = 41±1 days, half-life in soil = 20±1.2 days.	(Schlüsener 2005)

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater	Surface water (human metabolism and intermediate elimination in STP): 0.07 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	0.053 µg.L^{-1}	(Kümmerer 2003)
	Water (regional scale, Spain): 0.0062 µg.L^{-1}	(Domènech et al. 2011)
Marine waters (coastal and/or transitional)	No data	
WWTP effluent	EUSES: 0.79 µg.L^{-1}, EMEA: 0.65 µg.L^{-1}	(Kümmerer 2003)
	STP water: 1 µg.L^{-1}, Sewage sludge: 416 µg.kg^{-1}	(Sundstøl Eriksen et al. 2009)
	UK: 1.6 µg.L^{-1}	(Ashton et al. 2004)
Sediment	EUSES: 2.0 µg.kg DM^{-1}, TOXSWA: 7.9 µg.kg DM^{-1}, EMEA: 1.9 µg.kg DM^{-1}	(Kümmerer 2003)
	Sediment (regional scale, Spain): 0.0061 µg.L^{-1}, suspended matter (regional scale, Spain): 0.0067 µg.L^{-1}	(Domènech et al. 2011)
Biota (freshwater)	No data	
Biota (marine)	No data	
Biota (marine predators)	No data	

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater	Surface water: 0.07-1.7 µg.L^{-1} Dutch surface water: <0.01-0.03 µg.L^{-1}	(KIWA 2000)
	Surface waters: 0.0014 – 0.62 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	Groundwater: max. 0.049 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	River Ruhr: 0.005 – 0.019 µg.L^{-1} (max: 0.033 µg.L^{-1})	(LANUV NRW 2007)
	River Ebro, Spain: <0.01 – 0.0424 µg.L^{-1}	(Ferreira da Silva et al. 2011)
	River Lambro, Italy: 0.0045 µg.L^{-1} River Po, Italy: 0.0032 µg.L^{-1}	(Zuccato et al. 2006)
	River, Korea: 0.003 – 0.008 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
Marine waters (coastal and/or transitional)	San Francisco Bay, Ca, USA: 0.001 – 0.0121 µg.L^{-1} (median: 0.0024 µg.L^{-1})	(Klosterhaus et al. 2013)
WWTP effluent	STP effluent: 2.5 µg.L^{-1} STP (Dutch) effluent: 0.12 – 0.90 µg.L^{-1}	(KIWA 2000)
	STP influent: 0.07 – 0.55 µg.L^{-1}, STP effluent: 0.011 – 6 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	STP effluent: 0.18 – 0.44 µg.L^{-1}	(Kümmerer 2003)
	UK downstream (mean for five STP): 0.159 µg.L^{-1}	(Ashton et al. 2004)
	STP (Italy): 0.047 µg.L^{-1}	(Ferreira da Silva et al. 2011)
	STP effluent (Switzerland): 0.1 – 0.2 µg.L^{-1}	(McArdell et al. 2013)
Sediment	Sewage sludge: 16 – 36 µg.kg^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	Sediment, San Francisco Bay, Ca, USA: max: 0.0034 µg.kg^{-1} dw	(Klosterhaus et al. 2013)
	River Ebro, Spain: sediment: <10 – 33.5 µg.kg^{-1}	(Ferreira da Silva et al. 2011)
Biota	Mussels (ribbed horsemussel *Geukensia demissa*), San Francisco Bay, Ca, USA: median: 0.0001 µg.kg^{-1} ww	(Klosterhaus et al. 2013)
	Fish samples from the Haihe River, China: mean: 7.80 µg.kg^{-1} dw, max: 45.1 µg.kg^{-1} dw	(Gao et al. 2012)

Biota (marine predators)	No data	

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data were extracted from the open literature. The data had already undergone thorough peer review and are considered valid for the derivation of EQS. The critical data have been quality-assessed as Klimisch 2 (valid with (some) restrictions (Klimisch et al. 1997) within a study aiming to derive proposals for acute and chronic quality standards for selected swiss-relevant substances (Oekotoxzentrum 2013). Significant differences between nominal and measured toxicity values are unlikely due to the minor degradability of erythromycin. Toxicity values above 500 µg.L^{-1} (US EPA 2012a) may be in conflict with the actual water solubility of erythromycin and have to be regarded with caution.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute and long-term toxicity results are available from species across four trophic levels (fish, invertebrates, algae/aquatic plants and bacteria).

Algae and cyanobacteria are more sensitive organisms in acute tests with erythromycin compared to crustaceans and fish. From the acute data the lowest short-term result is the EC_{50} of 20 µg.L^{-1} for the freshwater algae *Pseudokirchneriella subcapitata* (Isidori et al. 2005). Similar sensitivities are observed for cyanobacteria (*Anabaena sp.* EC 50 = 22 µg.L^{-1} (González-Pleiter et al. 2013)).
The value of 20 µg.L^{-1} for the freshwater algae *Pseudokirchneriella subcapitata* has been used for MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation.

The most sensitive long-term endpoint is inhibition of growth of cyanobacteria (*Synechococcus leopoldensis* NOEC = 2.0 µg.L^{-1}, *Anabaena cylindrica* NOEC = 3.1 µg.L^{-1}, *Microcystis wesenbergii* NOEC = 4.7 µg.L^{-1} (Ando et al. 2007)). Green algae and aquatic plants are a little less sensitive (*Pseudokirchneriella subcapitata* NOEC = 10.3 µg.L^{-1} (Eguchi et al. 2004), *Lemna minor* NOEC = 10 µg.L^{-1} (Pomati et al. 2004). Crustaceans are of intermediate sensitivity (*Daphnia magna* NOEC = 248 µg.L^{-1} (Meinertz et al. 2010)). Fish (*Oryzias latipes*) are least sensitive with a lowest NOEC of 10000 µg.L^{-1} (Ji et al. 2012).
The lowest long-term test result, the cyanobacteria (*Synechococcus leopoldensis*) NOEC of 2.0 µg.L^{-1}, was used for the AA-QS derivation.

There are no studies with marine species available.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants	**Freshwater**	Cyanobacteria, *Nostoc sp.* PCC 7120 biomass 144 h E_bC_{50} = 200 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Anabaena variabilis* NIES-23 biomass 144 h E_bC_{50} = 430 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Microcystis wesenbergii* NIES-107 biomass 144 h E_bC_{50} = 23 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Synechococcus leopoldensis* IAM M-6 biomass 144 h E_bC_{50} = 160 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Synechococcus sp.* PCC 7002 biomass 144 h E_bC_{50} = 230 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Microcystis aeruginosa* NIES-44 biomass 144 h E_bC_{50} = 23 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Anabaena flos-aquae* ATCC 29413 biomass 144 h E_bC_{50} = 270 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Anabaena cylindrica* NIES-19 biomass 144 h E_bC_{50} = 35 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Anabaena flos-aquae* yield 72 h E_yC_{50} = 140 µg.L^{-1}	(Förster et al. 2013)
		Cyanobacteria, *Anabaena flos-aquae* growth rate 72 h EC 50 = 348 µg.L^{-1}	(Förster et al. 2013)
		Cyanobacteria, *Anabaena sp.* growth (inhibition of constitutive luminescence) 72 h EC_{50} = 22 µg.L^{-1}	(González-Pleiter et al. 2013)
		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* biomass 72 h E_bC_{50} = 36.6 µg.L^{-1}	(Eguchi et al. 2004)
		Algae *Pseudokirchneriella subcapitata* growth 72 h EC_{50} = 20 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* growth (chlorophyll fluorescence) 72 h EC_{50} = 350 µg.L^{-1}	(González-Pleiter et al. 2013)

		Algae, *Chlorella vulgaris* growth biomass 72 h E_bC_{50} = 33 800 µg.L^{-1}	(Eguchi et al. 2004)
		Aquatic plant, *Lemna minor* frond number 7 d EC_{50} = 5620 µg.L^{-1}	(Pomati et al. 2004)
	Marine	No data	
Invertebrates	**Freshwater**	Rotifer, *Brachionus calyciflorus* mortality 24 h LC_{50} = 27 530 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Rotifer, *Brachionus calyciflorus* mortality 48 h EC_{50} = 940 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 24 h EC_{50} = 22 450 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Thamnocephalus platyrus* immobilisation 24 h EC_{50} = 17 680 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* immobilisation 48 h EC_{50} = 10 230 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilization 48 h EC_{50} = 207 800 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
		Crustacean, *Moina macrocopa* immobilization 48 h EC_{50} = 135 500 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
		Crustacean, *Penaeus vannamei* 48 h EC_{50} = 22.7 µg.L^{-1}	(Williams et al. 1992)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish	**Freshwater**	*Danio rerio* mortality 96 h LC 50 >1 000 000 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Morone saxatilis mortality 96 h LC 50 = 349 000µg.L^{-1}	(Bills et al. 1993)
		Pimephales promelas mortality 96 h LC 50 = 61 000 µg.L^{-1}	(Sanderson et al. 2003)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		Bacteria, *Vibrio fischeri* 30 Min. EC_{50} = > 100 000 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Bacteria, *Pseudomonas putida* 16 h EC_{50} = 54 498 µg.L^{-1}	(Alexy 2003)

		Bacteria, *Enterococcus faecalis* 6 h EC_{50} = 1866 µg.L^{-1}	(Alexy 2003)

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants	**Freshwater**	Cyanobacteria, *Nostoc sp.* PCC 7120 biomass 144 h NOEC = 100 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Anabaena variabilis* NIES-23 biomass 144 h NOEC = 47 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Microcystis wesenbergii* NIES-107 biomass 144 h NOEC = 4.7 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Synechococcus leopoldensis* IAM M-6 biomass 144 h NOEC = 2.0 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Synechococcus sp.* PCC 7002 biomass 144 h NOEC = 7.8 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Microcystis aeruginosa* NIES-44 biomass 144 h NOEC = 10 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Anabaena flos-aquae* ATCC 29413 biomass 144 h NOEC = 47 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Anabaena cylindrica* NIES-19 biomass 144 h NOEC = 3.1 µg.L^{-1}	(Ando et al. 2007)
		Cyanobacteria, *Anabaena flos-aquae* yield, growth rate 72 h NOEC = 30 µg.L^{-1}	(Förster et al. 2013)
		Cyanobacteria, *Anabaena flos-aquae* yield, growth rate 72 h LOEC = 90 µg.L^{-1}	(Förster et al. 2013)
		Cyanobacteria, *Anabaena sp.* growth (inhibition of constitutive luminescence) 72 h EC_{10} = 5 µg.L^{-1}	(González-Pleiter et al. 2013)
		Cyanobacteria, *Synechocystis sp.* growth 5 d NOEC = 10 µg.L^{-1}	(Pomati et al. 2004)
		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* biomass 72 h NOEC = 10.3 µg.L^{-1}	(Eguchi et al. 2004)

		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* growth (chlorophyll fluorescence) 72 h EC_{10} = 36 µg.L^{-1}	(González-Pleiter et al. 2013)
		Algae, *Chlorella vulgaris* biomass 72 h NOEC = 12 500 µg.L^{-1}	(Eguchi et al. 2004)
		Aquatic plant, *Lemna minor* frond number 7 d NOEC = 10 µg.L^{-1}	(Pomati et al. 2004)
	Marine	No data	
Invertebrates	**Freshwater**	Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* population growth 7 d EC_{50} = 220 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Moina macrocopa* survival, reproduction 7 d NOEC = 50 000 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
		Crustacean, *Daphnia magna* reproduction 21 d NOEC = 248 µg.L^{-1}	(Meinertz et al. 2010)
		Crustacean, *Daphnia magna* survival 21 d NOEC = 33 300 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
		Crustacean, *Daphnia magna* reproduction, growth 21 d NOEC = 11 100 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish	**Freshwater**	*Oryzias latipes* hatchability, time to hatch 10 d NOEC = 1 000 000 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
		Oryzias latipes juvenile survival 40 d NOEC = 100 000 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
		Oryzias latipes juvenile growth 40 d NOEC = 1 000 000 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
		Oryzias latipes adult survival, growth 100 d NOEC = 10 000 µg.L^{-1}	(Ji et al. 2012)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		Bacteria, *Pseudomonas putida* 16 h EC_{10} = 10 718 µg.L^{-1}	(Alexy 2003)
		Bacteria, *Enterococcus faecalis* 6 h EC_{10} = 562 µg.L^{-1}	(Alexy 2003)

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The acute effect concentrations for the representative species of the three different trophic levels differ by more than one order of magnitude.
From the acute data the lowest short-term result is the EC_{50} of 20 µg.L^{-1} for the freshwater algae *Pseudokirchneriella subcapitata* (Isidori et al. 2005), closely followed by cyanobacteria (*Anabaena sp.* EC_{50} = 22 µg.L^{-1} (González-Pleiter et al. 2013)).The algae EC_{50} was used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10. The assessment factor of 10 has been selected according to Guidance Document No. 27 (European Communities 2011) because erythromycin acts by a known mode of toxic action (inhibition of protein synthesis by binding to 50 S ribosomes of Gram-positive bacteria, the target is absent in eukaryotes) and representative species for most sensitive taxonomic group (algae and cyanobacteria) are included in data set.
The assessment results in a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 2.0 µg.L^{-1}.

Marine environment

There are no short-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for MAC-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.2 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

Long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. Algae and aquatic plants are more sensitive towards long-term exposure with erythromycin than crustaceans and fish.
The lowest long-term test result, the cyanobacteria (*Synechococcus leopoldensis*) NOEC of 2.0 µg.L^{-1} (Ando et al. 2007), was used for the AA-QS derivation applying an assessment factor of 10.
The assessment results in an AA-$QS_{freshwater, eco}$ value of 0.2 µg.L^{-1}.

Marine environment

There are no long-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for AA-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.02 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of the AA-$QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

Freshwater and marine environment

The criteria triggering an assessment for sediment effects are met. The organic carbon adsorption coefficients vary (K_{oc} = 570 – 1900) and, in average, exceed the trigger value of 1000 L.kg^{-1}. As well, the log K_{ow} slightly exceeds the trigger value of 3 (log K_{ow} = 3.06 (US EPA 2012a)). As no data for sediment-dwelling organisms are available, the Equilibrium Partitioning (EqP) is used to estimate the $QS_{sediment}$ based on QS_{fw} of 0.2 µg.L^{-1} and K_{oc} of 1877 L.kg^{-1} (Barron et al. 2009). $QS_{sediment, fw\ EqP}$ of 1.9 µg.kg^{-1} (dw) and $QS_{sediment, sw\ EqP}$ of 0.19 µg.kg^{-1} (dw) were derived according to the Guidance Document No. 27 (European Communities 2011).

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* growth 72 h EC 50 = 20 µg.L^{-1} (Isidori et al. 2005)	10	2.0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0.2 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	Cyanobacteria, *Synechococcus leopoldensis* growth 144 h NOEC = 2.0 µg.L^{-1} (Ando et al. 2007)	10	0.2 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0.02 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	$AA\text{-}QS_{fw}$ = 0.2 µg.L^{-1}	EqP	7.34 µg.kg^{-1}_{ww} 19.1 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	$AA\text{-}QS_{sw}$ = 0.02 µg.L^{-1}	EqP	0.734 µg.kg^{-1}_{ww} 1.91 µg.kg^{-1}_{dw}

8.5 Secondary poisoning

The criteria triggering an assessment for secondary poisoning are met. Though the calculated BCF-values are low, there is one field-derived BAF-value of 4500 (Gao et al. 2012). As well, the log K_{ow} slightly exceeds the trigger value of 3.
Toxicity data for mammals and birds are scarce, however, a $PNEC_{oral}$ [mg.kg^{-1} food] for predators has been derived by (Munoz et al. 2010). The value was estimated from an oral LD_{50} in rat of 4 600 000 µg.kg^{-1}_{bw} (taken from (US National Library of Medicine 2009) as cited by (Munoz et al. 2010)), an assessment factor of 2000 to obtain a NOAEL (according to (Layton et al. 1987) as cited by (Munoz et al. 2010)), a conversion factor to NOEC of 20 kg_{bw}.d.kg^{-1} food for rat (Guidance Document No. 27 (European Communities 2011)), and an assessment factor to $PNEC_{oral}$ of 30 (Guidance Document No. 27 (European Communities 2011)). The $PNEC_{oral}$ of 1500 µg.kg^{-1} food translates into a corresponding aqueous concentration of 0.3 µg.L^{-1} based on the highest reported field-derived BAF-value of 4500 (Gao et al. 2012), but may be as high as 37.5 µg.L^{-1} based on the mean BCF of 40. Since even the worst-case estimate is above the $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ of 0.2 µg.L^{-1}, the risk of secondary poisoning of top predators by erythromycin is less than direct effects on aquatic biota.

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	$PNEC_{oral}$ [µg.kg^{-1} food] = 1500	(Munoz et al. 2010)
Avian oral toxicity	-	-

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
Biota	$PNEC_{oral}$ [µg.kg^{-1} food] = 1500	30	0.3 µg.L^{-1}

8.6 Human health

Erythromycin does not meet the criteria for classification and labelling for carcinogenic, mutagenic, reproduction and/or high chronic toxicity.

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	ADI: 15 mg.person (60 kg)$^{-1}$.d^{-1}	(Carman et al. 2005)
	ADI: 40 µg.kg^{-1}.d^{-1}	(Schwab et al. 2005)
	ADI: 5 µg.kg$^{-1}_{bw}$	(Webb et al. 2003)
CMR	---	

Tentative $QS_{biota, hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota, hh}$**
Human health	Not required	-	-

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)	Generic drinking water standard: 0.1 µg.L^{-1}	(European Commission 1998)
ADI	ADI: 15 mg.person (60 kg)$^{-1}$.d^{-1}	(Carman et al. 2005)
	ADI: 40 µg.kg^{-1}.d^{-1}	(Schwab et al. 2005)
	ADI: 5 µg.kg$^{-1}_{bw}$	(Webb et al. 2003)

8.7 Mode of action

Erythromycin and other macrolide antibiotics are inhibitors of protein synthesis by reversibly binding to the 50 S subunit of bacterial ribosomes and preventing translocation of peptides. Erythromycin is effective only against actively dividing organisms.
Specificity of macrolide antibiotics towards prokaryotes, particularly Gram-positive bacteria, relies upon the absence of 50S ribosomes in eukaryotes (Humans do not have 50 S ribosomal subunits, but have ribosomes composed of 40 S and 60 S subunits).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Alexy, R. 2003. Antibiotika in der aquatischen Umwelt: Eintrag, Elimination und Wirkung auf Bakterien. Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.

Ando, T., H. Nagase, K. Eguchi, T. Hirooka, T. Nakamura, K. Miyamoto, and K. Hirata. 2007. A novel method using cyanobacteria for ecotoxicity test of veterinary antimicrobial agents. Environ.Toxicol.Chem. 26:601-606.

Ashton, D., M. Hilton, and K. V. Thomas. 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. Sci.Total Environ. 333:167-184.

Barron, L., J. Havel, M. Purcell, M. Szpak, B. Kelleher, and B. Paull. 2009. Predicting sorption of pharmaceuticals and personal care products onto soil and digested sludge using artificial neural networks. Analyst 134:663-670.

Barron, L., J. Havel, M. Szpak, M. Purcell, and B. Paull. 2008. Using artificial neural networks to predict the fate of pharmaceuticals and personal care products in the soil environment.

Bills, T. D., L. L. Marking, and G. E. Howe. 1993. Sensitivity of Juvenile Striped Bass to Chemicals Used in Aquaculture. Fish and Wildlife Service, US Department of the Interior, Washington, DC, USA.

BLAC. 2003. Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Freie und Hansestadt Hamburg Hamburg, Germany.

Carman, R. J., M. A. Simon, H. E. Petzold III, R. F. Wimmer, M. R. Batra, A. H. Fernández, M. A. Miller, and M. Bartholomew. 2005. Antibiotics in the human food chain: Establishing no effect levels of tetracycline, neomycin, and erythromycin using a chemostat model of the human colonic microflora. Regul. Toxicol. Pharm. 43:168-180.

Domènech, X., M. Ribera, and J. Peral. 2011. Assessment of Pharmaceuticals Fate in a Model Environment. Water Air Soil Pollut. 218:413-422.

Ebert, I., and A. Hein. 2013. Pharmaceuticals in the Environment – A first Compilation of German Monitoring Data. Umweltbundesamt, IV 2.2.

Eguchi, K., H. Nagase, M. Ozawa, Y. S. Endoh, K. Goto, K. Hirata, K. Miyamoto, and H. Yoshimura. 2004. Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae. Chemosphere 57:1733-1738.

European Commission. 1998. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption (Drinking Water Directive).

European Commission. 2008. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

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.

European Union. 2011. Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Ferreira da Silva, B., A. Jelic, R. López-Serna, A. S. Mozeto, M. Petrovic, and D. Barceló. 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. Chemosphere 85:1331-1339.

Förster, B., I. Löffler, and A. Witte. 2013. Ökotoxikologische Effektstudien mit dem Antibiotikum Erythromycin zur Einschätzung der Umweltwirkung. Umweltbundesamt, Berlin.

Gao, L., Y. Shi, W. Li, J. Liub, and Y. Cai. 2012. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China. J.Environ.Monit. 14:1248-1255.

Göbel, A., C. S. McArdell, M. J. F. Suter, and W. Giger. 2004. Trace Determination of Macrolide and Sulfonamide Antimicrobials, a Human Sulfonamide Metabolite, and Trimethoprim in Wastewater Using Liquid Chromatography Coupled to Electrospray Tandem Mass Spectrometry. Anal.Chem. 76:4756-4764.

González-Pleiter, M., S. Gonzalo, I. Rodea-Palomares, F. Leganés, R. Rosal, K. Boltes, E. Marco, and F. Fernández-Pinas. 2013. Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment. Water Research 47:2050-2064.

Isidori, M., M. Lavorgna, A. Nardelli, L. Pascarella, and A. Parrella. 2005. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. Sci.Total Environ. 346:87-98.

Jahnel, J., and et al. 2006. Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern für flussgebietsspezifische Stoffe, Teil 2. LAWA.

Jessick, A. M. 2010. Detection, fate, and bioavailability of erythromycin in environmental matrices. Ames, Iowa, USA.

Ji, K., S. Kim, S. Han, J. Seo, S. Lee, Y. Park, K. Choi, Y. L. Kho, P. G. Kim, J. Park, and K. Choi. 2012. Risk assessment of chlortetracycline, oxytetracycline, sulfamethazine, sulfathiazole, and erythromycin in aquatic environment: are the current environmental concentrations safe? Ecotoxicology 21:2031-2050.

Khetan, S. K., and T. J. Collins. 2007. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. Chem.Rev. 107:2319-2364.

KIWA. 2000. Inventory on the presence of pharmaceuticals in dutch water.

Klasmeier, J., N. Kehrein, J. Berlekamp, and M. Matthies. 2011. Mikroverunreinigungen in oberirdischen Gewässern: Ermittlung des Handlungsbedarfs bei kommunalen Kläranlagen. Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück, Osnabrück.

Klimisch, H. J., E. Andreae, and U. Tillmann. 1997. A systematic approach for evaluating the quality of experimental and ecotoxicological data. Regul.Toxicol.Pharmacol. 25:1-5.

Klosterhaus, S. L., R. Grace, C. Hamilton, and D. Yee. 2013. Method validation and reconnaissance of pharmaceuticals, personal care products, and alkylphenols in surface waters, sediments, and mussels in an urban estuary. Environment International 54:92-99.

Kümmerer, K. 2003. Eintrag von Antibiotika in die aquatische Umwelt: Prüfung der biologischen Abbaubarkeit ausgewählter Antibiotika, ihr Vorkommen im Abwasser und ihr möglicher Einfluss auf die Reinigungsleistung kommunaler Kläranlagen - Identifizierung von Risikofeldern. Freiburg.

Kümmerer, K., A. Schuster, A. Längin, O. Happel, K. Schneider, and S. Gartiser. 2009. Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf. Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene (IUK) Universitätsklinikum Freiburg (UKF).

LANUV NRW. 2007. Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt Literaturstudie. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NordrheinWestfalen, Düsseldorf.

Layton, D. W., B. J. Mallon, D. H. Rosenblatt, and M. J. Small. 1987. Deriving allowable daily intakes for systemic toxicants lacking chronic toxicity data. Regul. Toxicol. Pharm. 7:96-112.

McArdell, C. S., E. Molnar, M. J. F. Suter, and W. Giger. 2013. Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. Environ.Sci.Technol. 37:5479-5486.

Meinertz, J. R., T. M. Schreier, J. A. Bernardy, and J. L. Franz. 2010. Chronic Toxicity of Diphenhydramine Hydrochloride and Erythromycin Thiocyanate to Daphnia, Daphnia magna, in a Continuous Exposure Test System. Bull.Environ.Contam.Toxicol. 85:447-451.

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

Oekotoxzentrum. 2013. Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen.

Ortiz de Garcia, S., G. P. Pinto, P. A. Garcia-Encina, and R. I. Mata. 2013. Ranking of concern, based on environmental indexes, for pharmaceutical and personal care products: An application to the Spanish case. Journal of Environmental Management 129:384-397.

Pomati, F., A. G. Netting, D. Calamari, and B. A. Neilan. 2004. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of Synechocystis sp. and Lemna minor. Aquat.Toxicol. 67:387-396.

Sanderson, H., D. J. Johnson, C. J. Wilson, R. A. Brain, and K. R. Solomon. 2003. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. Toxicology Letters 144:383-395.

Schlüsener, M. 2005. Fate, pathways and methods for the determination of selected antibiotics and steroid hormones in the environment. Universität Duisburg-Essen, Essen, Germany.

Schwab, B. W., E. P. Hayes, J. M. Fiori, F. J. Mastrocco, N. M. Roden, D. Cragin, R. D. Meyerhoff, V. J. D'Aco, and P. D. Anderson. 2005. Human pharmaceuticals in US surface waters: a human health risk assessment. Regul. Toxicol. Pharmacol. 42:296-312.

Sundstøl Eriksen, G., C. E. Amundsen, A. Bernhoft, T. Eggen, K. Grave, B. Halling-S›rensen, T. Källqvist, T. Sogn, and L. Sverdrup. 2009. Risk assessment of contaminants in sewage sludge applied on Norwegian soils. Norwegian ScientificCommittee for Food Safety.

US EPA. 2009. EPI Suite v4.0. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC.

US EPA. 2012a. EPI Suite v4.11. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC.

US EPA. 2012b. T.E.S.T. v4.1.

US National Library of Medicine. 2009. ChemIDplus.

Webb, S., T. Ternes, M. Gibert, and K. Olejniczak. 2003. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. Toxicology Letters 142:157-167.

Williams, R. R., T. A. Bell, and D. V. Lightner. 1992. Shrimp Antimicrobial Testing. II. Toxicity Testing and Safety Determination for Twelve Antimicrobials with Penaeid Shrimp Larvae. J.Aquat.Animal Health 40 262-270.

Zuccato, E., S. Castiglioni, R. Fanelli, G. Reitano, R. Bagnati, C. Chiabrando, F. Pomati, C. Rossetti, and D. Calamari. 2006. Pharmaceuticals in the Environment in Italy: Causes, Occurrence, Effects and Control. ESPR - Environ Sci & Pollut Res 13:15-21.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

FLUFENACET

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

1 ZUSAMMENFASSUNG 5
2 CHEMICAL IDENTITY 10
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 11
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 12
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 12
4.2 Specific Quality Standard (QS) 13
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 13
5.1 Summary of uses and quantities 13
5.2 Summary of estimated environmental emissions 13
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 14
6.1 Environmental distribution 15
6.2 Abiotic and biotic degradations 16
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 17
7.1 Estimated concentrations 17
7.2 Measured concentrations 17
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 18
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 18
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 22
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 23
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 23
8.5 Secondary poisoning 24
8.6 Human health 24
8.7 Mode of action 25
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 25
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 25
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 26

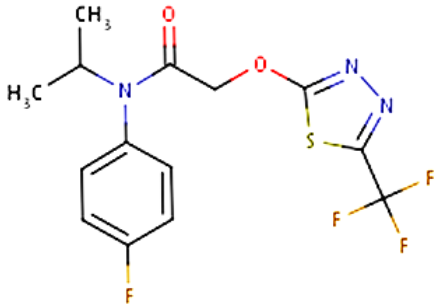
Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
a.s.	active substance
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAWA	German Working Group on water issues of the Federal States and the Federal Government represented by the Federal Environment Ministry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
LW_{TW} (BfR)	Trinkwasser-Leitwert des BfR, lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstkonzentration eines PSM-Wirkstoffes im Trinkwasser, abgeleitet aus einem ADI.
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
MCI	Molecular Connectivity Index
MW_{TW} (UBA)	Trinkwasser-Maßnahmewert des UBA, trinkwasserhygienisch vorübergehend duldbare Höchstkonzentration eines PSM-Wirkstoffes/„relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte“
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PSM	Pflanzenschutzmittel (plant protection agents)
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)

SSD	Species Sensitivity Distribution
TDI	Tolerable Daily Intake
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Flufenacet**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	4'-fluoro-N-isopropyl-2-[5-(trifluoromethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yloxy]acetanilide
CAS Name	*N*-(4-Fluorphenyl)-*N*-isopropyl-2-(5-trifluormethyl-[1,3,4]thiadiazol-2-yloxy)acetamid
Stoffgruppe	Oxyacetamid
CAS Nummer	142459-58-3
EC Nummer	-
Summenformel	$C_{14}H_{13}F_4N_3O_2S$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	363,33

Flufenacet ist ein weitverbreitetes Herbizid, das als Wirkstoff in mehreren Pflanzenschutzmitteln genutzt wird. „Flufenacet wirkt auf das meristematische Pflanzengewebe. Die Zellteilung, Zellwandbildung und Zellstreckung werden gehemmt, was im meristematischen Gewebe der Wurzeln und Sprosse anhand von Wachstumshemmungen festzustellen ist. Die Wirkungsweise von Flufenacet beruht auf der Störung der Bildung sehr langer Fettsäuren (VLCFAE = very-long-chain fatty acid elongase) (HRAC-Gruppe: K3).“ (BVL, 2011)

Verhalten in der Umwelt

Den Haupteintragspfad für Flufenacet in die Umwelt stellt die Nutzung als Pflanzenschutzmittel dar. Flufenacet besitzt eine relativ geringe Wasserlöslichkeit von 0,056 g.L^{-1} (bei pH 7). Der K_{oc} von 202 (Mittelwert) lässt auf ein mäßiges Potential zur Adsorption an Schwebstoffe und Sediment schließen. Flufenacet ist beständig gegenüber Hydrolyse und wird im Wasser durch Photolyse mit einer DT_{50} > 30 Tage langsam abgebaut.
Die Halbwertszeit (DT_{50}) für den biologischen Abbau von Flufenacet im Wasser liegt bei 8 bis 62 Tagen, im Sediment beträgt sie zwischen 19 und 85 Tagen. Die Substanz erfüllt die P-Kriterien für Wasser nach ECHA (2008). Aufgrund dieser Eigenschaften besteht eine potentielle Gefährdung der aquatischen Organismen durch Exposition gegenüber Flufenacet.

Abhängig vom Bodentyp ist mit einer hohen bis mäßigen Mobilität von Flufenacet zu rechnen. Der biologische Abbau betrug in Feldversuchen zwischen 10 und 76 Tagen.
„Eine Akkumulation im Boden ist nicht zu erwarten“ (BVL, 2009a).

Mit einem BCF von 89 (geometrischer Mittelwert) besitzt Flufenacet ein geringes Bioakkumulationspotential. Dies lässt auf keine Gefahr der Anreicherung im Nahrungsnetz schließen.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Die Qualitätsnorm bzw. der Qualitätsstandard (QS) für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.
Zum Schutz von aquatischen Biota wird gemäß der WRRL (Wasserrahmenrichtlinie) Anhang 5 (WFD, 2000/60/EC) die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,004 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz von Rohwasser das zur Trinkwassergewinnung genutzt wird, ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Pseudokirchneriella subcapitata* E_rC_{50} : 1.6 µg.L^{-1}	10	0,2 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,02 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 14 d / Anzahl an Fronds NOEC : 0,44 µg.L^{-1}	10	0,04 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,004 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	AA-$QS_{fw, eco}$ 0,044 µg.L^{-1}	EqP	0,2 µg.kg^{-1}_{ww} 0,5 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	AA-$QS_{sw, eco}$ 0,0044 µg.L^{-1}	EqP	0,02 µg.kg^{-1}_{ww} 0,05 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	ADI: 5 µg.kg^{-1}_{bw}	-	304 µg.kg^{-1} 1.84 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Ableitung der maximal zulässigen Umweltkonzentration (MAC-QS) zum Schutz der pelagischen Organismen liegen Kurzzeit-Toxizitätsdaten von mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor. Das niedrigste akute Ergebnis ist die E_rC_{50} von 1,59 µg.L^{-1} (gerundet auf 1,6 µg.L^{-1}) für Algen (*Pseudokirchneriella subcapitata*), die für die MAC-QS-Herleitung mit einem Bewertungsfaktor von 10 verwendet wurde. Dieser Bewertungsfaktor wurde gewählt, weil der Grunddatensatz vorliegt und es sich um einen Stoff mit bekanntem Wirkmechanismus handelt. Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,2 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse für zusätzliche taxonomische Gruppen verfügbar, so dass für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater, eco}$ der Bewertungsfaktor 100 angewendet wurde. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,02 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus drei trophischen Ebenen vor. Wie bei einem Herbizid zu erwarten, erwiesen sich Algen und Makrophyten gegenüber Flufenacet als empfindlichste taxonomische Gruppen.
Von den zuverlässigen NOEC-Werten ist die NOEC von 0,44 µg.L^{-1} aus einem 14 Tage-Test mit *Lemna gibba* der niedrigste Wert. In einer Mikrokosmenstudie wurde für *Lemna gibba* ein nominaler NOEC von 12 µg.L^{-1} (bezogen auf die aktive Substanz) ermittelt (Foekema and Jak, 1999). Auf Grund der Abnahme der Expositionskonzentrations (DT_{50} 18,8 Tage) und der Variabilität zwischen den Replikaten, sollten die Ergebnisse der Studie nicht als Ausgangspunkt für die Ableitung einer UQN verwendet werden.
Für die AA-$QS_{freshwater, eco}$ wurde der Bewertungsfaktor 10 auf die NOEC aus dem *Lemna* Test angewendet. Der Faktor 10 ist gerechtfertigt, weil der Grunddatensatz vorlag und die empfindlichste taxonomische Gruppe in dem Datensatz enthalten war. Dieser Ansatz resultiert in einem vorläufigen AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,04 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Bei der Ableitung der Qualitätsnorm für Salzwasserorganismen wurde der Bewertungsfaktor 100 angewandt, da Ergebnisse für Repräsentanten der drei Trophieebenen vorliegen, aber keine Daten zusätzlicher taxonomischer Gruppen verfügbar waren. Daraus ergibt sich eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,004 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien zur Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind basierend auf dem log K_{ow} von 3,2 erfüllt. Die K_{oc} Werte liegen mit 100 - 200 L.kg^{-1} allerding unterhalb des Triggerwertes von log K_{oc} 3. Nach dem Vorsorge prinzip wurde dennoch ein Sediment Qualitätsziel abgeleitet.
Da für Sedimentlebewesen keine Testergebnisse vorlagen, wurde zur Ermittlung der Qualitätsnormen der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning) gewählt. Gemäß dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) wurde ein $QS_{sediment, fw EqP}$ von 0,52 µg.kg^{-1} (TG) und ein $QS_{sediment, sw EqP}$ von 0,052 µg.kg^{-1} (TG) abgeleitet.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

Flufenacet weist ein vernachlässigbares Akkumulationspotential in der Nahrungskette auf, basierend auf dem BCF von 71.4 (EC, 2003) oder mittleren BCF von 89. Eine Biota-Bewertung ist nicht erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere durch kontaminierte Beute zu erwarten ist. Es wurde kein $QS_{biota, sec pois}$ abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Eine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit wurde durchgeführt, da Flufenacet die toxikologischen Kriterien für „Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 2)“ erfüllt.
Die berechnete $QS_{biota, hh food}$ liegt bei 304 µg·kg^{-1} oder bezogen auf die Gewässerkonzentration bei 1.84 µg·L^{-1}.

Metabolite

Flufenacet wird unter Laborbedingungen im Boden mit DT_{50}-Werten von 21 bis 64 Tagen abgebaut; dabei entstehen drei Metaboliten. „Der Sulfonsäuremetabolit (M2) tritt mit Werten >0,1 µg.L^{-1} in Simulation und Lysimetern im Sickerwasser auf. Er ist jedoch weder ökotoxikologisch noch toxikologisch relevant." (BVL, 2011)

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

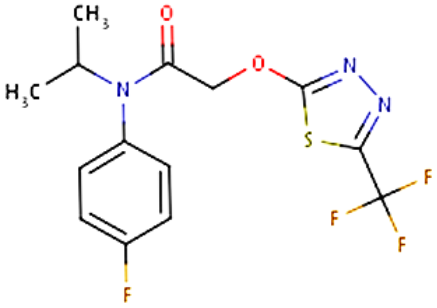
Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT oder vPvB Substanz, Kriterien vP und T sind erfüllt (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 8.1 – 61.7 d (vP Schwellenwert > 60 Tage) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 19 - 85 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Boden, Freiland) = 13 - 76 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 165 (Fisch), (B Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Folgende Kriterien für „T Substanz" erfüllt: - Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 2) (CLP, 2008). - Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1} Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008).
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Nein

Existierende UQN-Vorschläge

JG-MKN[1]	0,137 µg.L^{-1}	Niederlande, RIVM (2013)
MAC-MKN[2]	0,61 µg.L^{-1}	Niederlande, RIVM (2013)
SEDIMENT ad hoc MTR[3]	0,32 µg.kg^{-1} dw	Niederlande, RIVM (2013)
GRONDWATER ad hoc MTR[4]	0,01 µg.L^{-1}	Niederlande, RIVM (2014)
Vorläufiger JD-UQN (Süßwasser)	0,04 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
Vorläufiger ZHK-UQN (Süßwasser)	0,2 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
Vorläufiger JD-UQN (Küsten-, Übergangs- und Hoheitsgewässer)	0,004 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
Vorläufiger ZHK-UQN (Küsten-, Übergangs- und Hoheitsgewässer)	0,02 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
$UQN_{biota.Human}$	300 µg.kg^{-1}	Nendza, 2010

[1] JG-MKN - equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$
[2] MAC-MKN - equivalent to $MAC_{freshwater, eco}$
[3] MTR - Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau, (MTR = MTT + Cb: MTT: Maximaal Toelaatbare Toevoeging (als gevolg van antropogene emissies), Cb: achtergrondconcentratie)
[4] MTR - Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau Grundwasser

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Flufenacet**
Chemical name (IUPAC)	4'-fluoro-N-isopropyl-2-[5-(trifluoromethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yloxy]acetanilide
CAS name	*N*-(4-fluorophenyl)-*N*-isopropyl-2-(5-trifluoromethyl-[1,3,4]thiadiazol-2-yloxy)acetamide
Chemical class	Oxyacetamide
CAS number	142459-58-3
EC number	-
Molecular formula	$C_{14}H_{13}F_4N_3O_2S$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	363.33

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Detailed evaluation of flufenacet was performed under EU Directive 91/414/EEC, with France being the designated Rapporteur Member State (RMS) by the European Food Safety Authority (the most recent available document from 2012 (EFSA, 2012). An evaluation of flufenacet was performed by the European Commission (EC, 2003), as well as by the US Environmental Protection Agency (US EPA, 1998). The derivation of Environmental Quality Standards was performed by Nendza (2010) on behalf of German Bund/Länder-Arbeitsgruppe Wasser (LAWA). Reviewed study results were also retrieved from the internal database (ICS) of the German Federal Environment Agency (UBA).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not included
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT or vPvB substance. Fulfils vP and T criteria (Regulation (EU) No 253//2011, Annex VIII) <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 8.1 – 61.7 d (vP threshold > 60 d) DT_{50} (water/sediment) = 19 - 85 d (P threshold sediment > 120 d) DT_{50} (soil) = 13 - 76 d (field) (P threshold > 120 d) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 165 (fish) (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Toxicity criteria are met: - Classified as H373: May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure (STOT RE 2) according to CLP (2008). -Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 0.01 $mg.L^{-1}$ for freshwater organisms Criteria for carcinogenic, mutagenic, reproduction toxicity are not met.
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	No

Existing EQS for carbamazepine

JG-MKN[1]	0.137 µg.L^{-1}	Niederlande, RIVM (2013)
MAC-MKN[2]	0.61 µg.L^{-1}	Niederlande, RIVM (2013)
SEDIMENT ad hoc MTR[3]	0.32 µg.kg^{-1} dw	Niederlande, RIVM (2013)
GRONDWATER ad hoc MTR	0.01 µg.L^{-1}	Niederlande, RIVM (2014)
Vorläufiger JD-UQN (Süßwasser)	0.04 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
Vorläufiger ZHK-UQN (Süßwasser)	0.2 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
Vorläufiger JD-UQN (Küsten-, Übergangs- und Hoheitsgewässer)	0.004 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
Vorläufiger ZHK-UQN (Küsten-, Übergangs- und Hoheitsgewässer)	0.02 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
$UQN_{biota.Human}$	300 µg.kg^{-1}	Nendza, 2010

[1] JG-MKN - equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$
[2] MAC-MKN - equivalent to $MAC_{freshwater, eco}$
[3] MTR - Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau, (MTR = MTT + Cb: MTT: Maximaal Toelaatbare Toevoeging (als gevolg van antropogene emissies), Cb: achtergrondconcentratie)
[4] MTR - Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau for ground water

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ is the “critical QS” for the derivation of an Environmental Quality Standard. Short-term and long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Data covering additional taxonomic groups were not available.

A secondary poisoning assessment was not performed as bioaccumulation of flufenacet in the food web is not expected.

An assessment regarding the protection of human health via consumption of fishery products was performed as the substance is classified as STOT RE 2 (H373). A tentative $QS_{biota, hh\ food}$ has been derived.

Aiming to protect aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest ($AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an ‘overall’ EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of the raw water foreseen for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.044** **0.0044**	**Critical QS is $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.29** **0.029**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.044	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.0044	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	0.52	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	0.052	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	No assessment required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	1.84	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

“Flufenacet belongs to the group of oxyacetamide compounds which are used as herbicides. It is a systemic pre- and early post-emergence herbicide for the control of annual grass weeds and some broad-leaved weeds. It is transported and distributed through the cell walls and acts by inhibiting cell division and cell growth in meristematic tissues” (EFSA, 2012).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Flufenacet is poorly soluble in water (56 000 µg.L^{-1} at pH 7). If released into water, some fractions of flufenacet can adsorb to suspended solids and sediment based upon the K_{oc} of 202 (mean). Flufenacet was stable to hydrolysis at pH 5-9 within 30 days. The dissipation via photolysis in water expressed as a half-life (DT_{50}) exceeded 30 days.
Volatilization of flufenacet from water surfaces is not expected to be an important fate process based upon the estimated Henry's Law constant. The half-life (DT_{50}) in water between 8 and 62 days was determined. For water/sediment systems the half-life (DT_{50}) between 19 and 85 days in water/sediment system was reported.

Released to soil, high to moderate mobility of flufenacet is expected based upon K_{oc} values. Volatilization from moist soil surfaces is expected to be of minor importance in fate processes due to a Henry's Law constant between $9x10^{-4}$ and $58.4x10^{-5}$ Pa.m^3.mol^{-1}. For the soil compartment field half-lives of 10 to 76 days depending on soil types were reported.
„In general, flufenacet persisted for 60–90 days at lower and beyond 90 days at high rate. The dissipation of flufenacet from soil followed first order kinetics with half-life (DT_{50}) values ranging from 10 to 31 days. The dissipation of flufenacet was faster at low rate than high rate of application. The slow dissipation at high rate could be attributed to inhibition of microbial activity at high rate“ (Gupta and Gajbhiye, 2002).

If released to air, a vapour pressure between 6.0×10^{-2} and 9×10^{-5} at 20°C indicates that flufenacet can evaporate in the ambient atmosphere. However, its vapour-phase will rapidly disappear from the atmosphere via photochemical degradation due to the half-life of five hours.

The highest reported BCF of 165 in fish suggests a potential for bioconcentration of flufenacet in aquatic organisms.

Metabolites

Soil
„The major transformation product detected was FOE sulfonic acid at 14–23 % of the applied ^{14}C […]. FOE oxalate was formed as a major transient transformation product at 10–16 % of the applied between 14 and 56 days. Other minor transformation products were FOE thioglycolate sulfoxide, FOE methyl sulfoxide, FOE methyl sulfone, and thiadone. Aerobic biotransformation is the principal route of transformation of flufenacet in aerobic soil.“ (PMRA, 2003)

Aquatic
„The minor transformation products identified were FOE alcohol and FOE sulfonic acid. FOE 5043 was persistent in aerobic water with a first-order half-life of 458 days. […] The minor transformation products identified were FOE amine acetate, thiadone, and thiadone acetate“ (PMRA, 2003)

According to BVL, 2009b the transformation product FOE sulfonic acid with max 26.3 % after 100 days is less toxic in comparison to the parent substance flufenacet.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (µg.L^{-1})	56 000 (pH 7, pH 4) 53 000 (pH 9)	Krohn, 1992 Krohn, 1994
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	6.0 x 10^{-2} at 20°C	HSDB, 2007
	9 x 10^{-5} at 20°C 2 x 10^{-4} at 25°C	Krohn, 1994
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	58.3632 x 10^{-5} at 25°C	HSDB, 2007
	9 x 10^{-4}	Krohn, 1994
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	202 L.kg^{-1} (mean)	EC, 2003
	200 L.kg^{-1}	BVL, 2009a
	113–144 L.kg^{-1}	PMRA, 2003
Suspended matter – water partition coefficient ($_{Ksusp-water}$)	No data	
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	3.2	Krohn, 1992 EC, 2003
BCF	165 (whole fish)	PMRA, 2003
	71.4 (fish)	EC, 2003
	60	HSDB, 2007
	Geometric mean : 89	

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	Stable to hydrolysis at pH 5-9 within 30 d	Zeng and Wood, 1992
Photolysis	DT_{50} (air) = 5 h, calculated	Hellpointer, 1995
	DT_{50} (water) > 30 d at pH 5, 25°C	Kasper and Shadrick, 1995
Biodegradation	DT_{50} (water) = 46.2 – 61.7 d DT_{50} (water) = 8.1 – 61.7 d DT_{50} (water/sediment, field) = 81 d DT_{50} (water/sediment, field) = 19 - 85 d DT_{50} (soil) = 15 – 218 d (lab) DT_{50} (soil) = 21 – 64 d (lab) DT_{50} (soil) = 13 – 76 d (field) DT_{50} (soil) = 23 – 39 d DT_{50} (silt loam) = 68 d (field) DT_{50} (loam soil) = 15 d (field) DT_{50} (soil) = 10.1 - 31 d	BVL, 2009b BVL, 2011 University of Hertfordshire, 2013 BVL, 2011 BVL, 2009a BVL, 2011 BVL, 2009a PMRA, 2003 PMRA, 2003 PMRA, 2003 Gupta and Gajbhiye, 2002

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from available assessment reports and peer reviewed datasets and the ICS (internal) database of the German Federal Environment Agency (UBA). Detailed evaluation of flufenacet was performed under EU Directive 91/414/EEC, according to it an evaluation report was prepared and published by the European Food Safety Authority (EFSA, 2012). Flufenacet was also evaluated by the European Commission (2003) and by the US Environmental Protection Agency (1998). These assessments and the associated data had already undergone thorough peer review and considered as valid.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short-term and long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). As expected from a substance with herbicide mode of action, algae and aquatic plants were the most sensitive organism groups.

No data covering additional taxonomic groups were available.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata** / no data on duration E_rC_{50} : 1.59 E_bC_{50} : 1.42	ICS, 2013
		*Pseudokirchneriella subcapitata** / 72 h E_bC_{50} : 2.04	EC, 2003
		Pseudokirchneriella subcapitata / no data on duration E_rC_{50} : 2.9	PMRA, 2003
		*Pseudokirchneriella subcapitata** / 5 d / population abundance EC_{50} : 2.9	Bayer, 1995
		*Pseudokirchneriella subcapitata** / 5 d E_rC_{50} : 4.45	ICS, 2013
		Lemna gibba / 14 d EC_{50} : 2.45	PMRA, 2003
		Navicula pelliculosa / 5 d E_bC_{50} : 1470	ICS, 2013
		Navicula pelliculosa / 5 d E_bC_{50} : 1470	ICS, 2013

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		Navicula pelliculosa / 5 d E_rC_{50} : 1860	ICS, 2013
		Navicula pelliculosa / 5 d EC_{50} : 2070	ICS, 2013
		Navicula pelliculosa / 5 d E_rC_{50} : 8520	ICS, 2013
		Anabaena flos-aquae / 5 d EC_{50} : 32 500	ICS, 2013
		Anabaena flos-aquae / 5 d EC_{50} : 34 000	HSDB, 2007
		Navicula pelliculosa / 5 d EC_{50} : 38 000	HSDB, 2007
	Marine	*Skeletonema costatum* / growth rate (marine diatom) EC_{50} : 5.59	PMRA, 2003
Invertebrates (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : 30 900	EC, 2003
		Hyalella azteca / 4 d LC_{50} : 2450	ICS, 2013
		Hyalella azteca / 96 h LC_{50} : 2800	PMRA, 2003
	Marine	*Crassostrea virginica* / 96 h / flow through / immobilization EC_{50} : 12 600	HSDB, 2007
		Americamysis bahia / 96 h LC_{50} : 1780	University of Hertfordshire. (2013)
		Americamysis bahia / 96 h / flow through LC_{50} : 2720	HSDB, 2007
		Mysidopsis bahia / 3 d LC_{50} : 2830	ICS, 2013
		Americamysis bahia / 72 h /	PMRA, 2003

ACUTE EFFECTS			Master reference
		flow through LC_{50} : 3370	
	Sediment	No data	-
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Lepomis macrochirus* / 96 h LC_{50}: 2130	EC, 2003
		Lepomis macrochirus / 96 h LC_{50}: 2257.4	HSDB, 2007
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50}: 3500	PMRA, 2003
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50}: 5840	HSDB, 2007
	Marine	*Cyprinodon variegatus* / 96 h LC_{50}: 3310	ICS, 2013
		Cyprinodon variegatus / 96 h LC_{50}: 3376.1	HSDB, 2007
	Sediment	No data	

* formerly *Selenastrum capricornutum*

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Lemna gibba* / 14 d / number of fronds NOEC : 0.44	PMRA, 2003
		Lemna gibba / 7 d / number of fronds NOEC : 0.6	ICS, 2013
		*Pseudokirchneriella subcapitata** / 72 h E_bC_{10} : 0.8	ICS, 2013
		*Pseudokirchneriella subcapitata** / 72 h E_rC_{10} : 1.0	ICS, 2013
		*Pseudokirchneriella subcapitata** / growth NOEC : 2.08	PMRA, 2003
		*Pseudokirchneriella subcapitata** / 5 d NOEC : 2.5	ICS, 2013
		Navicula pelliculosa / growth NOEC : 1120	PMRA, 2003
		Navicula pelliculosa / 5 d E_rC_{50} : 1860	ICS, 2013
		Anabaena flos-aquae / 5 d E_bC_{50} : 3100	ICS, 2013
		Anabaena flos-aquae / 5 d NOEC : 3770	PMRA, 2003
	Marine	*Skeletonema costatum* / growth rate (marine diatom) NOEC : 3.57	PMRA, 2003
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d / reproduction NOEC : 3260	EC, 2003
		Daphnia magna / reproduction NOEC : 6330	PMRA, 2003
		Hyalella azteca / 4 d NOEC : 830	ICS, 2013
	Marine	*Mysidopsis bahia* / 28 d / reproduction NOEC : 11.8	ICS, 2013

CHRONIC EFFECTS			Master reference
	Sediment	No data	-
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Fathead minnow* / 140 d / full life cycle study NOAEC: 74.91	HSDB, 2007
		Pimephales promelas NOEC: 138	ICS, 2013
		Oncorhynchus mykiss / 66 d / early life-cycle study NOEC: 179	PMRA, 2003
		Oncorhynchus mykiss / 97 d NOEC: 200	EC, 2003
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups (µg.L^{-1})	**Marine**	No data	

* formerly *Selenastrum capricornutum*

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Algae and aquatic plants revealed to be the most sensitive groups of organisms in acute tests with flufenacet. Considering acute data, the lowest assessment relevant short-term result is the 72-h E_rC_{50} of 1.59 µg.L^{-1} for the alga *Pseudokirchneriella subcapitata,* closely followed by vascular plants represented by *Lemna gibba* with an EC_{50} of 2.45 µg.L^{-1} determined in a 14 day study.
The E_rC_{50} of 1.59 µg.L^{-1} for *Pseudokirchneriella subcapitata* was used for the MAC-QS$_{freshwater}$ derivation. The assessment factor 10 was applied as the specific mode of toxic action is known and representative species for most sensitive taxonomic group are included in the data set.
The quality standard derivation results into a MAC-QS $_{freshwater, eco}$ value of 0.16 µg.L^{-1} rounded to 0.2 µg.L^{-1}.

Marine environment

Short-term studies from additional specific saltwater taxonomic group were not available, thus the assessment factor 100 was applied for MAC-QS $_{saltwater, eco}$ derivation, resulting in a quality standard of 0.02 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

The lowest long-term result is the 14-d NOEC of 0.44 µg.L^{-1}, which was reported for the aquatic plant *Lemna gibba*. This value was used for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. An assessment factor of 10 was applied for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation following the Guidance Document No. 27 (EC 2011). The AA-$QS_{freshwater, eco}$ resulted in 0.044 µg.L^{-1} (rounded value 0.04 µg.L^{-1}).

Further data (NOEC nominal 12 µg.L-1 a.s.) for *Lemna gibba* is available from a microcosm study (Foekema and Jak, 1999). However, this result was not considered for this assessment, as the dissipation of flufenacet DT_{50} = 18.8 d was reported accompanied with high variability between the replicates.

Marine environment

An assessment factor of 100 was applied to the *Lemna* 14-d NOEC of 0.44 µg.L^{-1} to derive the AA-$QS_{saltwater, eco}$ since long-term results from species representing three trophic levels are available. The AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.004 µg.L^{-1} was derived following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011).

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment for effects on sediment are met. Though a K_{oc} value of 202 L.kg^{-1} (mean) was reported for flufenacet, thus below 500 – 1000 L.kg^{-1}, assuming a low adsorption potential . However, the log K_{ow} of 3.2 is higher than the threshold value log K_{ow} of 3 (EC, 2011), triggering an assessment for sediment effects.

Following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an assessment for sediment effects was performed. As no data for sediment dwelling organisms were available Equilibrium Partitioning (EqP) was used to estimate the $QS_{sediment}$ based on the $QS_{fw, eco}$ of 0.044 µg.L^{-1} and the K_{oc} of 202 (mean). The quality standards AA-$QS_{sediment, fw\ EqP}$ of 0.2 µg.kg^{-1} (ww) and 0.52 µg.kg^{-1} (dw) were derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011).
For marine waters the AA-$QS_{sediment, sw}$ was determined to be 0.02 µg.kg^{-1} (ww) and 0.052 µg.kg^{-1} (dw).

Tentative QS_{water}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Pseudokirchneriella subcapitata*	10	0.2 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$	E_rC_{50} : 1.59 µg.L^{-1}	100	0.02 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 14 d / number of fronds	10	0.04 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 0.44 µg.L^{-1}	100	0.004 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw.}$	AA-$QS_{\mathbf{fw, eco}}$ 0.044 µg.L^{-1}	EqP	0.2 µg.kg^{-1}_{ww} 0.5 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, sw}$	AA-$QS_{\mathbf{sw, eco}}$ 0.0044 µg.L^{-1}	EqP	0.02 µg.kg^{-1}_{ww} 0.05 µg.kg^{-1}_{dw}

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral LD_{50} : 589 000 µg.kg^{-1}	BVL, 2009a
	Rat / Oral / NOAEL : 25 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	BVL, 2009a
Avian oral toxicity	*Colinus virginianus* / Oral / mortality LD_{50} : 1 608 000 µg.kg^{-1}	HSDB, 2007

No bioaccumulation of flufenacet in the food web is expected. Though BCF values of 60, 71.4 and 165 were reported, the geometric mean of 89 and the BCF 71.4 specified in the assessment report by EC (2003) are below the trigger (BCF>100) requiring an assessment of secondary poisoning. No assessment was performed and no $QS_{biota,\ sec\ pois}$ was derived.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	-	-	Not required

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	-	-
CMR	-	-

Flufenacet is classified as „Harmful if swallowed“(H302) and „May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure“(H373) in a context relevant for assessments on human health.

An assessment with respect to the protection of human health via consumption of fishery products was performed according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), using defaults for human body weight (70 kg) and for the consumption of fishery products (0.115 kg·d^{-1}). The tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$ derivation was based on the ADI of 5 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} (EFSA, 2012) resulting in the $QS_{biota,\ hh\ food}$ of 304 µg.kg^{-1}, which corresponds to 1.84 µg.L^{-1}applying a BCF of 165 (as a worst case) and a BMF of 1.

A standard for drinking water (LW_{TW} of 18 µg.L^{-1}) was derived by the Federal Institute for Risk Assessment, BfR, Germany, 2013).

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$
Human health	ADI: 5 $\mu g.kg^{-1}_{bw}$	-	304 $\mu g \cdot kg^{-1}$ 1.84 $\mu g \cdot L^{-1}$

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	0.1 $\mu g.L^{-1}$ (preferred regulatory standard)	EU, 1998
	18 $\mu g.L^{-1}$ (LW_{TW} (BfR))	BfR, 2013
	136 $\mu g.L^{-1}$ (136 ppb)	EPA, 1998
ADI	5 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	EFSA, 2012

8.7 Mode of action

“Flufenacet is a chloroacetamide that exhibits a strong effect on meristematic tissue, interferes with membrane function, and alters the permeability characteristics of cell membranes. Most susceptible species fail to emerge.” (PMRA, 2003)

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Bayer (1995). Bayer Co., Agricultural Division, Republic of Germany. Selenastrum capricornutum. Tier II Aquatic Plant Growth-multi-dose(FIFRA 158.540). As cited in OPP Pesticide Ecotoxicity Database, US EPA. EPA Identification 43834402. Available at: http://www.ipmcenters.org/Ecotox/Details.cfm?RecordID=12876 (last access May 2014).

BfR (2013). Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte. Aktualisierte Information Nr. 030/2013 des BfR vom 3. Dezember 2013.

BVL (2009a). Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) Bacara Forte, 006369-00/00.

BVL (2009b). Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) Terano flüssig, 005865-00/00.

BVL (2011). Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) Bayer Garten Saison Unkrautfrei, 006259-00/00.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

EC (2003). European Commission. Review report for the active substance flufenacet.

EC (2008). European Commission. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006.

EC (2011). European Commission. Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.11: PBT Assessment. ECHA-12-G-24-EN.

EFSA (2012). European Food Safety Authority. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for flufenacet according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal 2012, 10 (4), 2689.

EU Pesticides database; available at: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=activesubstance.selection.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

Foekema, E.M. and Jak, R.G. (1999). The fate and biological effects of flufenacet WG 60 in aquatic indoor Microcosms. TNO; Appeldoorn, NL. Bayer AG. TNO-MEP-R 99/423. Not published

Gupta, S. and Gajbhiye, V. T. (2002). Effect of concentration, moisture and soil type on the dissipation of flufenacet from soil. Chemosphere 47 (9), 901–906.

Hellpointer (1995). As cited by BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittel-sicherheit) (2009a). PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) Bacara Forte (006369-00/00).

HSDB (2007). Hazardous Substances Database. TOXNET Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine: http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search. Flufenacet CASRN: 142459-58-3. Last Review Date: Reviewed by SRP on 1/17/2013.

ICS (2013). Informationssystem Chemikaliensicherheit. Internal database of the Umweltbundesamt (Federal Environment Agency), Berlin, Germany.

Kasper and Shadrick (1995). As cited by BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) (2009a). PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) Bacara Forte (006369-00/00).

Krohn (1992). As cited by BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) (2009a). PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) Bacara Forte (006369-00/00).

Krohn (1994). As cited by BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) (2009a). PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) Bacara Forte (006369-00/00).

Nendza, M. (2010). Stoffdatenblatt: Flufenacet CAS 142459-58-3. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA). LAWA-Expertenkreis "Stoffe".

PMRA (2003). Pest Management Regulatory Agency. Health Canada, Regulator Decision Document RDD2003-01.

RIVM (2013). Normen afkomstig van de Helpdesk Water. Available at website Risico's van Stoffen: http://www.rivm.nl/rvs/Normen/Eindresultaat?groep=normen&waarde=flufenacet&lijst=milieukwaliteit&veld=substancename_tagged.

RIVM (2014). Voor de stoffen in deze tabel kunnen ook andere normen beschikbaar zijn, zie de website Risico's van Stoffen (http://www.rivm.nl/rvs/).

University of Hertfordshire (2013). The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, 2006-2013. Record last updated: Monday, 09 September 2013. Available at: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/331.htm

US EPA (1998). US Environmental Protection Agency. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7501C). Pesticide fact sheet. Flufenacet. Conditional Registration.

Weyers, A. (2012). Statement on the usability of the Microcosm Study report “The fate and biological effects of Flufenacet WG 60 in aquatic indoor microcosms” for EQS derivation. Bayer CropScience AG, R&D, CPD, Environmental Safety – Ecotoxicology.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

Zeng and Wood (1992). Cited by BVL (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit) (2009). PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) Bacara Forte (006369-00/00).

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

FLURTAMONE

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk, Karsten Schlich
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

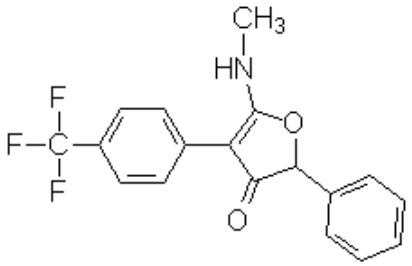
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard 12
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of Uses and Quantities 12
5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 Environmental distribution 14
6.2 Abiotic and Biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 16
7.2 Measured concentrations 16
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 17
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 17
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 19
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 19
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 20
8.5 Secondary poisoning 20
8.6 Human Health 21
8.7 Mode of action 21
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 22
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 22
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 23

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable daily intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BAF	Bioaccumulation factor
BCF	Bioconcentration Factor
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAWA	German Working Group on water issues of the Federal States and the Federal Government represented by the Federal Environment Ministry
LCx	Concentration at which x% mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: the lowest tested concentration for which the observed effect is significantly different to the controls
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: The highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for Water Framework Directive)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Flurtamon**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	(RS)-5-Methylamino-2-phenyl-4-(α,α,α-trifluor-m-tolyl)furan-3(2H)-on
IUPAC Name	5-[methylamino]-2-phenyl-4-[3-(trifluormethyl)phenyl]furan-3-on
Chemikalienklasse	Furanon (Herbizid)
CAS Nummer	96525-23-4
EU Nummer	-
Summenformel	$C_{18}H_{14}F_3NO_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	330,3

Flurtamon ist ein Herbizid aus der Gruppe der Furanone. Es wird zur Kontrolle von breitblättrigen Unkräutern und einigen Ungräsern in Winterweizen, Wintergerste, Winterroggen und Triticale (EC, 2003)

Verhalten in der Umwelt

Flurtamon hat eine geringe Wasserlöslichkeit (0,011 g.L^{-1} bei 20°C) und ist hydrolytisch stabil. In einem Wasser-Sediment-System wurde eine Halbwertszeit (DT_{50}) von 22 - 24 Tagen für die Wasserphase und 50 - > 100 Tage für das gesamte System bestimmt. Flurtamon hat unter Lichteinwirkung eine Halbwertszeit (DT_{50}) von 13 bis 17 Stunden. Die log K_{ow}-Werte liegen zwischen 2,8 und 3,2 und deuten auf ein Bioakkumulationspotential hin. BCF-Werte, die in Fischstudien bestimmt wurden, lagen jedoch unterhalb von 100. Eine signifikante Bioakkumulation von Flurtamon im Nahrungsnetz ist demnach nicht zu erwarten.

Der log K_{ow} von 3,2 deutet ebenso auf ein Adsorptionspotential von Flurtamon an Sedimente oder Böden an. Gemessene K_{oc}-Werte liegen im Bereich zwischen 88 und 543 L.kg^{-1}, wodurch auf ein geringes bis mäßiges Adsorptionspotential zu schließen ist.

Für den Bereich Boden gibt es Hinweise, dass Flurtamon das Potential besitzt, aufgrund der K_{oc} in das Grundwasser ausgespült zu werden. Derzeit gibt es jedoch keine Studien und Modellierungen, die diese Annahmen unterstützen (PSD, 2000). Stattdessen zeigt eine Lysimeter-Studie, dass Flurtamon nicht in das Grundwasser gelangt. Bei einer Konzentration von 325 g.ha^{-1} waren nur <0,01 µg.L^{-1} im Grundwasser zu detektieren.

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Süßwasser-Umweltqualitätsnormen bestimmt.
Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 der WFD (2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,23 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 14 d E_BC_{50} : 9,9 µg.L^{-1}	10	1,0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,10 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 14 d NOEC : 2,3 µg.L^{-1}	10	0,23 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,023 µg.L^{-1}
$QS_{sediment}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

MAC-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen-/Oberflächengewässer

Von Flurtamon lagen Kurzzeit-Toxizitätsstudien für mindestens drei Arten (Algen, Makrophyten, Invertebraten, Fische) aus drei trophischen Ebenen vor. Auf Wasserpflanzen war die Wirkung von Flurtamon am stärksten. Die EC_{50} aus einer Studie mit der schwimmenden Makrophyte *Lemna gibba* lag bei 9,9 µg.L^{-1}. Diese Effektkonzentration wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet.
Gemäß der TGD für UQN (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 10 gewählt, da die spezifische Wirkweise des Herbizids Flurtamon bekannt ist und da repräsentative Arten für die empfindlichste taxonomische Gruppe im Datensatz enthalten sind.
Die MAC-$QS_{freshwater, eco}$ liegt bei 0,99 µg.L^{-1}, gerundet 1,0 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ lagen keine Kurzzeit-Toxizitätsstudien zur akuten Wirkung von Flurtamon auf Meeresorganismen vor. Gemäß dem Leitfaden zur UQN Ableitung (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 100 gewählt, der 10x höher als der verwendete Bewertungsfaktor für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ war. Der Bewertungsfaktor von 100 wurde auf die niedrigste Effektkonzentration (EC_{50}: 9,9 µg.L^{-1}) aus der Studie mit *Lemna gibba* angewendet.
Hieraus ergibt sich eine MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,099 µg.L^{-1}, gerundet 0,10 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen-/Oberflächengewässer

Daten aus Langzeit-Toxizitätsstudien mit Flurtamon sind für Algen, Invertebraten und verschiedene Fischarten verfügbar. Die Kieselalge *Navicula pelliculosa* (NOE_rC: 2.5 $\mu g.L^{-1}$) und die Wasserpflanze *Lemna gibba* (NOE_rC: 2.3 $\mu g.L^{-1}$) stellten dabei die sensitivsten Testorganismen dar. Der niedrigste NOEC-Wert wurde für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet. Aufgrund der Datenlage und da der spezifische Wirkmechanismus bekannt ist, wird ein Bewertungsfaktor von 10 angewendet (EC, 2011).
Hieraus ergibt sich eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,23 $\mu g.L^{-1}$.

Meeresumwelt

Der Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ lagen keine Langzeit-Toxizitätsstudien mit Meeresorganismen vor. Gemäß der TGD für UQN (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor, der 10x höher als der verwendete Bewertungsfaktor für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ war, gewählt. Der Bewertungsfaktor lag bei 100 und wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 2,3 $\mu g.L^{-1}$ aus einer chronischen Studie mit Süßwasserorganismen angewendet.
Hieraus ergibt sich eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,023 $\mu g.L^{-1}$.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Flurtamone hat nur ein geringes Potential, an Schwebstoffe und/oder Sediment zu adsorbieren und hat nur ein geringes Akkumulationspotential. Aufgrund seiner geringen Persistenz und des geringen Bioakkumulationspotentials ergibt sich ein nur geringes Risiko für benthische Organismen. Es wurde keine Bewertung für Sedimentorganismen durchgeführt und kein $QS_{sediment}$ abgeleitet.

Ableitung der Biota Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

In Anbetracht des niedrigen Bioakkumulationspotentials mit einem BCF-Wert von 27,7 und der geringen Toxizität auf Säugetiere wurde keine Bewertung für Biota durchgeführt. Es wurde keine $QS_{biota, sec\ pois}$ abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Flurtamon erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2).
Es wurde keine $QS_{biota, hh\ food}$ abgeleitet.

Für Flurtamon wird der generell für Pestizide geltende Trinkwasser-Standard der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft (EG Richtlinie 98/83/EG (EU, 1998)) mit 0,1 $\mu g.L^{-1}$ verwendet.

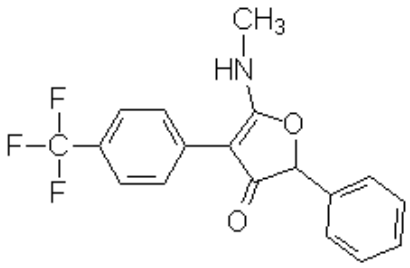
Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Annex III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Annex I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Annex I
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt das T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 46 d – 65 d (Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser) = 22 – 24 d (Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 59 - > 100 d (Schwellenwert Sediment > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 27 - 28 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (SVHC) (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Nein

Exisitierende Qualitätsstandards für Flurtamone

AA-EQS$_{freshwater, eco}$ **AA-EQS$_{saltwater, eco}$**	0,10 µg.L^{-1} 0,01 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
MAC-EQS$_{freshwater, eco}$ **MAC-EQS$_{saltwater, eco}$**	1,0 µg.L^{-1} 0,10 µg.L^{-1}	Nendza, 2010
QS$_{biota, human}$	1800 µg.kg^{-1}	Nendza, 2010
Drinking water limit, EU Directive	0,10 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EU, 1998
AID	30 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EC, 2003
AOEL	20 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} AOEL systemic	EC, 2003

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Flurtamone**
Chemical name (IUPAC)	(RS)-5-methylamino-2-phenyl-4-(a,a,a-trifluoro-mtolyl) furan-3 (2H)-one
CAS name	5-[methylamino]-2-phenyl-4-[3-(trifluoromethyl)phenyl]-3(2H)-furanone
Chemical class	substituted furanone herbicide
CAS number	96525-23-4
EC number	-
Molecular formula	$C_{18}H_{14}F_3NO_2$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	330.3

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

The evaluation of flurtamone was performed under EC Directive 91/414/EEC (Rapporteur Member State: France). A “Review report for the active substance flurtamone” was finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 4 July 2003 in view of the inclusion of flurtamone in Annex I of Directive 91/414/EEC.
The majority of the presented data was extracted from the “Review report for the active substance flurtamone“ of the European Commission (EC, 2003) and the „Evaluation on Flurtamone“ prepared by the UK Department for Environmental, Food and Rural Affairs (PSD, 2000a).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not included
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils the T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)): <u>Persistence</u> DT_{50} (soil) = 46 d – 65 d (P threshold > 120 days) DT_{50} (water) = 22 – 24 d (P threshold > 40 days) DT_{50} (water/sediment) = 59 - > 100 d (P threshold > 120 days) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 27 - 28 (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1A or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2) Toxicity criteria is met as follows: Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 10 µg.L^{-1} for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	No

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ for freshwater is selected as the “critical QS” for derivation of an Environmental Quality Standard.

An assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of flurtamone was undertaken. Acute and long-term toxicity results were available from species across at least three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Aquatic plants were determined to be the most sensitive organism group.

The low potential to sorb to suspended matter and/or sediment as well as the low persistence and bioaccumulation potential indicate a low risk for benthic and sediment-dwelling organisms. Thus, no assessment for sediment was performed and QS for sediment was not derived.

Biota assessment has not been performed since no risks are expected through biomagnification or bioaccumulation.

An assessment for human health via consumption of fishery products was not performed as the substance is not classified as CMR or very toxic to humans.

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an ‘overall’ EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.23**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.023**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**1.0**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.1**	

4.2 Specific Quality Standard

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.23	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.023	
Benthic community (freshwater)		Not required	See section 8.4
Benthic community (saltwater)		Not required	
Predators (secondary poisoning)		Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products		Not required	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.10	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of Uses and Quantities

Flurtamone is a herbicide used to control broad-leaved weeds and some grasses in winter wheat, winter barley, winter rye and triticale (EC, 2003).

5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (E.C., 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Flurtamone is of low water solubility (0.011 $g.L^{-1}$ at 20°C) and hydrolytically stable in water. In water-sediment systems a half-life (DT_{50}) of 22 - 24 days for the water phase and 50 - >100 days for the whole system was determined. Flurtamone was shown to be degraded by photolysis with a DT_{50} of 13 or 17 hours.
The Log K_{ow} values between 2.8 and 3.2 indicate a low potential for bioaccumulation, however the BCF values determined in fish were below 100 and therefore no significant bioaccumulation of Flurtamone in the food web is expected. Flurtamone may have the potential to adsorb to sediment or soil due to its Log K_{ow} values. However, the measured K_{oc} values ranging between 88 and 543 $L.kg^{-1}$ indicate low to moderate adsorption potential.
If released to soil, there is some evidence that Flurtamone may have the potential to leach to the groundwater based on the K_{oc}. However, these assumptions are not supported by other studies and modelling (PSD, 2000). In a lysimeter study with an application concentration of 325 $g.ha^{-1}$ a concentration of Flurtamone in groundwater of less than 0.01 $\mu g.L^{-1}$ was found.

Volatilisation of Flurtamone from moist soil surfaces and water is not expected due to the low vapour pressure and Henry's Law constant. If released into the troposphere Flurtamone will be degraded with a half-life of 2 hours.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	pH 5 and 20°C: 0.0107 pH 9 and 20°C: 0.0105	EC, 2003
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	$4.5\ 10^{-7}$ (20°C) $1.8\ 10^{-6}$ (30°C)	EC, 2003
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	1.3×10^{-5} (calculated)	EC, 2003
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	K_{oc} 88 – 543 $L.Kg^{-1}$ (mean = 329 $L.Kg^{-1}$) Metabolites: 3-trifluoromethylbenzoic acid (TFMBA) : K_{oc} = 15-52 (mean = 32.5) Trifluoro-acetic acid (TFAA) : K_{oc} = 3.2-27.5 (mean = 22.9) for soils with low pH	EC, 2003
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	No data	-

Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	2.8 at 40 °C 3.2 at 21 °C	EC, 2003
BCF (calculated)	61.9	US EPA, 2009
	BAF 137	US EPA, 2009
BCF (measured)	27 - 28 (whole fish, *Lepomis macrochirus*) 17 (edible tissue), 43 (non-edible tissue), 81 % elimination after 14 d depuration period.	EC, 2003, PSD, 2000b
	27.5	PPDB, 2012
BMF (calculated)	No data	-

6.2 Abiotic and Biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	Stable pH 5: DT_{50} 11.6 y pH 7: DT_{50} 36.5 y pH 9: DT_{50} 10.5 y	EC, 2003
Photolysis	DT_{50} in water: 13.1 - 16.8 h	EC, 2003
	Artificial sunlight : 23 h; pH = 5, 25 °C Flurtamone (final conc.) 28.3 % RPA 203597: 33.5 %	EC, 2003
	Photochemical oxidative degradation in air: DT_{50} : 2 h	EC, 2003
Biodegradation	No data for “ready biodegradation”	EC, 2003
	Water/sediment (w/s) study DT_{50} (water) = 22 - 24 d DT_{50} (whole system) = 59 - >100 d DT_{90} (water) = 74 - 79 d DT_{90} (whole system) = >100 d Metabolites: less than 10 %:	EC, 2003
	Degradation in soil: Major metabolites : 3-trifluoromethylbenzoic acid (TFMBA 8.3-10.8%) and trifluoro-acetic acid (TFAA 9.8%) TFAA : 9.8 % Flurtamone DT_{50} (lab) = 48 - 211 d TFMBA DT_{50} (lab) = 11.2 – 16.7 d TFAA DT_{50} (lab) = 2 years Normalised DT_{50} for FOCUS simulation: Flurtamone DT_{50} (lab) = 42.8 – 47.6 d (mean 45.2) TFMBA DT_{50} (lab) = 7.3 – 10.5 d (mean 8.9) TFAA DT_{50} (lab) = 2 years	EC, 2003
	Flurtamone DT_{90} (lab) = 170 - >300 d	EC, 2003
	DT_{50} from soil dissipation studies: 46 – 65 d DT_{90} from soil dissipation studies: 152 – 216 d	EC, 2003

		Master reference
	Mineralisation in soil after 100 days : 24 – 40 % (366 d)	EC, 2003
	Lysimeter/Field leaching studies with 325 g.ha^{-1}: 0.4 - 3.7 µg.L^{-1} TFAA (Trifluoro acetic acid) 0.03 - 0.11 µg.L^{-1} TFMBA (3-Trifluoromethylbenzoic acid) < 0.01 µg.L^{-1} Flurtamone	EC, 2003

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Saltwaters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Saltwaters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from “Review report for the active substance flurtamone“ of the European Commission (EC, 2003) and the „Evaluation on Flurtamone“ prepared by the UK Department for Environmental, Food and Rural Affairs (PSD, 2000).

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h EC_{50} : 20	EC, 2003
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h E_BC_{50} : 22	PSD, 2000c
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h E_rC_{50} : 38	ICS, 2013
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h E_BC_{50} : 20	PSD, 2000c
		Lemna gibba / 14 d E_BC_{50}: 9.9	EC, 2003
	Marine	No data	-
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h / Immobility EC_{50} : 13 000	EC, 2003, PSD, 2000d
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h / Mortality LC_{50} : 7000	EC, 2003, PSD, 2000e
		Lepomis macrochirus / 96 h LC_{50} : 11 000	PSD, 2000f
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		No data	

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Navicula pelliculosa* / 72 h NOE_bC : 1.3 NOE_rC : 2.5	ICS, 2013
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h NOE_BC : 12	PSD, 2000c
		Lemna gibba / 14 d / Frond density NOEC: 2.3	ICS, 2013
	Marine	No data	-
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 71	EC, 2003 PSD, 2000g
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 28 d / Juvenile growth NOEC : 630	EC, 2003 PSD, 2000h
	Marine	No data	-
	Sediment	*Chironomus riparius* / 22 d NOEC : 100	EC, 2003
Other taxonomic groups		No data	

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

Data from short-term tests of at least three species representing three trophic levels are available (algae, macrophyte, invertebrates, fish) with the aquatic plants being the most sensitive taxa.
The lowest short-term result is the EC_{50} of 9.9 µg.L^{-1} for the floating macrophyte *Lemna gibba*. This data was used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation, using the assessment factor approach. An assessment factor of 10 can be applied due to the known specific mode of action of the herbicide flurtamone and since representative species for the most sensitive taxonomic group are included in the data set (EC, 2011).
Following MAC-$QS_{freshwater, eco}$ was derived using an assessment factor of 10: 0.99 µg.L^{-1}, rounded to 1.0 µg.L^{-1}.

Marine environment

Since no results on marine organisms were available an assessment factor of 100, which was 10x higher than the used assessment factor for the derivation of the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ is applied in accordance to the TGD for EQS derivation (EC, 2011). The assessment factor of 100 was applied on the lowest short-term result (*Lemna gibba*: EC_{50} = 9.9 µg.L^{-1}) of the MAC-$QS_{saltwater, eco}$ derivation. A MAC-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.099 µg.$L^{-1}$was derived, rounded to 0.10 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

Long-term data are available for algae, crustacean and fish species representing three trophic levels. The lowest long-term test result was assessed for the diatom algal species *Navicula pelliculosa (*NOE_BC 1.3 µg.L^{-1}, NOE_rC 2.5 µg.L^{-1}) and the aquatic plant *Lemna gibba* (NOEC 2.3 µg.L^{-1}). Since growth rate effect data are used for the assessment of algal toxicity, the NOEC of 2.3 µg.L^{-1} for *Lemna gibba* is the lowest NOEC value. This NOEC value was used for the AA-QS derivation.
An assessment factor of 10 was applied, resulting in an AA-$QS_{freshwater, eco}$ value of 0.23 µg.L^{-1}.

Marine environment

No long-term results for saltwater taxonomic groups were available, thus an assessment factor 10-times higher than the factor used for deriving the freshwater AA-QS (100) was applied in accordance with the TGD for EQS derivation (EC, 2011).
An AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.023 µg.L^{-1} was determined.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

Substances with an organic carbon adsorption coefficient (K_{oc}) of <500–1000 $L \cdot kg^{-1}$ are not likely to be sorbed to sediment, according to the TGD (EC. 2011). Since the K_{oc} values of Flurtamone (mean K_{oc}: 329 $L \cdot kg^{-1}$) is below the trigger of 1000, the derivation of quality standards for sediment for the protection of benthic organisms is not required according to the TGD (EC, 2011).

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 14 d E_BC_{50} : 9.9 µg.L^{-1}	10	1.0 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0.10 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 14 d NOEC : 2.3 µg.L^{-1}	10	0.23 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0.023 µg.L^{-1}
$QS_{sediment}$	-	-	Not required

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral LC_{50} : > 5 000 000 µg.kg^{-1}_{bw}	EC, 2003
	Dog / Oral / 1 year NOAEL : 5000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	EC, 2003
Avian oral toxicity	*Colinus virginianus* / Oral / mortality (Bobwhite quail) LD_{50} : > 2 530 000 µg.kg^{-1}_{bw}	EC, 2003
	Colinus virginianus / Oral / 5 d dietary toxicity LD_{50} : > 6 000 000 µg.kg^{-1} food	EC, 2003
	Anas platyrhynchos / Oral / 5 d dietary toxicity, reproductive toxicity NOEC : 2 000 000 µg.kg^{-1} food	EC, 2003
	Colinus virginianus / Oral / dietary toxicity, reproductive toxicity NOEC : 80000 µg.kg^{-1} food	EC, 2003
	Anas platyrhynchos / Oral / dietary toxicity, reproductive toxicity NOEC : 200 000 µg.kg^{-1} food	EC, 2003

Flurtamone does not exhibit a potential to accumulate in the food web based on the low measured BCF value of 27.7 which is below the trigger BCF of 100. For the reason of low bioaccumulation potential in the food web the assessment for biota regarding the secondary poisoning of predators was not performed. A $QS_{biota, sec\ pois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	-	-	Not required

8.6 Human Health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	-	-
CMR	No carcinogenic potential, not classified as CMR	EC, 2003

Flurtamone has a low accumulation potential in the food web. The measure BCF values below 100 do not indicate a tendency for bioaccumulation. A $QS_{biota, hh\ food}$ was not derived.

Tentative $QS_{biota, hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota, hh}$**
Human health	Not required	-	-

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)		
Drinking water limit, EU Directive	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard for pesticides)	EU, 1998
ADI	30 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	EU, 2003
AOEL	20 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	EU, 2003

8.7 Mode of action

The herbicide flurtamone acts by inhibition of the carotenoid biosynthesis, inhibiting the formation of α- and β-carotene and the xanthophylls.

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

EC (2003). European Commission: Review report for the active substance flurtamone. Sanco/10162/2003-Final 3 July 2003. Available online.

EC (2008). European Commission. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

EPI (2009). The Estimation Programs Interface (EPI) SuiteTM. US Environmental Protection Agency's Office of Pollution Prevention and Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC).

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

ICS (2013). Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS). Database of Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency).Berlin, Germany. Cited in ETOX: Information System Ecotoxicology and Environmental Quality Targets. Last access November 2013 (http://webetox.uba.de/webETOX/index.do).

Nendza, M. (2010). Stoffdatenblatt: Flurtamone (96525-23-4). Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA). LAWA-Expertenkreis "Stoffe".

PPDB (2012). University of Hertfordshire. Pesticide Properties Database. Flurtamone (Ref: RPA 590515). Record last updated: Monday 06 August 2012. Available at: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/349.htm.

PSD (2000a). Evaluation on Flurtamone. December 2000. Department for Environmental, Food and Rural Affairs. Pesticides Safety Directorate, mallard House, Kings pool, 3 Peasholme Green, York YOI 7 PX Available online (June 2013): http://www.pesticides.gov.uk/OneStopCMS/Core/SearchResults.aspx?SearchQuery=flurtamone

PSD (2000b). DPDB ref 35615. Flurtamone – Bioconcentration, Metabolism and Elimination of 14C-Residues by Bluegill Sunfish (*Lepomis macrochirus*). Report n°: 92-6 4300. GLP study, unpublished.

PSD (2000c). DPDB ref 35621. Acute toxicity of Flurtamone to *Selenastrum capricornutum*. Report n°: 40305. GLP study, unpublished.

PSD (2000d). DPDB ref 35617. Acute toxicity of RE-40885 Technical to *Daphnia magna*. Report n°:88-20. GLP study, unpublished.

PSD (2000e). DPDB ref 35612. Acute toxicity of RE-40885 Technical to Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). Report n°: CEHC 88-22. GLP study, unpublished.

PSD (2000f). DPDB ref 35603. Acute toxicity of RE-40885 Technical to Bluegill Sunfish (*Lepomis macrochirus*). Report n°: CEHC 88-21. GLP study, unpublished.

PSD (2000g). DPDB ref 35619. Chronic Toxicity of of Flurtamone on *Daphnia magna* under Flow-Through Test conditions. Report n°:40306. GLP study, unpublished.

PSD (2000h). DPDB ref 35614. Fish, Juvenile Growth test – 28 Days, Assessment of the effects of flurtamone on the growth of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Report n°:282/429. GLP study, unpublished.

US EPA (2009). EPI Suite v4.0. http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedl.htm. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

IMIDACLOPRID

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

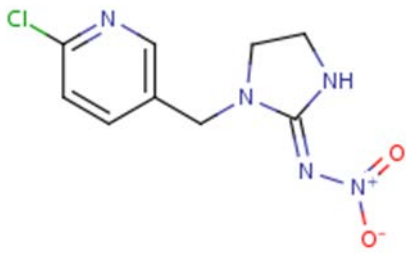
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 10
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 11
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 12
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 12
4.2 Specific Quality Standard (QS) 13
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 14
5.1 Summary of Uses and Quantities 14
5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions 14
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 14
6.1 Environmental distribution 15
6.2 Abiotic and Biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 16
7.2 Measured concentrations 16
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 17
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 17
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 22
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 24
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 27
8.5 Secondary poisoning 28
8.6 Human Health 29
8.7 Mode of action 30
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 30
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 30
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 31

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EFSA	European Food Safety Authority
EqP	Equilibrium Partitioning
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, secpois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms. Calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Imidacloprid**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Imidacloprid (ISO Name); (E)-1-(6-Chlor-3-pyridinylmethyl)- N-nitroimidazolidin-2-ylidenamin
CAS Name	1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimin
Chemikalienklasse	Neonicotinoid
CAS Nummer	138261-41-3
EC Nummer	-
Summenformel	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	255.66

Eine Risikobewertung für Imidacloprid, einem Insektizid aus der Gruppe der Neonicotinoide, wurde von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) unter der EU-Direktive 91/414/EEC durchgeführt und veröffentlicht (EFSA, 2006, 2008a, b). Qualitätsstandards für Imidacloprid wurden außerdem vom RIVM (Posthuma-Doodeman, 2008) und dem Schweizer Ökotoxzentrum (Junghans et al., 2011) abgeleitet. Diese Bewertungen und die zugehörigen Daten wurden bereits einem gründlichen Peer Review unterzogen und werden als valide betrachtet.

Verhalten in der Umwelt

Durch die Verwendung als Insektizid ist der höchste Eintrag von Imidacloprid in Böden zu erwarten. Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Boden unter Freilandbedingungen ergaben Halbwertszeiten (DT_{50}) von 135 Tagen (geometrischer Mittelwert) und damit einen langsamen Abbau der Substanz im Boden. Der organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient K_{oc} zwischen 109 und 411 L.kg^{-1} deutet auf eine gemäßigte Mobilität der Substanz im Boden hin. Die Verflüchtigung von feuchten Oberflächen wird als unwesentlich erachtet.

Die Wasserlöslichkeit von Imidacloprid beträgt 0.061 g.L^{-1}. Die Substanz ist schwer abbaubar. Es wurden Halbwertszeiten im Wasser (DT_{50}) von 628 Tagen und im Sediment–Wasser System zwischen 40 und 1333 Tagen berichtet. Bei Freisetzung im Wasser wird eine geringe Bindung an Sediment und Schwebstoffe erwartet.

Imidacloprid ist mit einer Halbwertzeit von über 1 Jahr hydrolytisch stabil. Eine Verflüchtigung von Imidacloprid ist wegen des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry's Law Konstante nicht zu erwarten
Der BCF Wert von 3.2 deutet auf keine Anreicherung der Substanz in der Nahrungskette hin.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 (WFD, 2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,0024 µg.L^{-1}) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen.
Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Cloeon dipterum* / 96 h EC_{50} : 1 µg.L^{-1}	10	0,1 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,01 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Caenis horaria* / 28 d / immobilisation EC_{10} : 0,024 µg.L^{-1}	10	0,0024 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,00024 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw EqP}$	AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0024 µg.L^{-1} K_{oc} (Mittelwert) 225	-	0,031 µg.kg^{-1} dw 0,012 µg.kg^{-1} ww
$QS_{sediment, sw EqP}$	AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0024 µg.L^{-1} K_{oc} (Mittelwert) 225	-	0,0031 µg.kg^{-1} dw 0,0012 µg.kg^{-1} ww
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	60 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1} (ADI)	-	3652 µg.kg^{-1} 1141 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

- Bewertungsfaktor (AF)-Methode
Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Das niedrigste akute Ergebnis, die EC_{50} von 1 µg.L^{-1}, wurde für Insekten (*Cloeon dipterum*) und Krebstiere (*Cypretta seuratti*) ermittelt. Für die Herleitung des MAC-QS wurde dieser Wert mit einem Bewertungsfaktor von 10 eingesetzt. Da der Datensatz für Kurzzeit-Toxizität vollständig, der spezifische Wirkmechanismus der Substanz bekannt und die empfindlichste Organismengruppe im Datensatz enthalten ist, wurde dieser Bewertungsfaktor als angemessen angesehen. Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0.1 µg.L^{-1}.

- Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode
Erwartungsgemäß stellen Insekten und Krebstiere für das Insektizid Imidacloprid die empfindlichsten Organismengruppen dar. Die Daten aus Kurzzeittests für Krebstiere und Insekten wurden für eine HC_5 Berechnung anhand der Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode verwendet. Alle akuten Daten, die für Süßwasser und Salzwasser Insekten und Krebstiere vorliegen, wurden für die Berechnung herangezogen, mit Ausnahme des hohen EC_{50} Daphnienwertes. Der Datensatz für die SSD-Methode enthält somit 20 Werte (LC_{50}/EC_{50}) aus akuten Studien. Die Berechnung mittels ETX 2.0 Software ergab einen medianen HC_5 von 0,80 µg.L^{-1}. Die Prüfungen nach dem Anderson-Liebling, Kolmogorov-Smirnov und Cramer von Mises Tests (P = 0.1) bestätigten die Normalverteilung der Daten.
Unter Verwendung des Bewertungsfaktors 5 wurde aus der medianen HC_5 von 0,80 µg.L^{-1} ein MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,16 µg.L^{-1} berechnet, der den mit der Bewertungsfaktor-Methode abgeleiteten Wert bestätigt.

Für die MAC-$QS_{freshwater, eco}$ wird der mit dem Bewertungsfaktor abgeleitete Wert von 0.1 µg.L^{-1} verwendet.

Meeresumwelt

Für die Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen wurden die Kurzzeit-Testergebnisse aus den Süßwasser Studien herangezogen (niedrigste EC_{50} 1 µg.L^{-1}), da keine Daten für zusätzliche marine taxonomische Gruppen vorlagen. Für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurde der Bewertungsfaktor 100 verwendet und ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,01 µg.L^{-1} abgeleitet.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

- Bewertungsfaktor (AF) Methode
Die niedrigste Langzeit-Testkonzentration ohne beobachtete schädliche Wirkung (NOEC) von 0,024 µg.L^{-1} wurde für Insekten (*Caenis horaria*) ermittelt, der für die AA-QS-Ableitung herangezogen wurde. Da Langzeitergebnisse (NOECs) für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) vorlagen, wurde unter Verwendung des Bewertungsfaktors 10 eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,0024 µg.L^{-1} abgeleitet.

- Betrachtung der Mesokosmos-Studien bei der Qualitätsnormen Herleitung
Ergebnisse aus Mesokosmos-Studien wurden von der EFSA (2008b) bewertet und veröffentlicht (EFSA 2006, 2008 a,b). Der NOEC über alle Endpunkte von 0,6 µg a.s. L^{-1} aus der Mesokosmos-Studie von Ratte und Memmert (2003) wurde unter Verwendung des Sicherheitsfaktors 1 von der EFSA für die Risikobewertung der beantragten Pflanzenschutzmittelanwendung akzeptiert.
Diese Studie ist ein Ökosystem-Modell zur Erfassung der Effekte auf die empfindlichsten Taxa (Chironomidae und Baetidae) durch die beantragte Pflanzenschutzmittelanwendung. Für die Ableitung eines Langzeit Qualitätsstandards für kontinuierliche Exposition unter Verwendung des Bewertungsfaktors 3 und des NOEC von 0,6 µg a.s. L^{-1} ergäbe sich ein vorläufiger Qualität Standard von 0,2 µg.L^{-1}.

- Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode
Erwartungsgemäß stellen Insekten und Crustacean für das Insektizid Imidacloprid die empfindlichsten Organismengruppen dar. Die Daten aus Kurzzeittests für Krebstiere und Insekten wurden für eine HC_5 Berechnung mittels Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode verwendet. Alle entsprechenden Langzeit Daten wurden für die Berechnung herangezogen, mit Aus-

nahme des hohen Daphnienwertes. Der Datensatz für die SSD-Methode enthält somit 11 Werte (NOEC/LC_{10}/EC_{10}) aus chronischen Studien. Die Berechnung mittels ETX 2.0 Software ergab einen medianen HC_5 von 0,029 µg.L^{-1}.
Die Prüfungen nach dem Anderson-Liebling, Kolmogorov-Smirnov und Cramer von Mises Tests (P = 0.1) bestätigten die Normalverteilung der Daten.
Unter Verwendung des Bewertungsfaktors 3 wurde aus der medianen HC_5 von 0,029 µg.L^{-1} ein AAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,01 µg.L^{-1} berechnet.

Für die AA-$QS_{freshwater, eco}$ wird der mit dem Bewertungsfaktor abgeleitete Wert von 0,0024 µg.L^{-1} verwendet, der einen „worst-case“ darstellt.

Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen präsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 0,024 µg.L^{-1} für *Caenis horaria* angewandt. Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,0024 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Obwohl der Adsorptionskoeffizient (Mittelwert K_{oc}=225) mit Werten zwischen 109 – 411 unter dem kritischen Schwellenwert für erhöhtes Adsorptionspotential von 500-1000 L.kg^{-1} liegt, werden im Sediment lebenden Organismen als besonders gefährdet angesehen. Dies erfordert eine Bewertung möglicher Effekte auf Sedimentorganismen.
Es liegt eine belastbare Studie mit Sedimentlebewesen vor, die mit dotierter Wasserphase durchgeführt wurde. Deshalb erfolgte die Ermittlung der Qualitätsnormen anhand des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatzes (Equilibrium Partitioning approach). Gemäß des „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) wurde ein $QS_{sediment, fw EqP}$ von 0,031 µg.kg^{-1} (TG) und ein $QS_{sediment, sw EqP}$ von 0,0031 µg.kg^{-1} (TG) abgeleitet.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophiestufen

Der BCF von 3.2 deutet auf ein sehr geringes Potenzial von Imidacloprid zur Bioakkumulation in der Nahrungskette hin. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz der Organismen höheren Trophiestufen sind nicht erfüllt. Ein $QS_{biota, sec pois}$ wurde nicht abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Eine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit wurde durchgeführt, da Imidacloprid die toxikologischen Kriterien für „Akute Toxizität oral, Kategorie 4 (Acute Tox. 4) H302“ erfüllt. Die $QS_{biota, hh food}$ wurde auf Grundlage des verfügbaren ADI-Wertes von 60 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1} EFSA (2008) abgeleitet. Da kein BMF oder BAF zur Verfügung stand, wurde ein BMF von 1 gemäß der Leitlinie zur UQN Ableitung (EC, 2011) angenommen.

Die $QS_{biota, hh food}$ von 3652 µg.kg^{-1} wurde auf Basis folgender Annahmen abgeleitet: 70 kg Körpergewicht und 0,115 kg.d^{-1} Verzehr von Fischerei Erzeugnissen.
Bei einem BCF von 3,2 entspricht die $QS_{biota, hh food}$ von 3652 µg.kg^{-1} einer Wasserkonzentration von 1141 µg.L^{-1}.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Weitgehende Beschränkung der Anwendungen ab 1.12.2013 für mind. 2 Jahre (Regulation (EU) No 485/2013), , insbesondere: keine Anwendungen an bienenattraktiven Kulturen, keine Spritzanwendungen in Getreide, keine Saatgut-anwendung in Sommergetreide, keine Anwendungen durch nicht-berufliche Verwender (Haus- und Kleingarten). Neben den genannten Pflanzenschutzmittel-Anwendungen wird auch das Inverkehrbringen und Aussäen von behandeltem Saatgut bei bestimmten Kulturpflanzen verboten
Biozide (98/8/EC)	Anhang 1 der RL 2011/69/EU
PBT Substanzen	Keine PBT oder vPvB Substanz, Kriterien vP und T sind erfüllt (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII): <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 628 d (vP Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 186 d (vP $Schwellenwert_{Sediment}$ > 180 d) DT_{50} (Boden) = 40 – 1333 d (vP Schwellenwert > 180 d,) (288 d used by EFSA as a worst case) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 3.2 (Schwellenwert < 2000, B) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß der CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 $\mu g.L^{-1}$
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen

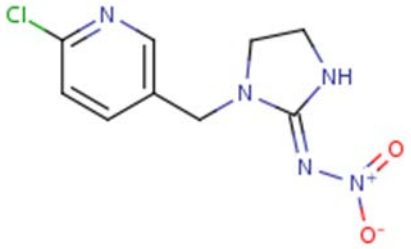
Existierende Qualitätsstandards für Imidacloprid

Für Imidacloprid wird der generell für Pestizide geltende Trinkwasser-Standard der Trinkwasserrichtlinie der Europäischen Gemeinschaft (EG Richtlinie 98/83/EG (EU,1998) mit 0,1 µg.L^{-1} verwendet.

MAC-$EQS_{freshwater, eco}$	0,2 µg.L^{-1}	Smit, 2014
MAC-EQS	0,1 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
$MAC_{eco, water}$	0,2 µg.L^{-1}	Posthuma-Doodeman, 2008
MAC-$EQS_{saltwater, eco}$	0,02 µg.L^{-1}	Smit, 2014
$MAC_{eco, marine}$	0,36 µg.L^{-1}	Posthuma-Doodeman, 2008
AA-EQS	0,0134 µg.L^{-1}	Junghans et al., 2011
AA-$EQS_{freshwater, eco}$	0,0083 µg.L^{-1}	Smit, 2014
$MPC_{eco, water}$*	0,067 µg.L^{-1}	Posthuma-Doodeman, 2008
AA-$EQS_{saltwater, eco}$	0,00083 µg.L^{-1}	Smit, 2014
$MPC_{eco, marine}$**	0,0036 µg.L^{-1}	Posthuma-Doodeman, 2008

*$MPC_{eco, water}$ = equivalent to AA-$QS_{freshwater, eco}$.
**$MPC_{eco, marine}$ = equivalent to AA-$QS_{marine water, eco}$.

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Imidacloprid**
Chemical name (IUPAC)	Imidacloprid (ISO name) 1-(6-chloropyridin-3-ylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylidenamine
CAS name	(2E)-1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimine
Chemical class	Neonicotinoid
CAS number	138261-41-3
EC number	-
Molecular formula	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	255.66

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Evaluation of imidacloprid was performed under EU Directive 91/414/EEC and according to it an evaluation report was prepared and published by the European Food Safety Authority (EFSA, 2006, 2008a, b). Evaluations for EQS derivations of the RIVM National Institute for Public Health and the Environment (Posthuma-Doodeman, 2008) and the Swiss Centre for Applied Ecotoxicology (Junghans et al., 2011) are available. The data of these reports had been intensively reviewed and are considered to be valid.

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not listed
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not listed
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Extensive restriction of applications for at least 2 years from December 1, 2013 on (Regulation (EU) No 485/2013), especially: No applications on crops considered attractive to bees, no spraying in cereals, no application in seeds of summer cereals, no application by non-professional users (home and allotment gardens). In addition to the listed pesticide applications the placing on the market and sowing of treated seeds is prohibited for specific crops.
Biocides (98/8/EC)	Annex 1, (2011/69/EU)
PBT substances	Not a PBT or vPvB substance. Fulfils vP and T criteria (Annex XIII of Regulation (EU) No 253//2011) <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 628 d (vP threshold > 60 d) DT_{50} (whole system) = 186 d (vP threshold > 180 d) DT_{50} (soil) = 40 – 1333 (vP threshold > 180 d) (288 d used by EFSA as a worst case) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 3.2 (threshold > 2000, B) <u>Toxicity</u> Criteria for carcinogenic (category 1A or 1B), mutagenic (category 1 or 1B) or reproduction toxicity (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008) are not met. There are no hints on chronic toxicity or specific toxicity for target organs upon repeated exposure (STOT RE category 1 or 2). Criterion for “T-substance” is met: Aquatic NOEC values < 10 µg.$L^{-1.}$
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Not investigated, based on available information

Existing EQS for Imidachloprid

$MAC\text{-}EQS_{freshwater, eco}$	0.2 $\mu g.L^{-1}$	Smit, 2014
MAC-EQS	0.1 $\mu g.L^{-1}$	Junghans et al., 2011
$MAC_{eco, water}$	0.2 $\mu g.L^{-1}$	Posthuma-Doodeman, 2008
$MAC\text{-}EQS_{saltwater, eco}$	0.02 $\mu g.L^{-1}$	Smit, 2014
$MAC_{eco, marine}$	0.36 $\mu g.L^{-1}$	Posthuma-Doodeman, 2008
$AA\text{-}EQS_{freshwater, eco}$	0.0134 $\mu g.L^{-1}$	Junghans et al., 2011
$AA\text{-}EQS_{freshwater, eco}$	0.0083 $\mu g.L^{-1}$	Smit, 2014
$MPC_{eco, water}$*	0.067 $\mu g.L^{-1}$	Posthuma-Doodeman, 2008
$AA\text{-}EQS_{saltwater, eco}$	0.00083 $\mu g.L^{-1}$	Smit, 2014
$MPC_{eco, marine}$**	0.0036 $\mu g.L^{-1}$	Posthuma-Doodeman, 2008

* $MPC_{eco, water}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$
**$MPC_{eco, marine}$ = equivalent to $AA\text{-}QS_{marine\ water, eco}$.

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ is the “critical QS” for the derivation of an Environmental Quality Standard.

An assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of imidacloprid was undertaken. Acute and long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Invertebrates (insects and crustaceans) were determined to be the most sensitive organism.

An assessment for a sediment standard was performed since the substance is classified as very toxic to aquatic life with long lasting effects. Due to the high toxicity especially to sediment-dwelling organisms a derivation of sediment EQS was required.

No biota assessment was undertaken as no risks are expected from biomagnification.

An assessment for human health was performed as the substance is classified as Acute Tox.4*, H302 (Harmful if swallowed).

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD (2000) Annex 5 the lowest of the thresholds ($AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$) is proposed as an ‘overall’ EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

The main metabolite of imidacloprid, imidacloprid desnitro, revealed to be less toxic to the aquatic environment, thus no assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity was undertaken.

	Value	Comments
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.0024**	**Critical QS is QS$_{freshwater, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.00024**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.1**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.01**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

(QS)Protection objective *	**Unit**	**Value**	**Comments**
Pelagic community (freshwater)	[µg. L^{-1}]	0.0024	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg. L^{-1}]	0.00024	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg^{-1} dw]	0.031	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg^{-1} dw]	0.0031	
Predators (secondary poisoning)	-	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	1141	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	201	

Acute (E/LC$_{50}$) and long-term data (NOEC/EC$_{10}$) for algae, invertebrates and fish were available. The short- and long-term results for invertebrates reveal the most critical values, thus the invertebrates were considered the most sensitive species. Data for invertebrates was applied for both, the MAC- and AA-QS$_{freshwater}$ derivation. The AF approach was performed including the newly published data and SSD approaches were performed for invertebrates for comparative purposes.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (E.C., 2011), "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of Uses and Quantities

Products containing imidacloprid are intended for professional use (e.g. by pest control, operators, farmers) as a seed treatment or granules on a variety of crops or as a foliar spray for e.g. apples and tomatoes controlling insects such as house flies and cockroaches (EFSA, 2008a; SCB, 2011). Imidacloprid is registered for use in domestic pets (dogs and cats) throughout the world, as well as for rabbits in some countries.

5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions

Not concerned.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of imidacloprid is expected to be into the soil and into the surface water via spraydrift, caused by its main use as insecticide. Biodegradation (DT_{50}) of 135 days (geometric mean) under field conditions was reported, indicating slow degradation of the substance in the soil compartment. Released to soil, imidacloprid is expected to have moderate to low mobility, due to a K_{oc} ranging between 109 and 411 $L.kg^{-1}$ (mean 225). Volatilization from moist soil surfaces is expected to be negligible.

Imidacloprid is slightly soluble in water 0.61 $g.L^{-1}$ at 20°C. Imidacloprid is hydrolytically stable; its DT_{50} is more than 1 year. If released into water, imidacloprid is not expected to adsorb to suspended solids and sediment based upon its K_{oc} values.

Volatilization of imidacloprid is not expected due to the low vapour pressure and Henry's Law constant.

No significant bioaccumulation of imidacloprid in the food web is expected. The estimated BCF of 3.2 and the log K_{ow} of 0.5 indicates no significant bioaccumulation of imidacloprid in the food web.
The biodegradation data clearly indicate that imidacloprid fulfils the P- as well as the vP-criterion.

The criteria for triggering a sediment effects assessment (log K_{oc} or log K_{ow} of ≥ 3 is used as a trigger value) are not fulfilled. However, the substance is classified as very toxic to aquatic life with long lasting effects. Due to the high toxicity especially to sediment-dwelling organisms a derivation of an EQS for sediment was required.

In an anaerobic sediment water study a desnitro-metabolite was identified as major metabolite (>10 % applied radiolabel) accounting for a maximum of 51.5 % of the applied radiolabel after 249 days of incubation (EFSA, 2008).
Acute and long-term results for the metabolite imidacloprid desnitro were available. It could be shown that the metabolite is less toxic compared to the parent substance. Thus no assessment for the metabolite imidacloprid-desnitro was performed.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	0.61 at 20 °C	EFSA, 2006
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	4×10^{-10}, at 20 ºC 9×10^{-10}, at 25 ºC (extrapolated from measurements between 50 and 70 ºC)	EFSA, 2006
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	2×10^{-10}	EFSA, 2006
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	109 – 411, mean 225	EFSA, 2006
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	-	

Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log Kow)	0.57	EFSA, 2008a
BCF (measured)	3.2	Junghans et al., 2011

6.2 Abiotic and Biotic degradations

			Master reference
Hydrolysis	DT_{50}	> 1year, pH 5 and 7	EFSA, 2006
Photolysis	DT_{50} (water) =	0.19 – 6.12 d	EFSA, 2006
Biodegradation	DT_{50} (water) =	628 d, at 12 °C, 331 d, at 20°C	SCB, 2011
	DT_{50} (whole system) =	31.6 - 242 d (geometric mean 185.4 d)	
	DT_{50} (soil) =	295 d (geometric mean), lab	
	DT_{50} (soil) =	135 d (geometric mean), field	

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the EFSA Draft Assessment Report (DAR) “Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the Existing active substance imidacloprid of the third stage Part A of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC” and the conclusion and final addendum to the DAR (ECHA, 2006, 2008a, b). The assessment and the associated data had already undergone thorough peer review and were considered as valid.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute and long-term results are available from three species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Imidacloprid is of low acute toxicity to fish and algae (no results for macrophytes were found). However, as expected from an insecticide, the toxicity to aquatic insects and crustaceans is high. The lowest long-term test result NOEC of 0.024 µg.L^{-1} was found for insects. This value is used for the AA-QS derivation using the assessment factor approach.

From the acute data the lowest short-term result for insects and crustacean is the EC_{50} of 1 µg.L^{-1}. This data is used for MAC-QS derivation using the assessment factor approach.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (**µg.L^{-1}**)	**Freshwater**	*Anabaena flos-aquae* / 96 h EC_{50} : 32 800	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
		Scenedesmus subspicatus / 96 h E_rC_{50} : >10 000 E_bC_{50} : >10 000	EFSA, 2008a
		Selenastrum capricornutum / 96 h (new name *Pseudokirchneriella subcapitata*) E_rC_{50} : >100 000 E_bC_{50} : >100 000	EFSA, 2008a
	Marine	No data	
Invertebrates (**µg.L^{-1}**)	**Freshwater**	*Cypretta seuratti* / 48 h EC_{50} : 1.0	Sanchez-Bayo and Goka, 2006
		Cloeon dipterum / 96 h EC_{50} : 1.0	Roessink et al., 2013
		Caenis horaria / 96 h EC_{50} : 1.77	Roessink et al., 2013

ACUTE EFFECTS			Master reference
		Limnophilidae / 96 h EC_{50} : 1.79	Roessink et al., 2013
		Ilyocypris dentifera / 48 h EC_{50} : 3.0	Sanchez-Bayo and Goka, 2006
		Simulium vittatum / 48 h LC_{50} : (geomean of 3 repititions) 8.1	Overmyer et al., 2005
		Micronecta spp. / 96 h EC_{50} : 10.8	Roessink et al., 2013
		Cypridopsis vidua / 48 h LC_{50} : 10	Sanchez-Bayo and Goka, 2006
		Gammarus roeseli / 96 h EC_{50} : 14.2	Böttger *et al*., 2013
		Gammarus pulex / 96 h EC_{50} : 18.3	Roessink et al., 2013
		Notonecta spp. / 96 h EC_{50} : 18.2	Roessink et al., 2013
		Plea minutissima / 96 h EC_{50} : 35.9	Roessink et al., 2013
		Sialis lutaria / 96 h EC_{50} : 50.6	Roessink et al., 2013
		Hyalella azteca / 96 h EC_{50} : 55	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
		Asellus aquaticus / 96 h EC_{50} : 119	Roessink et al., 2013
		Chaoborus obscuripes / 96 h EC_{50} : 284	Roessink et al., 2013
		Chydorus sphaericus / 48 h EC_{50} : 832	Sanchez-Bayo and Goka, 2006
		Daphnia magna / 48 h / immobility EC_{50} : 85 000	EFSA, 2008a
	Marine	*Americamysis bahia* / 96 h	Anatra-Cordone and

ACUTE EFFECTS			Master reference
		LC_{50} : 34.1	Durkin, 2005
		Americamysis bahia / 96 h LC_{50} : 36	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
		Americamysis bahia / 96 h LC_{50} : 37.7	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
		Americamysis bahia / 96 h geometric mean LC_{50} : 38.8	Calculated by assessor-
	Sediment	*Chironomus tentans* / 48 h LC_{50} : 10.5	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
		Chironomus riparius / 24 h LC_{50} : 55.2	EFSA, 2008a
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h LC_{50} : 211 000	EFSA, 2008a
		Lepomis macrochirus / 96 h LC_{50} : >105 000	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
	Marine	*Cyprinodon variegatus* / 96 h LC_{50} : 161 000	EFSA, 2008a
	Sediment	No data	
Microorganisms ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	Activated sludge from sewage treatment plant (treating predominantly domestic sewage) / 3 h / respiration inhibition EC_{50} : 211 000	SCB, 2011

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Navicula pelliculosa* / 96 h NOEC : 6690	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
		Scenedesmus subspicatus / 96 h NOEC : 10 000	EFSA, 2008a
		Anabaena flos-aquae / 96 h NOEC : 24 900	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
		Selenastrum capricornutum / 72 h NOEC : <100 000	EFSA, 2008a
	Marine	no data	
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Caenis horaria* / 28 d / immobilisation EC_{10} : 0.024	Roessink et al., 2013
		Cloeon dipterum / 28 d / immobilisation EC_{10} : 0.033	Roessink et al., 2013
		Sialis lutaria / 28 d / immobilisation EC_{10} : 1.28	Roessink et al., 2013
		Asellus aquaticus / 28 d / mortality LC : 1.35	Roessink et al., 2013
		Chaoborus obscuripes / 28 d / mortality LC : 1.99	Roessink et al., 2013
		Plea minutissima / 28 d / immobilisation EC_{10} : 2.03	Roessink et al., 2013
		Gammarus pulex / 28 d / immobilisation EC_{10} : 2.95	Roessink et al., 2013
		Pteronarcys dorsata / 28 d / mortality* LC_{10} : 13.3	Kreutzweiser et al., 2008
		Tipula sp. / 28 d / mortality* EC_{10} : 34	Kreutzweiser et al., 2008

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
		Daphnia magna / 21 d / reproduction NOEC : 1800	EFSA, 2008a
	Marine	no data	
	Sediment	*Chironomus riparius* / 28 d / development, emergence EC_{10} : 0.87	SCB, 2011
		Chironomus tentans / 10 d / growth NOEC : 0.67	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 98 d / time to hatch NOEC : 1200	Anatra-Cordone and Durkin, 2005
		Oncorhynchus mykiss / 91 d / time to hatch NOEC : 9020	EFSA, 2008a
	Marine	no data	
	Sediment	no data	
Microorganisms **(µg.L^{-1})**		Activated sludge from sewage treatment plant (treating predominantly domestic sewage)/ 3 h / respiration inhibition NOEC : 5 600 000	SCB, 2011
Freshwater species community **(µg.L^{-1})**		Chironomids and Batidae / 26 weeks / mesocosm NOEC : 0.6	Ratte and Memmert, 2003

* result recalculated based on the geometric mean measured concentrations using mortality data from publication

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

- Assessment factor (AF) approach

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The lowest short-term result is the EC_{50} of 0.001 mg.L^{-1} (1 µg.L^{-1}) for insects (*Cloeon dipterum)* and crustacea (*Cypretta seuratti).* This data is used for the MAC-QS$_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10. This assessment factor was selected as the base set is complete, the mode of toxic action is known and representative species for the most sensitive taxonomic group are included in the data set. No data from vascular plants are available. However, taking into account the data available for algae, the primary producers are not supposed to be a sensitive group.
The quality standard derivation results in the MAC-QS$_{freshwater, eco}$ value of 0.1 µg.L^{-1}.

- Probabilistic approach using species sensitivity distribution modelling (SSD method)

Invertebrates and crustaceans revealed to be the most sensitive group which is plausible considering the insecticidal mode of action of imidacloprid. Data from short-term tests with crustaceans and insects was used for MAK-QS derivation applying a species sensitivity distribution (SSD) approach. The ETX 2.0 software (Van Vlaardingen, 2003) was used for the HC_5 calculation. All invertebrates' and insects' acute data including the one marine crustacean value were considered (see table above). The marine value fits into the range of the effect concentrations of the freshwater crustaceans and insects tests. The *Daphnia* EC_{50} value was omitted from the data due to the clearly higher insensitivity of *Daphnia magna* compared to the other insects and crustaceans.
The database for the species sensitivity distribution (SSD) based upon short-term exposure contained 20 LC_{50}/EC_{50} data points.
The median HC_5 for short-term effects was estimated to be of 0.80 µg.L^{-1}. Details of the calculations are shown below.

HC5 results			
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**
LL HC5	0.21	-0.669	lower estimate of the HC5
HC5	**0.80**	-0.098	median estimate of the HC5
UL HC5	1.96	0.294	upper estimate of the HC5
sprHC5	9.18	0.963	spread of the HC5 estimate

The data are normally distributed and the data of goodness of fit are shown below.

Anderson-Darling test for normality				
Sign. level	**Critical**	**Normal distribution?**		**n**
0.1	0.631	Accepted		
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic: 0.2605	20
0.025	0.873	Accepted		
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: 0.4831	20
0.025	0.995	Accepted		
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: 0.0320	20
0.025	0.148	Accepted		
0.01	0.179	Accepted		

The proposed MAC-$QS_{freshwater, eco}$ was derived using the assessment factor of 5 applied to the HC_5. According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) the assessment factor should normally be 10 to extrapolate to the MAC-$QS_{freshwater, eco}$.
However, an assessment factor 5 is considered to be justified, as the substance has a specific mode of toxic action, and 20 reliable data for taxa that are expected to be particularly sensitive are used for the evaluation.
The QS derivation based on the SDD-approach yields the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.16 µg.L^{-1}.

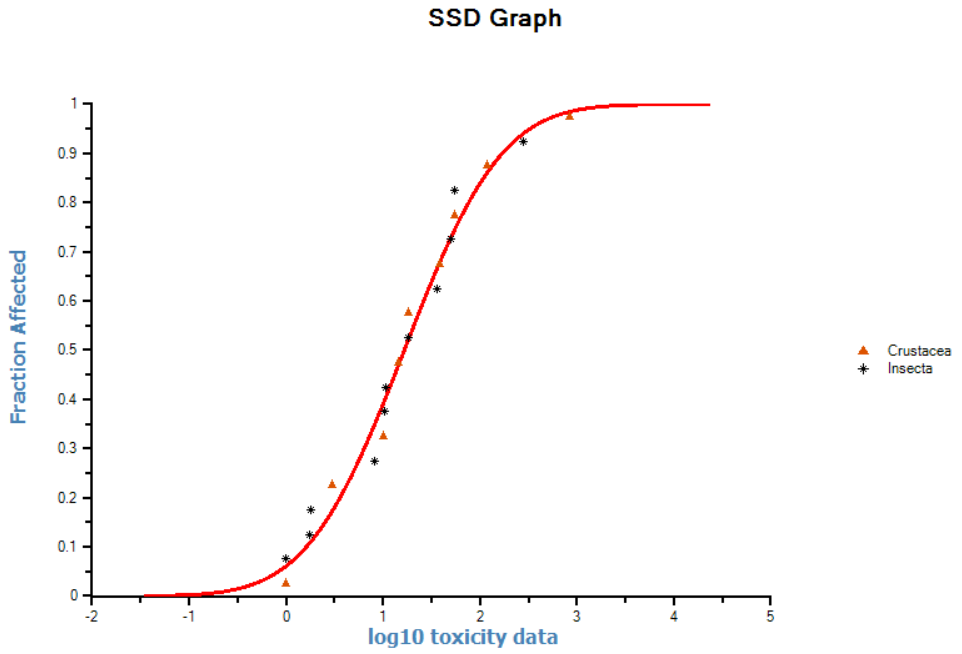


Figure 1: Imidacloprid - acute SSD curve extrapolated using crustacean and insect data.

Summary of proposed EQS for fresh water

Method	AF	Proposed EQS (µg.L^{-1})
Assessment factor approach	10	0.1
SSD method	5	0.16

For the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ the concentration of 0.1 µg.L^{-1} obtained with the assessment factor approach is used.

Acute effects of metabolite

Data for the most sensitive group is presented below.

ACUTE EFFECTS (metabolite Imidacloprid desnitro)			Master reference
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**		
	Sediment	*Hyalella azteca* / 96 h/ mortality LC_{50} : 51 800	SCB, 2011

Marine environment

Available short-term results for saltwater organisms do not represent additional taxonomic groups, thus the assessment factor 100 was applied to the freshwater EC_{50} of 1 µg.L^{-1} resulting in the marine quality standard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.01 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

- Assessment factor (AF) approach

The lowest long-term test result was assessed for insects (NOEC/EC_{10} of 0.024 µg.L^{-1} for *Caenis horaria)*. Based on this data invertebrates are considered to be the most sensitive species. The NOEC value for *Caenis horaria* was used for the AA-QS derivation. The assessment factor of 10 was applied as long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. This leads to an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.0024 µg.L^{-1}.

- Use of mesocosm studies for derivation of the AA-$QS_{freshwater, eco}$

Data for mesocosm studies was evaluated and presented by EFSA (2008b). The overall NOEC of 0.6 µg a.s.L^{-1} was obtained in the mesocosm study by Ratte and Memmert (2003) performed in Aachen and was accepted by EFSA for the risk assessment applying an assessment factor of 1.
This study is an ecosystem model where sensitive taxa (Chironomidae and Baetidae) are included in the study of a compound with a specific insecticidal mode of action, thus an assessment factor of 3 is considered appropriate to apply to the mesocosm NOEC. The derived AA-$QS_{freshwater,eco}$ results in 0.2 µg.L^{-1}.

- Probabilistic approach using species sensitivity distribution modelling (SSD method)

Insects and crustaceans revealed to be the most sensitive groups which is plausible considering the insecticidal mode of action of imidacloprid. Data from long-term tests are available for crustaceans and insects and was used for AA-QS derivation applying a species sensitivity distribution (SSD) approach. The ETX 2.0 software (Van Vlaardingen, 2003) was used for the HC_5 calculation. All invertebrates' and insects' long-term data were considered (see table above). However, the *Daphnia* NOEC was omitted from the data due to the clearly higher insensitivity of *Daphnia magna* compared to the other insects and crustaceans.
The database for a species sensitivity distribution (SSD) based upon long-term exposure contained 11 EC_{10}/NOEC/LC_{10} data points.
The median HC_5 for long-term effects was estimated to be of 0.029 µg.L^{-1}.
Details of the calculations are shown below.

HC5 results			
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**
LL HC5	0.003	-2.592	lower estimate of the HC5
HC5	**0.029**	-1.538	median estimate of the HC5
UL HC5	0.120	-0.922	upper estimate of the HC5
sprHC5	46.70	1.669	spread of the HC5 estimate

The data are normally distributed and the data of goodness of fit are shown below.

Anderson-Darling test for normality				
Sign. level	**Critical**	**Normal distribution?**		**n**
0.1	0.631	Accepted		
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic: 0.5700	11
0.025	0.873	Accepted		
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: 0.7875	11
0.025	0.995	Accepted		
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: 0.0899	11
0.025	0.148	Accepted		
0.01	0.179	Accepted		

The proposed AA-$QS_{freshwater, eco}$ was derived using the assessment factor of 5 applied to the HC_5,

According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) an assessment factor between 1 and 5 should be used to extrapolate to the AA-$QS_{freshwater, eco}$.
An assessment factor of 3 is considered to be justified, as the substance has a specific mode of toxic action, and eleven reliable data for taxa that are particularly sensitive are used for the evaluation.
The QS derivation based on the SDD-approach yields the AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.01 µg.L^{-1}.

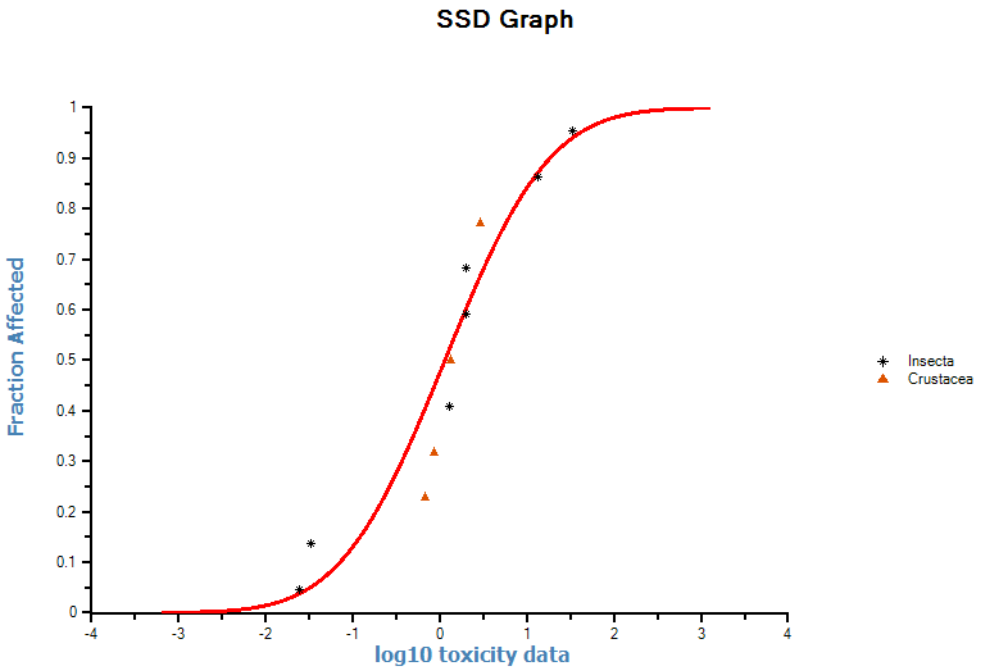


Figure 2: Imidacloprid - chronic SSD curve extrapolated using crustacean and insect data.

Summary of proposed AA-EQS for fresh water

Method	AF	Proposed EQS (µg.L^{-1})
Assessment factor approach	10	0.0024
SSD method	3	0.01
Using mesocosm study	3	0.2

For the AA-QS$_{freshwater, eco}$ the concentration of 0.0024 µg.L^{-1} obtained with the assessment factor approach is used as a reasonable worst-case.

Chronic effects of metabolite

Data for the most sensitive group is presented below.

CHRONIC EFFECTS (metabolite Imidacloprid desnitro)			Master reference
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**		
	Sediment	*Chironomus riparius* / 28 d / development, emergence EC_{10} : 9.45	SCB, 2011

Long-term results for the metabolite Imidacloprid-desnitro appeared to be less critical in comparison to the parent substance and no further assessment is required.

Marine environment

Since no long-term data on saltwater organisms is available, the assessment factor of 100 was applied to the fresh water long-term NOEC, resulting in an AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.00024 $\mu g.L^{-1}$.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

Equilibrium Partitioning (EqP)

There are reliable sediment toxicity data available, however the studies were performed with a spiked water, thus Equilibrium Partitioning (EqP) method was used to estimate the $QS_{sediment, fw EqP}$, according to the technical guideline No:27 (EC WFD 2000/60/EC). The calculation was performed based on the AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.0024 $\mu g.L^{-1}$, K_{oc} of 225 (mean) and default values recommended in the Guidance Document No:27 (EC, 2003). The following QS values were calculated:
$QS_{sediment, fw EqP}$ = 0.031 $\mu g.kg^{-1}$ dry wt. (0.012 $\mu g.kg^{-1}$ wet wt),
$QS_{sediment, sw EqP}$ = 0.0031 $\mu g.kg^{-1}$ dry wt. (0.0012 $\mu g.kg^{-1}$ wet wt).

Tentative QS_{water}

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	*Cloeon dipterum* / 96 h / immobilisation EC_{50} : 1.0	10	0.1
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0.01
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Caenis horaria* / 28 d / immobilisation EC_{10} : 0.024	10	0.0024
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0.00024
$QS_{sediment, fw EqP}$	$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ 0.0024 µg.L^{-1} K_{oc} (Mean) 225	EqP	0.031 µg.kg^{-1} dw 0.012 µg.kg^{-1} ww
$QS_{sediment, sw EqP}$	$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$0.00024 µg.$L^{-1}$ K_{oc} (Mean) 225	EqP	0.0031 µg.kg^{-1} dw 0.0012 µg.kg^{-1} ww

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral / 2-y / chronic toxicity NOAEL : 5700 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	EFSA, 2008a
Avian oral toxicity	*Coturnix japonica* / Oral / acute LD_{50} : 31 000 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	EFSA, 2008a
	Colinus virginianus / Oral / long-term NOAEL : 9300 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	EFSA, 2008a

Imidacloprid does not exhibit a potential to accumulate in food web based on the calculated BCF of 3.2, which is well below the trigger value of 100. For the reason of low bioaccumulation potential in a food web the assessment for biota to protect against the secondary poisoning of predators was not performed. A $QS_{biota, sec pois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
Biota	Assessment not required	-	-

8.6 Human Health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	60 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} (ADI)	EFSA, 2008a
CMR	No evidence for genotoxicity, carcinogenicity or reproductive toxicity	EFSA, 2008b

Imidacloprid has a very low accumulation potential in the food web. The BCF of 3.2 does not indicate any tendency for bioaccumulation. However the substance is harmful if (classified as Acute Tox. 4, H302). Thus, an assessment for human health was performed and a tentative $QS_{biota, hh\ food}$ was derived based on the available ADI value (60 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}) estimated by EFSA (2008). As no BMF or BAF is available the default BMF of 1 value was assumed according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The $QS_{biota, hh\ food}$ of 3652 µg.kg $^{-1}_{bw}$ was derived using following default values: 70 kg for human body weight, 0.115 kg.d^{-1} for the consumption of fishery products. Using the measured BCF of 2.3, the $QS_{biota, hh\ food}$ of 3652 µg.kg^{-1} corresponds to a $QS_{biota, hh\ food, fw}$ of 1141 µg.L^{-1}.

US EPA (2005) has developed drinking water levels of comparison (DWLOC), which determine the theoretical upper limits for a pesticide's concentration in drinking water. The DWLOC for chronic exposure is 1775 ppb (µg.L^{-1}) and for acute exposure 3625 ppb (µg.L^{1}). For the present assessment, the drinking water standard (Gesundheitlicher Trinkwasser-Leitwerte LW_{TW}) of 201 µg.L^{-1} estimated by the German Federal Institute for Risk Assessment (BfR, 2013) was adopted.

No genotoxic potential, no carcinogenic potential or toxicity to reproduction has been shown for imidacloprid.

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$
Human health	60 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} (ADI)	-	3652 µg.kg^{-1} 1141 µg.L^{-1}

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	201 µg.L^{-1} (drinking water guide value)	BfR, 2013
	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard for pesticides)	EC, 1998
ADI	60 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EFSA, 2008

8.7 Mode of action

Imidacloprid is a chloronicotinyl nitroguanidine or neonicotinoid insecticide. Imidacloprid acts as an agonist on the postsynaptic nicotinic acetylcholine receptors of motor neurones in insects. This causes an over-stimulation of the nervous system, and ultimately kills the insect.
Imidacloprid shows low affinity for mammalian nicotinic acetylcholine receptors (nAChRs) while exhibiting high affinity for insect nAChRs.
Imidacloprid is a systemic substance with translaminar activity and with contact and stomach action. It is readily taken up by the plant and further distributed acropetally, with good root-systemic action

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Anatra-Cordone, M. and Durkin, P. (2005). Imidacloprid - Human Health and Ecological Risk Assessment -Final Report. USDA, Forest Service. As cited by Posthuma-Doodeman, C.J.A.M. (2008).

BfR (2013).German Federal Institute for Risk Assessment. Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte Aktualisierte Information Nr. 030/2013 des BfR vom 3. Dezember 2013.

Böttger, R.; Schaller, J. and Mohr, S. (2012). Closer to reality — the influence of toxicity test modifications on the sensitivity of Gammarus roeseli to the insecticide imidacloprid. Ecotoxicology and Environmental Safety 81, 49-54.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

EC (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2012). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN .

EFSA (2006). European Food Safety Authority. Draft Assessment Report (DAR). Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the Existing active substance imidacloprid of the third stage Part A of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.8.

EFSA (2008a). European Food Safety Authority. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance imidacloprid. EFSA Scientific Report. 148, 1-120.

EFSA (2008b). European Food Safety Authority. Final addendum to the Draft Assessment Report (DAR) Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the Existing active substance imidacloprid of the third stage Part A of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Junghans, M., Di Paolo, C., Homazava, N., Kase, R., Häner, A., Gälli, R., Eggen, R., Perazzolo, Ch., Gregorio, V. and Chèvre, N. (2011). Aquatic Risks of Plant Protection Products: A Comparison of Different Hazard Assessment Strategies for Surface Waters in Switzerland. Swiss Centre for Applied Ecotoxicology (Centre Ecotox). Commissioned by the Federal Office for the Environment (FOEN)

Kreutzweiser, D. P., Good, K: P:, Chartrand, D. T., Scarr, T. A., Thompson, D. G. (2008). Toxicity of the systemic insecticide, imidacloprid, to forest stream insects and microbial communities. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 80, 211-214.

Mohr, S., Berghahn, R., Hübner, V., Schmiediche, R., Loth, S., Feibicke, M., Mailahn, W., Wogram, J. (2012). Macroinvertebrate community response to repeated short-term pulses with the insecticide imidacloprid. Aquat. Toxicol., 110– 111, 25– 36.

Nyman, A-M., Hintermeister A., Schirmer K., Ashauer R. (2013): The Insecticide Imidacloprid Causes Mortality of the Freshwater Amphipod Gammarus pulex by Interfering with Feeding Behavior. PLoS ONE 8(5): e62472. doi:10.1371/journal.pone.0062472.

Pestana J.L.T., Alexander A.C., Culp J.M., Baird D.J., Cessna A.J., Soares A.M.V.M. (2009). „Structural and functional responses of benthic invertebrates to imidacloprid in outdoor stream mesocosms.“ Environmental Pollution 157: 2328–2334.

Overmyer, J. P.; Mason, B. N. and Armbrus, K. L. (2005). Acute toxicity of imidacloprid and fipronil to a nontarget aquatic insect, Simulium vittatum Zetterstedt cytospecies IS-7. Bull. Environ. Contam Toxicol. 74, 872-879.

Posthuma-Doodeman, C.J.A.M. (2008). „Environmental risk limits for imidacloprid.“ RIVM National Institute for Public Health and the Environment (Netherlands), 2008. „Environmental risk limits for imidacloprid.“ Letter report 601716018.

Ratte, H. T. and Memmert, A. 2003. Biological effects and fate of imidacloprid SL 200 in outdoor micorocosm ponds, RCC Ltd, unpublished report No. 811766. WAT2003-633. As cited by EFSA (European Food Safety Authority), 2008b. Final addendum to the Draft Assessment Report (DAR) Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the Existing active substance imidacloprid of the third stage Part A of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC.

Regulation (EU) No 485/2013 of 24 May 2013. Available at: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:139:0012:0026:EN:PDF

Roessink, I., Merga, L. B., Zweers H. J. and Vanden Brink, P. J. (2013): The neonicotinoid imidacloprid shows high chronic toxicity to mayfly nymphs. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 32 (5), 1096–1100.

Sanchez-Bayo, F. and Goka, K. (2006). Influence of light in acute toxicity bioassays of imidacloprid and zinc pyrithione to zooplankton crustaceans. Aquat Toxicol 78: 262-271. As cited by Posthuma-Doodeman, C.J.A.M. (2008).

SCB (2011). Standing Committee for Biocidal Products. Assessment Report. Imidacloprid Product-type 18 (Insecticides, Acaricides and Products to control other Arthropods). Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Germany. Available at: http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI AR_138261-41-3_PT18_en.pdf.

US EPA (2005). U.S. Environmental Protection Agency. 2005. Imidacloprid; Pesticide Tolerances for Emergency Exemptions. Fed. Regist. 70: 3634–3642. [Online]. Available at http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2005/January/Day-26/p1438.htm. (Verified 17-March-2006). U.S. EPA, Washington, DC.

Van Vlaardingen, P., Traas, T.P. and Aldenberg, T. (2003). ETX-2000, Normal Distribution Based Hazardous Concentration and Potentially Affected Fraction. Bilthoven, The Netherlands: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

METOPROLOL

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany
FKZ 3712 28 232

Monika Nendza
Analytisches Laboratorium AL-Luhnstedt
Bahnhofstr. 1
24816 Luhnstedt
Germany

May 2014

CONTENTS

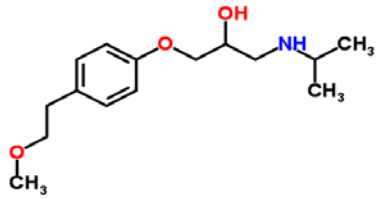
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 12
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 12
4.2 Specific Quality Standard (QS) 12
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 13
5.1 Summary of uses and quantities 13
5.2 Summary of estimated environmental emissions 13
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 Environmental distribution 14
6.2 Abiotic and biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 16
7.2 Measured concentrations 16
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 17
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 18
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 22
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 22
8.4 Derivation of the $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 22
8.5 Secondary poisoning 23
8.6 Human Health 23
8.7 Mode of action 24
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 24
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 24
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 25

ABBREVIATIONS

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, secpois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Metoprolol**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	1-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]-3-(propan-2-ylamino)propan-2-ol
CAS Name	Metoprolol
Chemische Klasse	N-alkylierte Phenoxypropanolamine
CAS Nummer	37350-58-6
EC Nummer	253-483-7
Summenformel	$C_{15}H_{12}N_2O$
SMILES	CC(C)NCC(COC1=CC=C(C=C1)CCOC)O
Strukturformel	
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	267,37

Metoprolol ist ein Arzneistoff aus der Gruppe der selektiven β_1-Adrenorezeptorenblocker (Beta-blocker) und wird zur Behandlung des Bluthochdrucks, der koronaren Herzkrankheit, von Herz-rhythmusstörungen und zur Akutbehandlung des Herzinfarktes verwendet. Ein weiteres Anwen-dungsgebiet ist die Migräneprophylaxe.

Der Arzneistoff Metoprolol wurde 2005 in Deutschland in einer Gesamtmenge von 115,8 Ton-nen eingesetzt (Kümmerer et al. 2009). 2012 wurden in Deutschland 157 Tonnen Metoprolol verkauft (Ebert and Hein 2013). Anhand technischer Herstellerangaben schätzten Kümmerer et al. (2009) dass jährlich 11,3 Tonnen als nicht-metabolisierte Ausgangssubstanz und 104,5 Tonnen in metabolisierter Form ausgeschieden werden. In Oberflächengewässern wurden von der LAWA Konzentrationen von <0,005 $\mu g.L^{-1}$ bis 2,9 $\mu g.L^{-1}$ mit einem maximalen Mittelwert von 1,59 $\mu g.L^{-1}$ zwischen 2009 und 2011 mitgeteilt (Ebert and Hein 2013).

Verhalten in der Umwelt

Kommunale Kläranlagen stellen den Haupteintragspfad für Metoprolol in die Umwelt dar. Metoprolol ist sehr gut wasserlöslich (16,9 $g.L^{-1}$) und wird wenig an Sediment und Klärschlamm adsorbiert (K_{oc} = 18 – 110 $L.kg^{-1}$). K_{oc}-Werte für Metoprolol für Schwebstoffe liegen nicht vor, aber auch hier ist die Adsorption gering und 81% verbleiben in der Wasserphase (BLAC 2003). Transformation im Sediment ist vernachlässigbar (Grung et al. 2008).

Metoprolol wird bei üblicher Abwasserbehandlung zu 20% bis 70% abgebaut (Sundstøl Eriksen et al. 2009) und gilt als schwierig zu entfernen (Smit and Wuijts 2012). Der Eliminierungsgrad von Metoprolol in Kläranlagen liegt bei 50% – 90% bei konventioneller Behandlung und bei 50% – >90 % nach Ozonierung (LANUV NRW 2007). Die Elimination von Metoprolol in Kläranlagen mittels Aktivkohle ist durch die geringe Sorption eingeschränkt (Metzger et al. 2003).

Im Boden ist für Metoprolol eine mittlere Mobilität zu erwarten (K_{oc} = 560 – 3770 L.kg^{-1}). Experimentelle Informationen zur Abbaubarkeit von Metoprolol in Boden liegen kaum vor, allerdings weisen Schätzwerte auf eine geringe Bioabbaubarkeit hin und damit auf mögliche Persistenz (Ortiz de Garcia et al. 2013).

Weil Metoprolol nicht flüchtig ist, ist ein möglicher atmosphärischer Abbau (US EPA 2012a) nicht relevant.

Experimentelle Informationen zur Bioakkumulation von Metoprolol in Fischen liegen nicht vor. Eine 20-fache Anreicherung in Süßwassermuscheln (*Dreissena polymorpha*) (Contardo-Jara et al. 2010) passt zu niedrigen berechneten BCF-Werten (4.5 – 57). Der experimentelle log K_{ow} von 1.88 weist ebenfalls auf BCF <100.

Metoprolol wird fast vollständig in der Leber metabolisiert (first-pass effect). Der Hauptmetabolit bei Menschen ist das durch Oxidation gebildete α-Hydroxymetoprolol (Kümmerer et al. 2009). Der Hauptmetabolit in der Umwelt ist Atenololsäure (LANUV NRW 2007). Kümmerer et al. (2009) führen fünf Hauptmetabolite auf:

- α-Hydroxymetoprolol [CAS 56392-16-6]
- O-Demethylmetoprolol [CAS 62572-94-5]
- Atenololsäure [CAS 56392-14-4]
- 2-Hydroxy-3-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]propansäure (deaminiertes Metoprolol) [CAS 56392-15-5]
- N-Nitrosometoprolol (potentiell) [CAS 134720-05-1]

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 43 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Die zur Ableitung der Umweltqualitätsnorm herangezogenen Daten werden als valide angesehen. Die kritischen Daten wurden einer GLP-Studie mit der Zielsetzung der Ableitung von Zielvorgaben in Oberflächengewässern bestimmt (Bruns and Knacker 1998) und als Klimisch 1 (valide ohne Einschränkungen (Klimisch et al. 1997)) beurteilt. Weitere Daten sind in Quellen mit Gutachterverfahren publiziert und im Rahmen einer Studie zur Ausarbeitung von Vorschlägen für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen (Oekotoxzentrum 2013) als Klimisch 2 (valide mit (geringen) Einschränkungen (Klimisch et al. 1997)) beurteilt. Bei den Toxizitätstest der GLP-Studie (Bruns and Knacker 1998) wurden die Prüfsubstanzkonzentrationen während der Tests analytisch bestimmt. Signifikante Abweichungen zwischen nominalen und gemessenen Toxizitätswerten sind für das schlecht abbaubare Metoprolol unwahrscheinlich.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	Algen, *Desmodesmus subspicatus* Wachstum 96 h E_bC_{50} = 1800 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998)	10	180 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	18 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	Algen, *Desmodesmus subspicatus* growth 96 h NOEC = 430 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998)	10	43 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	4,3 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater.}$	Nicht relevant	-	-
$QS_{sediment, saltwater}$	Nicht relevant	-	-
$QS_{biota, sec pois}$	Nicht relevant	-	-
$QS_{biota, hh food}$	Nicht relevant	-	-

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen-/Oberflächengewässer

Daten zur akuten Toxizität liegen für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor. Die empfindlichsten Arten sind Algen. Aquatische Pflanzen, Fische, Kleinkrebse und Bakterien sind weniger empfindlich. Das niedrigste akute Ergebnis ist die 96 h EC_{50} von 1800 µg.L^{-1} (*Desmodesmus subspicatus* (Bruns and Knacker 1998)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 180 µg.L^{-1} ergibt.

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 18 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen-/Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus 3 trophischen Ebenen vor. Bei den konventionellen Endpunkten sind Algen (*Desmodesmus subspicatus* 72, 96 h NOEC = 430 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998)) empfindlicher als Kleinkrebse (*Daphnia magna* 9 d NOEC = 3200 µg.L^{-1} (Dzialowski et al. 2006)) und Fische (*Oncorhynchus mykiss* mortality 28 d NOEC = 18 700 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998)). Zytopathologische Endpunkte bei Fischen (*Oncorhynchus mykiss*) erweisen sich gegenüber Metoprolol als wesentlich empfindlicher mit 28 d LOEC/NOEC zwischen 1 und 20 µg.L^{-1} (Triebskorn et al. 2007). Weil die klinisch-chemischen Veränderungen reversibel sind (Schwaiger 2014) und die Populationsrelevanz dieser Endpunkte für Fische noch nicht abschließend geklärt ist, werden diese Daten nicht für QS-Ableitungen verwendet. Weitere Auswertungen der Studien von (Triebskorn et al. 2007) können aber eine Überarbeitung dieser Ableitungen veranlassen.

Das niedrigste chronische Ergebnis ist die NOEC von 430 µg.L^{-1} (*Desmodesmus subspicatus* (Bruns and Knacker 1998)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 43 µg.L^{-1} ergibt.

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Langzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 4,3 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind nicht erfüllt. $QS_{sediment, fw}$ und $QS_{sediment, sw}$ wurden nicht bestimmt.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf Nahrungsnetze oder die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Metoprolol die entsprechenden Kriterien nicht erfüllt sind. Ein $QS_{biota, sec pois}$ wurde nicht bestimmt.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz gesteuert. Für Metoprolol wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist.

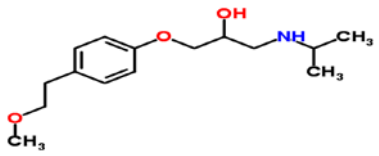
Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht anwendbar
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt in Anhang I Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I
PBT Substanzen	Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (European Union 2011)) <u>Persistenz</u> Nicht abbaubar (Schwellenwert >120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF <100 (Schwellenwert >2000) <u>Toxizität</u> (nach Verordnung (EC) No 1272/2008 Anhang VI): aquatische NOEC Werte <10 µg.L^{-1}: z.B. Fisch, *Oncorhynchus mykiss* Kiemen Zytopathologie 28 d NOEC = 5 µg.L^{-1} (Triebskorn et al. 2007) Die Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifizierung als Karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), Mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder Reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (European Commission 2008).
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen
Wassergefährdungsklasse (WGK)	2

Existierende UQN Vorschläge für Metoprolol

AAC-QS	64 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag (Oekotoxzentrum 2013)
MAC-QS	76 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag (Oekotoxzentrum 2013)
AQL QN-V	7,3 µg.L^{-1}	Deutschland, Vorschlag (Jahnel and et al. 2006)
Zielwert für Pharmazeutika in Oberflächen-gewässern zur Gewinnung von Trinkwasser	0,1 µg.L^{-1}	Niederlande (van der Aa et al. 2011)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Metoprolol**
Chemical name (IUPAC)	1-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]-3-(propan-2-ylamino)propan-2-ol
CAS name	Metoprolol
Chemical class	N-alkylated Phenoxypropanolamines
CAS number	37350-58-6
EC number	253-483-7
Molecular formula	$C_{15}H_{12}N_2O$
SMILES	CC(C)NCC(COC1=CC=C(C=C1)CCOC)O
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol-1)	267.37

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included in Annex I Not included
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not designated as PBT substance (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (European Union 2011)) Persistence Negligible transformation in sediment systems (Grung et al. 2008) (threshold sediment > 120 d) Bioaccumulation BCF = 20 (mussel) (Contardo-Jara et al. 2010) (threshold < 2000) Toxicity (according to Reg. (EC) No 1272/2008 Annex VI): Aquatic NOEC <10 µg.L^{-1}, e.g. fish, *Oncorhynchus mykiss* gill cytopathology, 28 d NOEC = 5 µg.L^{-1} (Triebskorn et al. 2007). Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (European Commission 2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2).
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Not investigated based on available information
Water hazard class (WGK Germany)	2

Existing EQS for metoprolol

	Value	**Source**
AAC-QS	64 µg.L^{-1}	Switzerland, proposal (Oekotoxzentrum 2013)
MAC-QS	76 µg.L^{-1}	Switzerland, proposal (Oekotoxzentrum 2013)
AQL QN-V	7.3 µg.L^{-1}	Germany, proposal (Jahnel and et al. 2006)
Target value for pharmaceuticals in surface water for abstraction of drinking water	0.1 µg.L^{-1}	The Netherlands (van der Aa et al. 2011)

4 ROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for saltwater [µg.L^{-1}]**	**43** **4.3**	**Critical QS is AA-$QS_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for saltwater [µg.L^{-1}]**	**180** **18**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective [1]	**Unit**	**Value**	**Comments**
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	43	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	4.3	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	Not relevant	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	Not relevant	
Predators (secondary poisoning)	[µg.l^{-1}]	Not relevant	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not relevant	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	Not relevant	

Long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The lowest long-term NOEC for algae (*Desmodesmus subspicatus* NOEC = 430 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998) was used for the AA-QS derivation applying an assessment factor of 10 resulting in a quality standard of 43 µg.L^{-1}. There are no long-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for AA-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 4.3 µg.L^{-1}.

[1] Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS, "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The algae E_bC_{50} of 1800 µg.L^{-1} (*Desmodesmus subspicatus* (Bruns and Knacker 1998)) was used for the MAC-QS $_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10 resulting in a quality standard of 180 µg.L^{-1}.. There are no short-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for MAC-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 18 µg.L^{-1}.

Because metoprolol does not meet the criteria triggering an assessment for effects on sediments, secondary poisoning and human health, the respective assessments were not performed and $QS_{sediment}$, $QS_{biota, sec pois}$ and $QS_{biota, hh food}$ were not derived.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Metoprolol is an active pharmaceutical ingredient (selective β_1 receptor blocker) used for the treatment of hypertension, angina, acute myocardial infarction, supraventricular tachycardia, ventricular tachycardia, congestive heart failure, and prevention of migraine headaches. In Germany, Metoprolol has been among the best-selling pharmaceuticals in 2011 (Bundesministerium für Gesundheit 2013).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

The pharmaceutical metoprolol has been used in Germany in a total amount of 115.8 tonnes in 2005 (Kümmerer et al. 2009). Sales of metoprolol in Germany were 157 tonnes in 2012 (Ebert and Hein 2013). Based on technical information of the pharmaceutical manufacturers, Kümmerer et al. (2009) estimated 11.3 tonnes per year to be excreted as non-metabolized parent compound and 104.5 tonnes per year in metabolised form.

Data on concentrations measured in surface water are supplied by the Working Group of the Federal States on Water Issues (LAWA) with a range of all measuring points from <0.005 µg.L^{-1} to 2.9 µg.L^{-1} and a maximum mean concentration in the period 2009 – 2011 of 1.59 µg.L^{-1} (Ebert and Hein 2013).

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of metoprolol is expected to be into surface water via sewage treatment plants (STP) due to its use as human pharmaceutical. Metoprolol is very soluble in water (16.9 g.L^{-1}). If released into water, metoprolol is expected to adsorb to sediment and sludge (K_{oc} = 18 – 110 L.kg^{-1}). Sorption of metoprolol to suspended matter is low, 81% of the substance remains in the water phase (BLAC 2003). Transformation in sediment systems is negligible (Grung et al. 2008).

Metoprolol has removal efficiencies in the range of 20% to 70% from the wastewater in SPT (Sundstøl Eriksen et al. 2009). Based on its properties, metoprolol is considered difficult to remove by the current methods for surface water treatment (Smit and Wuijts 2012). The degree of elimination of metoprolol in STP is 50% – 90% after conventional treatment and 50% – >90% after ozonation (LANUV NRW 2007). The elimination of metoprolol in STP with activated carbon is limited due to its low sorption tendency (Metzger et al. 2003).

Released to soil, metoprolol is expected to be have moderate mobility due to K_{oc} values ranging between 560 – 3770 L.kg^{-1}. Information on biodegradation of metoprolol in soil are limited, persistence is indicated by lack of biodegradability (Ortiz de Garcia et al. 2013).

Volatilisation of metoprolol from soil or water is not expected due to the low vapour pressure and Henry's Law constant. Degradation of metoprolol in the atmosphere is thus irrelevant. Furthermore, atmospheric oxidation may be reduced due to sorption to airborne particulates (US EPA 2012a).

Information on bioaccumulation of metoprolol is limited. Guideline studies of measured BCF for fish are not available. A 20-fold accumulation in freshwater mussel (*Dreissena polymorpha*) (Contardo-Jara et al. 2010) agrees with low calculated BCF-values (4.5 – 57). The experimental log K_{ow} of 1.88 furthermore supports BCF <100.

Metabolites

Metoprolol is almost completely metabolized in the liver (first-pass effect). The main metabolite formed in humans by oxidation is α-hydroxymetoprolol (Kümmerer et al. 2009). The main metabolite formed in the environment is atenolol acid (LANUV NRW 2007). Kümmerer et al. (2009) have listed five major metabolites:

- α-Hydroxymetoprolol [CAS 56392-16-6]
- O-Demethylmetoprolol [CAS 62572-94-5]
- Atenolol acid [CAS 56392-14-4]
- 2-Hydroxy-3-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]propanoic acid (deaminated metoprolol) [CAS 56392-15-5]
- N-Nitrosometoprolol (potentially) [CAS 134720-05-1]

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	16.9 $g.L^{-1}$ (experimental)	(US EPA 2012a)
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	3,84 x 10^{-5} Pa at 25°C (calculated)	(US EPA 2012a)
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	1.42 x 10^{-8} (calculated)	(US EPA 2012a)
Adsorption		
	Soil K_d = 75.5 $L.kg^{-1}$	(Sundstøl Eriksen et al. 2009)
	Soil K_d = 28.0 ± 0.7 $L.kg^{-1}$	(Barron et al. 2008)
	Sludge K_d = 18.5 ± 1.0 $L.kg^{-1}$	(Barron et al. 2008)
	K_d = 37 $L.kg^{-1}$	(Grung et al. 2008)
Organic carbon – water partition coefficient (K_{oc})	Soil K_{oc} = 563 $L.kg_{oc}^{-1}$	(Barron et al. 2009)
	Soil K_{oc} = 3773 $L.kg^{-1}$	(Sundstøl Eriksen et al. 2009)
	K_{oc} = 30 – 110 $L.kg^{-1}$ (calculated)	(US EPA 2012a)
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	WF (fraction remaining in the water phase) = 81%	(BLAC 2003)

Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (log K_{ow})	1.88 (experimental)	(US EPA 2012a)
	1.63 – 1.76 (calculated)	(US EPA 2012b)
	1.69 – 2.3 (diverse sources)	(KIWA 2000)
	2.04, 1.88	(LANUV NRW 2007)
BCF (measured)	freshwater mussel (*Dreissena polymorpha*): 20	(Contardo-Jara et al. 2010)
BCF (calculated)	4.5 – 8.0	(US EPA 2012a)
	7.9	(van der Aa et al. 2011)
	57	(US EPA 2012b)

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	Cannot be estimated	(US EPA 2012a)
Photolysis	$T_{1/2}$ (air) = 0.1 h	(US EPA 2012a)
	Reduced atmospheric oxidation due to sorption to airborne particulates	(US EPA 2012a)
Biodegradation	Not readily biodegradable	(US EPA 2012a)
	Biodegradation: 39 %	(LANUV NRW 2007)
	DT_{50} (soil) = 20 d	(Sundstøl Eriksen et al. 2009)
	Negligible transformation in sediment systems	(Grung et al. 2008)

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater	0.2 µg.L^{-1} (based on total consumption), 0.01 µg.L^{-1} (based on total consumption corrected for excreted fraction)	(Besse et al. 2008)
	Surface water (human metabolism and intermediate elimination in STP): 0.26 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	Surface water: 0.00005 µg.L^{-1}	(Sundstøl Eriksen et al. 2009)
	Freshwater: 2.2 µg.L^{-1}	(Cleuvers 2005)
	Water (regional scale, Spain): 0.00021 µg.L^{-1}	(Domènech et al. 2011)
Marine waters (coastal and/or transitional)	No data	
Sediment	Sludge: 753 µg.kg^{-1}	(Sundstøl Eriksen et al. 2009)
	Sediment (regional scale, Spain): 0.000017 µg.L^{-1}, suspended matter (regional scale, Spain): 0.00019 µg.L^{-1}	(Domènech et al. 2011)
Biota (freshwater)	No data	
Biota (marine)	No data	
Biota (marine predators)	No data	

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater	Surface water: 0.03-2.2 µg.L^{-1} Dutch surface water: <0.01-0.03 µg.L^{-1}	(KIWA 2000)
	The overall average of the 90th percentile concentration in Dutch sampling points of RIWA over 2010: 0.12 µg.L^{-1}	(van der Aa et al. 2011)
	Surface waters: 0.012 – 2.2 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	Groundwater: 0.02 – 0.11 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	River Main: 0.045 – 0.29 µg.L^{-1}, River Danube: <0.002 – 0.37 µg.L^{-1}	(Klasmeier et al. 2011)
	River Ruhr: 0.06 – 0.112 µg.L^{-1} (max: 0.22	(LANUV NRW

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
	µg.L^{-1})	2007)
	River Ebro, Spain: <0.002 – 0.034 µg.L^{-1}	(Ferreira da Silva et al. 2011)
Marine waters (coastal and/or transitional)	San Francisco Bay, Ca, USA: median: 0.0017 µg.L^{-1}, max: 0.0262 µg.L^{-1}	(Klosterhaus et al. 2013)
WWTP effluent	STP effluent: 0.73 µg.L^{-1} Dutch STP effluents: 0.22-0.53 µg.L^{-1}	(KIWA 2000)
	Concentrations in STP effluents: range: 0.28 – 4.0 µg.L^{-1}, median: 1.3 µg.L^{-1}, 90th percentile: 2.4 µg.L^{-1}	(van der Aa et al. 2011)
	Concentrations in Bavarian STP effluents: 0.44 – 3.6 µg.L^{-1}	(Klasmeier et al. 2011)
	STP influent: 0.16 – 15 µg.L^{-1}, STP effluent: 0.73 – 9.12 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
Sediment	Sewage sludge: 31 – 130 µg.kg^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	Sediment, San Francisco Bay, Ca, USA: < reporting limit	(Klosterhaus et al. 2013)
	River Ebro, Spain: sediment: <10 – 33.5 µg.kg^{-1}, suspended solids: 1.58 – 7.59 µg.kg^{-1}	(Ferreira da Silva et al. 2011)
Biota	Mussels (ribbed horsemussel *Geukensia demissa*), San Francisco Bay, Ca, USA: < reporting limit	(Klosterhaus et al. 2013)
Biota (marine predators)	No data	

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data were extracted from the open literature. The data had already undergone thorough peer review and are considered valid for the derivation of EQS. The critical data have been determined in a GLP-study with the purpose of deriving quality standards for surface waters (Bruns and Knacker 1998) and are considered Klimisch 1 (valid without restrictions (Klimisch et al. 1997)). Other relevant data have been quality-assessed as Klimisch 2 (valid with (minor) restrictions (Klimisch et al. 1997)) within a study aiming to derive proposals for acute and chronic quality standards for selected swiss-relevant substances (Oekotoxzentrum 2013). The actual concentrations of the test substances in the test media of the GLP-study (Bruns and Knacker 1998) were measured. Significant differences between nominal and measured toxicity values are unlikely due to the minor degradability of metoprolol.

Metoprolol metabolites (α-hydroxymetoprolol [CAS 56392-16-6], O-demethylmetoprolol [CAS 62572-94-5], atenolol acid [CAS 56392-14-4], 2-hydroxy-3-[4-(2-methoxyethyl)phenoxy]-propanoic acid (deaminated metoprolol) [CAS 56392-15-5], N-nitrosometoprolol (potentially) [CAS 134720-05-1]) were included in the literature search for aquatic ecotoxicity data to assess their ecotoxicological relevance. Data on aquatic effects of metoprolol metabolites were not

available. Mammalian toxicity is less than the parent compound (Kümmerer et al. 2009). Fenner et al. (2011) extrapolated a similar relative risk for effects on aquatic organisms of atenolol acid as the parent compound, though with major uncertainties.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute and long-term toxicity results are available from species across three trophic levels (fish, invertebrates, algae/aquatic plants, bacteria).

Algae are the most sensitive organisms in acute tests with metoprolol compared to fish, crustaceans, aquatic plants and bacteria. From the acute data the lowest short-term result is the 96 h EbC_{50} of 1800 µg.L^{-1} for the algae *Desmodesmus subspicatus* (Bruns and Knacker 1998). Slightly less sensitivities are observed for crustaceans (*Ceriodaphnia dubia* 48 h LC 50 = 8800 µg.L^{-1} (Huggett et al. 2002)). Acute effect concentrations for fish, aquatic plants and bacteria are at least 10-fold higher.
The value of 1800 µg.L^{-1} for the algae *Desmodesmus subspicatus* has been used for MAC-$QS_{freshwater}$ derivation.

Among the conventional chronic endpoints algae (*Desmodesmus subspicatus* NOEC = 430 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998)) are most sensitive, followed by crustaceans (*Daphnia magna* 9 d NOEC = 3200 µg.L^{-1} (Dzialowski et al. 2006)). Chronic fish toxicities are less sensitive, e.g. *Oncorhynchus mykiss* mortality 28 d NOEC = 18700 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998)). Cytopathology of fish (*Oncorhynchus mykiss*) liver, kidney and gills are more sensitive chronic endpoints with 28 d LOEC/NOEC ranging between 1 and 20 µg.L^{-1} (Triebskorn et al. 2007). Because the effects on clinical chemistry are reversible (Schwaiger 2014) and the relevance of these endpoints for fish populations is not certain as yet, these data are not used for the QS derivations. Further evaluations of the study by Triebskorn et al. (2007) may cause a revision of the present QS derivations.
The lowest long-term test result, the algae (*Desmodesmus subspicatus*) NOEC of 430 µg.L^{-1}, was used for the AA-QS derivation.

There are no studies with marine species available.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants	**Freshwater**	Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth rate 72 h E_rC_{50} = 7900 µg.L^{-1}	(Cleuvers 2005)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth rate 72 h E_rC_{50} = 7300 µg.L^{-1}	(Cleuvers 2003)
		Algae, Desmodesmus subspicatus growth rate 72 h E_rC_{50} = 7300 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth 96 h E_rC_{50} = 9700 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* biomass 72 h E_bC_{50} = 2100 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)

ACUTE EFFECTS			Master reference
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* biomass 96 h E_bC_{50} = 1800 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* photosynthesis inhibition after 24-h growth using the ToxY-PAM with the endpoint "inhibition of PSII quantum yield" EC_{50} = 40 000 µg.L^{-1}	(Escher et al. 2006)
		Aquatic plant, *Lemna minor* growth rate 7 d E_rC_{50} = >320 000 µg.L^{-1}	(Cleuvers 2005)
	Marine	No data	
Invertebrates	**Freshwater**	Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 24 h EC_{50} = 120 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 24 h LOEC = 100 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 24 h NOEC = 40 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Crustacean, *Daphnia magna* mortality 48 h LC_{50} = 63 900 µg.L^{-1}	(Huggett et al. 2002)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 48 h LC_{50} = 76 200 µg.L^{-1}	(Villegas-Navarro et al. 2003)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 48 h EC_{50} = 200 000 µg.L^{-1}	(Hernando et al. 2004)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 48 h EC_{50} = 438 000 µg.L^{-1}	(Cleuvers 2005)
		Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* mortality 48 h LC_{50} = 8800 µg.L^{-1}	(Huggett et al. 2002)
		Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* immobilisation 48 h EC_{50} = 453 000 µg.L^{-1}	(Fraysse and Garric 2005)
		Crustacean, *Thamnocephalus platyurus* mortality 24 h LC_{50} = 77 500 µg.L^{-1}	(Nalecz-Jawecki and Persoone 2006)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	

ACUTE EFFECTS			Master reference
Fish	**Freshwater**	*Oryzias latipes* mortality 48 h LC_{50} >100 000 µg.L^{-1}	(Huggett et al. 2002)
		Danio rerio mortality 48 h LC_{50} = 2 850 000 µg.L^{-1}	(Kehrer 2008)
		Danio rerio embryo heart rate 48 h LOEC = 1 000 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Danio rerio embryo heart rate 48 h NOEC = 500 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		Bacteria, *Vibrio fischeri* 30 Min. EC_{50} = 144 000 µg.L^{-1}	(Escher et al. 2006)
		Bacteria, *Pseudomonas putida* 16 h EC_{50} >1 000 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants	**Freshwater**	Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth 72, 96 h NOEC = 430 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth 72, 96 h LOEC = 940 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Aquatic plant, *Lemna minor* growth rate 7 d NOEC >320 000 µg.L^{-1}	(Cleuvers 2005)
	Marine	No data	
Invertebrates	**Freshwater**	Crustacean, *Daphnia magna* growth 9 d LOEC = 12 000 µg.L^{-1}	(Dzialowski et al. 2006)
		Crustacean, *Daphnia magna* growth 9 d NOEC = 6150 µg.L^{-1}	(Dzialowski et al. 2006)
		Crustacean, *Daphnia magna* fecundity 9 d LOEC = 6000 µg.L^{-1}	(Dzialowski et al. 2006)
		Crustacean, *Daphnia magna* fecundity 9 d NOEC = 3200 µg.L^{-1}	(Dzialowski et al. 2006)
		Crustacean, *Daphnia magna* heart rate 9 d LOEC = 3100 µg.L^{-1}	(Dzialowski et al. 2006)

		Crustacean, *Daphnia magna* reproduction 21 d EC_{50} = 59 100 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Crustacean, *Daphnia magna* reproduction 21 d LOEC = 100 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Crustacean, *Daphnia magna* reproduction 21 d NOEC = 40 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Crustacean, *Daphnia magna* growth 21 d LOEC = 16 400 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Crustacean, *Daphnia magna* growth 21 d NOEC = 6400 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* liver cytopathology 28 d LOEC = 1 µg.L^{-1}	(Triebskorn et al. 2007)
		Oncorhynchus mykiss kidney cytopathology 28 d LOEC = 1 µg.L^{-1}	(Triebskorn et al. 2007)
		Oncorhynchus mykiss gill cytopathology 28 d LOEC = 20 µg.L^{-1}	(Triebskorn et al. 2007)
		Oncorhynchus mykiss gill cytopathology 28 d NOEC = 5 µg.L^{-1}	(Triebskorn et al. 2007)
		Oncorhynchus mykiss mortality 28 d LC_{100} = 275 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Oncorhynchus mykiss mortality 28 d LC_{50} = 71 700 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Oncorhynchus mykiss mortality 28 d LOEC = 45 800 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
		Oncorhynchus mykiss mortality 28 d NOEC = 18 700 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		Bacteria, *Pseudomonas putida* 16 h NOEC >1 000 000 µg.L^{-1}	(Bruns and Knacker 1998)

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The acute effect concentrations for the most sensitive species, algae, are about one order of magnitude lower compared to the data from other trophic levels.
The lowest short-term result is the E_bC_{50} of 1800 µg.L^{-1} for algae *Desmodesmus subspicatus* (Bruns and Knacker 1998). Slightly less sensitive are crustaceans (*Ceriodaphnia dubia* 48 h LC_{50} = 8800 µg.L^{-1} (Huggett et al. 2002)). The algae EC_{50} was used for the MAC-QS $_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10.
The assessment results in a MAC-QS$_{freshwater, eco}$ value of 180 µg.L^{-1}.

Marine environment

There are no short-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for MAC-QS$_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 18 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. Among the conventional endpoints algae (*Desmodesmus subspicatus* NOEC = 430 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998)) are most sensitive, followed by crustaceans (*Daphnia magna* 9 d NOEC = 3200 µg.L^{-1} (Dzialowski et al. 2006)). Chronic fish toxicities are less sensitive, e.g. *Oncorhynchus mykiss* mortality 28 d NOEC = 18700 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998)).

Clinical chemistry and cytopathology of fish (*Oncorhynchus mykiss*) liver, kidney and gills are more sensitive chronic endpoints with 28 d LOEC/NOEC ranging between 1 and 20 µg.L^{-1} (Triebskorn et al. 2007). Because the effects on clinical chemistry are reversible (Schwaiger 2014) and the relevance of these endpoints for fish populations is not certain as yet, these data are not used for the QS derivations. Further evaluations of the study by Triebskorn et al. (2007) may cause a revision of the present QS derivations.

The lowest long-term NOEC for algae (*Desmodesmus subspicatus* NOEC = 430 µg.L^{-1} (Bruns and Knacker 1998))) was used for the AA-QS derivation applying an assessment factor of 10.
The assessment results in an AA-QS $_{freshwater, eco}$ value of 43 µg.L^{-1}.

Marine environment

There are no long-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for AA-QS$_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 4.3 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of the QS$_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

Freshwater and marine environment

The criteria triggering an assessment for sediment effects are not met. The organic carbon adsorption coefficients vary, but are mostly below the trigger value of 1000 L.kg^{-1}. As well, the log K_{ow} (1.88) is clearly below the trigger value of 3.

An assessment for sediments was not performed. $QS_{sediment}$ was not derived.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth 96 h E_bC 50 = 2100 µg.L^{-1}	10	180 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	18 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth 96 h NOEC = 430 µg.L^{-1}	10	43 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	4.3 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Not required
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Not required

8.5 Secondary poisoning

The criteria triggering an assessment for secondary poisoning are not met. The experimental and calculated BCF-values are low (<100) and the log K_{ow} (1.88) is below the trigger value of 3. An assessment for secondary poisoning was not performed. A $QS_{biota, sec pois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$QS_{secpois}$	-	-	Not required

8.6 Human Health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	Tolerable Daily Intake (TDI): 14 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	(Schriks et al. 2010)
CMR	---	

Metoprolol does not meet the criteria for classification and labelling for carcinogenic, mutagenic, reproduction and/or high chronic toxicity. No $QS_{biota, hh food}$ was derived.

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$
Human health	---	---	Not required

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	drinking water (provisional) guideline value: 50 µg.L^{-1}	(Schriks et al. 2010)
	ERL drinking water: 50 µg.L^{-1}	(Smit and Wuijts 2012)
	Generic drinking water standard: 0.1 µg.L^{-1}	(European Commission 1998)
ADI	Tolerable Daily Intake (TDI): 14 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	(Schriks et al. 2010)

8.7 Mode of action

Metoprolol is a selective β1 receptor blocker used in treatment of several diseases of the cardiovascular system, especially hypertension. Metoprolol competes with adrenergic neurotransmitters such as catecholamines for binding at beta(1)-adrenergic receptors in the heart. Beta(1)-receptor blockade results in a decrease in heart rate, cardiac output, and blood pressure (http://www.drugbank.ca/drugs/DB00264). (Smit and Wuijts 2012).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Barron, L., J. Havel, M. Purcell, M. Szpak, B. Kelleher, and B. Paull. 2009. Predicting sorption of pharmaceuticals and personal care products onto soil and digested sludge using artificial neural networks. Analyst **134**:663-670.

Barron, L., J. Havel, M. Szpak, M. Purcell, and B. Paull. 2008. Using artificial neural networks to predict the fate of pharmaceuticals and personal care products in the soil environment.

Besse, J. P., C. Kausch Barreto, and J. Garric. 2008. Exposure assessment of pharmaceuticals and their metabolites in the aquatic environment: application to the French situation and preliminary prioritization. J.Human Ecol.Risk Assessm. **14**:665-695.

BLAC. 2003. Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Freie und Hansestadt Hamburg Hamburg, Germany.

Bruns, E., and T. Knacker. 1998. Untersuchung der Wirkung gefährlicher Stoffe auf aquatische Organismen zur Ableitung von Zielvorgaben in Oberflächengewässern. Umweltbundesamt, Berlin, Germany.

Bundesministerium für Gesundheit. 2013. Daten des Gesundheitswesens.

Cleuvers, M. 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. Toxicology Letters **142**:185-194.

Cleuvers, M. 2005. Initial risk assessment for three ß-blockers found in the aquatic environment. Chemosphere **59**:199-205.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Contardo-Jara, V., S. Pflugmacher, G. Nützmann, W. Kloas, and C. Wiegand. 2010. The ß-receptor blocker metoprolol alters detoxification processes in the non-target organism Dreissena polymorpha. Environmental Pollution **158**:2059-2066.

Domènech, X., M. Ribera, and J. Peral. 2011. Assessment of Pharmaceuticals Fate in a Model Environment. Water Air Soil Pollut. **218**:413-422.

Dzialowski, E. M., P. K. Turner, and B. W. Brooks. 2006. Physiological and Reproductive Effects of Beta Adrenergic Receptor Antagonists in Daphnia magna. Arch.Environ.Contam.Toxicol. **50**:503-510.

Ebert, I., and A. Hein. 2013. Pharmaceuticals in the Environment – A first Compilation of German Monitoring Data. Umweltbundesamt, IV 2.2.

Escher, B. I., N. Bramaz, M. Richter, and J. Lienert. 2006. Comparative Ecotoxicological Hazard Assessment of Beta-Blockers and Their Human Metabolites Using a Mode-of-Action-Based Test Battery and a QSAR Approach. Environ.Sci.Technol. **40**:7402-7408.

European Commission. 1998. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption (Drinking Water Directive).

European Commission. 2008. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

European Union. 2011. Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Fenner, K., S. Kern, J. Neuwöhner, J. Hollender, H. Singer, M. Schärer, R. Muralt, M. Reinhardt, and B. I. Escher. 2011. Transformationsprodukte von organischen Mikroverunreinigungen. gwa **5**:335-345.

Ferreira da Silva, B., A. Jelic, R. López-Serna, A. S. Mozeto, M. Petrovic, and D. Barceló. 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. Chemosphere **85**:1331-1339.

Fraysse, B., and J. Garric. 2005. Prediction and experimental validation of acute toxicity of á-blockers in Ceriodaphnia dubia. Environ.Toxicol.Chem. **24**:2470-2476.

Grung, M., T. Källqvist, S. Sakshaug, S. Skurtveit, and K. V. Thomas. 2008. Environmental assessment of Norwegian priority pharmaceuticals based on the EMEA guideline. Ecotox.Environ.Saf. **71**:328-340.

Hernando, M. D., M. Petrovic, A. R. Fernández-Alba, and D. Barceló. 2004. Analysis by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry and acute toxicity evaluation for á-blockers and lipid-regulating agents in wastewater samples. Journal of Chromatography A **1064**:133-140.

Huggett, D. B., B. W. Brooks, B. Peterson, C. M. Foran, and D. Schlenk. 2002. Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (ß-blockers) on aquatic organisms. Arch.Environ.Contam.Toxicol. **43**:229-235.

Jahnel, J., and et al. 2006. Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern für flussgebietsspezifische Stoffe, Teil 2. LAWA.

Kehrer, A. 2008. Die Wirkung von Pharmaka und Pestiziden einzeln und in Kombination auf die Embryonalentwicklung des Zebrabärblings (Danio rerio). Technische Universität Dresden, Dresden, Germany.

KIWA. 2000. Inventory on the presence of pharmaceuticals in dutch water.

Klasmeier, J., N. Kehrein, J. Berlekamp, and M. Matthies. 2011. Mikroverunreinigungen in oberirdischen Gewässern: Ermittlung des Handlungsbedarfs bei kommunalen Kläranlagen. Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück, Osnabrück.

Klimisch, H. J., E. Andreae, and U. Tillmann. 1997. A systematic approach for evaluating the quality of experimental and ecotoxicological data. Regul.Toxicol.Pharmacol. **25**:1-5.

Klosterhaus, S. L., R. Grace, C. Hamilton, and D. Yee. 2013. Method validation and reconnaissance of pharmaceuticals, personal care products, and alkylphenols in surface waters, sediments, and mussels in an urban estuary. Environment International **54**:92-99.

Kümmerer, K., A. Schuster, A. Längin, O. Happel, K. Schneider, and S. Gartiser. 2009. Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf. Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene (IUK) Universitätsklinikum Freiburg (UKF).

LANUV NRW. 2007. Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt Literaturstudie. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NordrheinWestfalen, Düsseldorf.

Metzger, J. W., B. Kuch, and C. Schneider. 2003. Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Stuttgart, Germany.

Nalecz-Jawecki, G., and G. Persoone. 2006. Toxicity of Selected Pharmaceuticals to the Anostracan Crustacean Thamnocephalus platyurus - Comparison of Sublethal and Lethal Effect Levels with the 1h Rapidtoxkit and the 24h Thamnotoxkit Microbiotests. Environ.Sci.Pollut.Res. **13**:22-27.

Oekotoxzentrum. 2013. Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen.

Ortiz de Garcia, S., G. P. Pinto, P. A. Garcia-Encina, and R. I. Mata. 2013. Ranking of concern, based on environmental indexes, for pharmaceutical and personal care products: An application to the Spanish case. Journal of Environmental Management **129**:384-397.

Schriks, M., M. B. Heringa, M. M. E. van der Kooi, P. de Voogt, and A. P. van Wezel. 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. Water Res. **44**:461-476.

Schwaiger, J. 2014. Anmerkungen zur Datenlage bei Metoprolol.

Smit, C. E., and S. Wuijts. 2012. Bijlage 3 bij RIVM-rapport 601714022 Specifeke verontreinigende en drink-water relevante stofen onder de Kaderrichtlijn water. RIVM Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, The Netherlands.

Sundstøl Eriksen, G., C. E. Amundsen, A. Bernhoft, T. Eggen, K. Grave, B. Halling-S›rensen, T. Källqvist, T. Sogn, and L. Sverdrup. 2009. Risk assessment of contaminants in sewage sludge applied on Norwegian soils. Norwegian ScientificCommittee for Food Safety.

Triebskorn, R., H. Casper, V. Scheil, and J. Schwaiger. 2007. Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) and common carp (Cyprinus carpio). Analytical and Bioanalytical Chemistry **387**:1405-1416.

US EPA. 2012a. EPI Suite v4.11. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC.

US EPA. 2012b. T.E.S.T. v4.1.

van der Aa, N. F. G. M., P. L. A. van Vlaardingen, L. C. van Leeuwen, and M. Post. 2011. Assessment of potential risks of 11 pharmaceuticals for the environment using environmental information from public databases. Bilthoven, The Netherlands.

Villegas-Navarro, A., E. Rosas-L, and J. L. Reyes. 2003. The heart of Daphnia magna: effects of four cardioactive drugs. Comparative Biochemistry and Physiology Part C **136**:127-134.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

MONOBUTYLTIN CATION

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk, Karsten Schlich
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 11
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 12
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 13
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 13
4.2 Specific Quality Standard (QS) 14
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 14
5.1 Summary of uses and quantities 14
5.2 Summary of estimated environmental emissions 15
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 16
6.1 Environmental distribution 17
6.2 Abiotic and biotic degradations 18
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 18
7.1 Estimated concentrations 18
7.2 Measured concentrations 19
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 19
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 19
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 21
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 22
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 23
8.5 Secondary poisoning 24
8.6 Human health 25
8.7 Mode of action 25
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 26
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 26
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 27

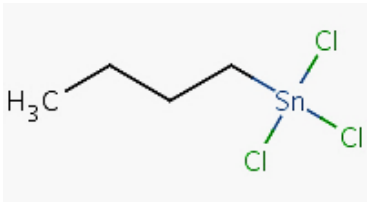
Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
AF	Assessment Factor
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
HOV	Health-oriented guidance value for drinking water
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAWA	Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. German Working Group on water issues of the Federal States and the Federal Government represented by the Federal Environment Ministry
LC_{50}	Concentration at which 50% mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
MBT	Monobutyltin
MBTC	Monobutyltin trichloride
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: The highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota,\ hh,\ food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw,\ eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment,\ fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment,\ fw,\ EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment,\ sw\ EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment,\ sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw,\ eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
TBT	Tributyltin
TDI	Tolerable Daily Intake
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHO	World health organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for the WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Monobutylzinn-Kation**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Butylzinn(3+)
CAS Name	Butylzinn(3+)
Stoffgruppe	Zinnorganische Verbindungen
CAS Nummer	78763-54-9
EC Nummer	-
Summenformel	C_4H_9Sn
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	175,8

Name	**Monobutylzinntrichlorid**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	n-Butylzinntrichlorid
CAS Name	-
Stoffgruppe	organische Verbindung
CAS Nummer	1118-46-3
EC Nummer	214-263-6
Summenformel	$C_4H_9Cl_3Sn$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	282,2

Mono- und Diorganozinnverbindungen werden in großem Umfang als Wärme- und Lichtstabilisatoren bei der Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC) vewendet (BfR, 2011).

Verhalten in der Umwelt

Für Monobutylzinn-Kation sind nur wenige Daten zum Verhalten in der Umwelt verfügbar. Das am meisten verwendete Monobutylzinnchlorid (CAS 1118-46-3) dissoziiert in Wasser rasch zu Monobutylzinn-Kationen und Chlorid (HSDB, 2007). Die vorliegende Bewertung wurde deshalb auf Basis der Daten zu Monobutylzinnchlorid vorgenommen.

Monobutylzinnchlorid ist mit 8,2 g.L^{-1} bei 20 °C mäßig wasserlöslich (WHO, 2006). Aufgrund dessen, dass Monobutylzinn primär als Kation vorliegt, wird eine hohe Adsorption an Schwebstoffe und Sediment angenommen.

In Versuchen gemäß OECD TG 301F ist Monobutylzinn leicht biologisch abbaubar (ECHA, 2013). Aufgrund der ermittelten Henry's Law Konstante kann es in der Wasserphase zu einer Verflüchtigung in die Atmosphäre kommen.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Mehrzahl der aufgeführten Daten wurde aus Literatur und existierenden Bewertungen entnommen. Effektkonzentrationen für Monobutylzinntrichlorid (MBTC) wurden mit dem Faktor 0,623 (Verhältnis der Molekularmasse MBTC/MBT) in Monobutylzinn-Kation (MBT)-Konzentrationen umgewandelt.

Der Bewertung liegen Daten aus Kurzzeit-Toxizitätstests für verschiedene Arten der drei Trophiestufen (Fisch, wirbellose Tiere und Algen) zugrunde. Die Algen reagierten am empfindlichsten in den Akuttests auf Monobutylzinntrichlorid. Das niedrigste Kurzzeitergebnis wurde für die marine Grünalge *Platymonas sp.* ermittelt. Hier lag die 96-h E_yC_{50} bei 0,056 µg MBT.L^{-1}. Die Süßwassergrünalge *Scenedesmus obliquus* weist mit einer 96-h E_yC_{50} von 0,059 µg MBT.L^{-1} eine vergleichbare Sensitivität auf (Huang et al., 1996). Ein mit der Grünalge *Desmodesmus subspicatus* durchgeführter, aktueller Test lieferte weniger kritische Daten. Hier ergab sich ein 72-h E_rC_{50} von 193 µg MBT.L^{-1} (ECHA, 2013).

Die drei für Grünalgenarten vorhandenen Daten (zwei Süßwasser und einer marinen Grünalgenart) weisen einen sehr großen Sensitivitätsunterschied auf. Die EC_{50} Werte von Huang et al. (1996) für die Süßwasser- und Salzwasseralge, die vergleichbare EC_{50} Werte aufweisen, sind um etwa das 1000-fache niedriger, als die im REACH Registrierungsdossier für MBTC, aus einer validen GLP Studie mit *Desmodesmus subspicatus,* aufgeführten Werte.
Die von Huang et al. (1996) präsentierten Werte für MBTC wurden ebenfalls als verlässlich eingestuft. Eine direkte Überprüfung der Testdaten war allerdings nicht möglich.

Zu Abklärung des Sensitivitätsunterschieds zwischen den verschiedenen Grünalgentests wird empfohlen, weitere Algentests nach OECD Richtlinie durchzuführen. Basierend auf der vorhandenen, unsicheren Datenlage erscheint die Ableitung einer endgültigen verlässlichen Umweltqualitätsnorm zur Zeit nicht sinnvoll.

Die im folgenden durchgeführten Ableitungen der verschiedenen QS für Süß- und Salzwasserorganismen wurde auf Basis der vorhandenen Daten durchgeführt. Hierbei wurde angenommen, dass die Daten von Huang et al. (1996) valide sind. Es wurde der „worst case“ betrachtet. Ebenso wurde aber auch eine Ableitung auf Basis der ECHA Daten (ECHA, 2013) durchgeführt.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie zur QN-Ableitung	Bewertungsfaktor	Vorläufige QN *
$MAC_{freshwater, eco}$	*Platymonas sp.* / 96 h	10	0,0056 µg.L^{-1} worst case
$MAC_{saltwater, eco}$	E_YC_{50} : 0,056 (µg MBT.L^{-1})	10	0,0056 µg.L^{-1} worst case
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*D. subspicatus* / 72 h	10	19,3 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$	E_rC_{50} : 193,1 (µg MBT.L^{-1})	100	1,93 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Platymonas sp* / 96 h	100	0,0006 µg.L^{-1} worst case
AA-$QS_{saltwater, eco}$	E_YC_{50} : 0,056 (µg MBT.L^{-1})	1000	0,00006 µg.L^{-1} worst case
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*D. subspicatus* / 72 h	10	0,75 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 7,5 (µg MBT.L^{-1})	100	0,075 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	AA-QS_{fw} = 0.0006 µg.L^{-1} (worst case)	EqP	1.4 µg.kg^{-1}_{ww} worst case 3.6 µg.kg^{-1}_{dw} worst case
$QS_{sediment, freshwater}$	AA-QS_{fw} = 0.75 µg.L^{-1}	EqP	1731 µg.kg^{-1}_{ww} 4500 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	AA-QS_{sw} = 0.00006 µg.L^{-1} (worst case)	EqP	0.14 µg.kg^{-1}_{ww} worst case 0.36 µg.kg^{-1}_{dw} worst case
$QS_{sediment, saltwater}$	AA-QS_{sw} = 0.075 µg.L^{-1}	EqP	173 µg.kg^{-1}ww 450 µg.kg^{-1}dw
$QS_{biota, sec pois}$	Rat / Oral diet / Combined repeated dose and reproduction / developmental screening study NOAEL: 96 mg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (M) NOAEL: 101 mg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (F)	EqP	6622 µg.$kg_{biota\ ww}^{-1}$ (52.6 µg.L^{-1})
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

* Zu Abklärung des Sensitivitätsunterschieds zwischen den verschiedenen Grünalgentests wird empfohlen, weitere Algentests nach OECD Richtlinie durchzuführen.

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Von der vorhandenen Datenlage ausgehend wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ aus dem vereinten Datensatz die niedrigste EC_{50} für die marine Alge *Platymonas sp.* verwendet. Die E_YC_{50} lag in diesem Versuch bei 0,056 µg MBT.L^{-1}. Für MBT liegt ein kompletter Datensatz zur akuten Wirkung auf Organismen dreier trophischer Ebenen vor. In diesem Datensatz sind die Algen eindeutig ist die empfindlichste Spezies, die demnach besonders sensitiv auf die Zell-

membran/Zytoskelett beeinflussende Wirkung des MBT reagieren.. Gemäß dem TGD für UQN wird auf dieser Grundlage ein Bewertungsfaktor von 10 für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet. Mit dem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,0056 µg.L^{-1}.

Unter der Annahme, dass die Ergebnisse von Huang et al. (1996) einen Ausreißer darstellen könnten, stellt die E_rC_{50} von 193,1 µg MBT.L^{-1} den niedrigsten Wert für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ dar. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Datenlage würde gemäß des TGD für UQN Ableitungen (EC, 2011) ein Bewertungsfaktor von 10 (siehe oben) angewandt. Hieraus würde sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 19,3 µg MBT.L^{-1} für Süßwasser und für den marinen Bereich ergeben.

Meeresumwelt

Die repräsentative Spezies für marine aquatische Organismen ist mit der marinen Alge *Platymonas sp.* in dem Gesamtdatensatz zur Ableitung der MAC-QS enthalten. Aufgrund dessen, dass die empfindlichste taxonomische Gruppe in dem Datensatz enthalten ist, wurde der Bewertungsfaktor 10 ebenfalls für die Ableitung der marinen Qualitätsnorm angewandt. Daraus ergibt sich ein MAC-$QS_{saltwater,eco}$ von 0,0056 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ waren Langzeitergebnisse aus chronischen Studie mit Algen und Daphnien verfügbar. Die niedrigste NOEC ist die 72-h NOEC von 7,5 µg MBT.L^{-1} aus einer Studie mit der Grünalge *Desmodesmus subspicatus* (ECHA, 2013). Diese NOEC liegt über dem 96-h EC_{50} von 0,056 µg MBT.L^{-1} aus einer Studie zur akuten Wirkung von MBT mit der marinen Alge *Platymonas sp.* (Huang et al. 1996).
Nach dem konservativen Bewertungsansatz des TGD für UQN (EC, 2011) muss dann für die AA-$QS_{freshwater, eco}$ die niedrigste akute Wirkungkonzentration (96-h EC_{50} von 0,056 µg MBT.L^{-1} für *Platymonas* sp.) der Studie von Huang et al. (1996) verwendet werden und ein Bewertungsfaktor von 100 für die Ableitung herangezogen werden.
Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,00056 µg.L^{-1}, gerundet 0,0006 µg.L^{-1}. Basierend auf der vorhandenen, unsicheren Datenlage erscheint die Ableitung einer endgültigen verlässlichen Umweltqualitätsnorm zurzeit nicht sinnvoll.

Meeresumwelt

Die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurde auf Basis der niedrigsten akuten Wirkkonzentration durchgeführt. Gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) wurde eine Bewertungsfaktor von 1000 gewählt, der 10x höher als der verwendete Bewertungsfaktor für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ war.
Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,000056 µg.L^{-1}, gerundet 0,00006 µg.L^{-1}.

Unter der Annahme, dass die Ergebnisse von Huang et al. (1996) einen Ausreißer darstellen könnten, wurde auf die 72-h NOEC von 7,5 µg MBT.L^{-1}, aus der Studie mit der Grünalge *Desmodesmus subspicatus*, ein Bewertungsfaktor von 10 angewendet. Der Bewertungsfaktor ist darin begründet, dass zwei NOEC Werte für die empfindlichste Spezies vorliegen. Es ergibt sich eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,75 µg MBT.L^{-1} und eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,075 µg MBT.L^{-1}.

Dieser AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,75 µg MBT.L^{-1} ist vergleichbar mit dem von Environment Canada (2009) abgeleiteten PNEC von 1,6 µg MBT.L^{-1} und liegt unter der PNEC der WHO (2006) und der RPA (2003).

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen, basierend auf dem log K_{ow}, sind nicht erfüllt. Die log Kow Werte von 0,09 – 0,41 liegen unter dem Schwellenwert von 3. Allerdings deuten die verfügbaren Adsorptionskoeffizienten (K_{oc} und K_d Werte) auf eine Adsorption an Schwebstoffe und Sediment aufgrund des kationischen Charakters von MBT hin.

Weil für Sedimentorganismen keine Testergebnisse aus Langzeit- oder Kurzzeit-Toxizitätstests vorlagen, wurde die Ermittlung der Qualitätsnormen $QS_{sediment}$ anhand des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatzes (Equilibrium Partitioning – EqP) nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) durchgeführt. Es wurde mit den „worst-case“ AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,0006 µg.L^{-1} und AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,00006 µg.L^{-1} sowie einem mittleren K_d-Wert von 3000 L.$kg.^{-1}$ ein $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 3,6 µg MBT.kg^{-1} (TG) für Süßwasser und entsprechend ein $QS_{sediment, sw, EqP}$ von 0,36 µg µg MBT.kg^{-1} (TG) für den marinen Bereich abgeleitet

Die entsprechenden Berechnungen mit den „best case“ AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0.75 µg.L^{-1} und AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0.075 µg.L^{-1} sowie dem mittleren K_d of 3000 L.kg^{-1}, ergaben für Süßwassersedimente einen $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 4500 µg.kg^{-1} (TG) und für den marinen Bereich einen $QS_{sediment, sw, EqP}$ of 450 µg.kg^{-1} (TG).

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Der BCF von MBT liegt in einem Bereich von 3 bis 126. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung im Hinblick auf den Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette sind erfüllt, da der Schwellenwert von > 100 überschritten ist. Eine mögliche Bioakkumulation von Monobutylzinn in der Nahrungskette kann nicht ausgeschlossen werden.

Für die Ableitung einer $QS_{biota\ sec\ pois}$ wurde der NOAEL von 96 000 µg.kg^{-1} KG.d^{-1} aus der Studie „Combined Repeated Dose Toxicity Study with the Reproduction/Developmental Toxicity Screening Test“ (ECHA, 2013) herangezogen. Die Ableitung von $QS_{biota\ sec\ pois}$ wurde gemäß der Leitlinie „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, Guidance Document No. 27, Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)“ (EC, 2011) durchgeführt. Dabei wurde für die Umrechnung von NOAEL (Dosis) in NOEC (Konzentration) der Umrechnungsfaktor 10 angewandt. Hieraus ergab sich ein $NOEC_{oral}$ von 960 000 µg.kg^{-1} und bezogen auf MBT eine $NOEC_{oral}$ von 596 000 µg MBT.kg^{-1}.

Die $QS_{biota, sec\ pois}$ wurde auf Basis des Standardansatzes des TGD für UQN (EC, 2011) bestimmt. Ein Bewertungsfaktor von 90 wurde angewandt, da die Dauer der Studie 13 Wochen betrug. Es ergab sich ein $QS_{biota, sec\ pois}$ von 6622 µg.$kg^{-1}{}_{biota\ ww}$.

Für die Ableitung der Qualitätsnorm für die Wasserphase, sowohl von Süß- als auch von Meerwasser, wurde der Default-BMF von 1 gemäß der Leitlinie (EC, 2011) angewandt (K_{ow} < 4,5). Hieraus berechnete sich mit dem $QS_{biota, sec\ pois}$ von 6622 µg.$kg^{-1}{}_{biota\ ww}$ und dem höchsten BCF von 126 eine Qualitätsnorm für Süß- und Salzwasser Ökosysteme $QS_{biota, sec\ pois}$ von 52.6 µg.L^{-1}.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz gesteuert. Für Monobutylzinn wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) Die Substanz ist leicht biologisch abbaubar <u>Persistenz</u>: DT_{50} (Wasser): keine Daten DT_{50} (Wasser/Sediment): keine Daten DT_{50} (Boden): keine Daten <u>Bioakkumulation</u> BCF = 126 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nein

Existierende UQN-Vorschläge

PNEC[1]	1,6 µg.L^{-1} (dargestellt für MBT)	Environment Canada (2009)
PNEC[1]	25 µg.L^{-1} (MBTC) 15,6 µg.L^{-1} (dargestellt für MBT)	WHO (2006)
PNEC[1]	10,5 µg.L^{-1} (Sn) 25 µg.L^{-1} (MBTC) 15,6 µg.L^{-1} (dargestellt für MBT)	RPA (2003)
JD-UQN[2] (vorläufiger Wert)	0,0006 µg.L^{-1} Süßwasser 0,0006 µg.L^{-1} Salzwasser	Nendza, (2010).
ZHK-UQN[3] (vorläufiger Wert)	0,006 µg.L^{-1} Süßwasser 0,006 µg.L^{-1} Salzwasser	
$UQN_{Sediment}$ (vorläufiger Wert)	1,8 µg.kg^{-1} Sediment TG	

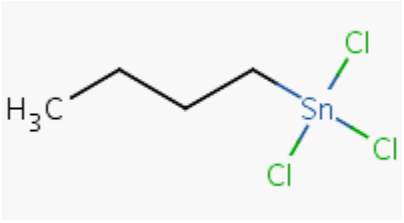
[1] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)

[2] JD-UQN oberirdische Gewässer einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer nach § 7 Absatz 5 Satz des Wasserhaushaltsgesetzes (gleichwertig dem AA-QS)

[3] ZHK-UQN oberirdische Gewässer einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer nach § 7 Absatz 5 Satz des Wasserhaushaltsgesetzes (gleichwertig dem AA-QS)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Monobutyltin**
Chemical name (IUPAC)	Butyltin(3+)
CAS name	Butyltin(3+)
Chemical class	Organotin compounds
CAS number	78763-54-9
EC number	-
Molecular formula	C_4H_9Sn
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	175.8

Common name	**Monobutyltin trichloride**
Chemical name (IUPAC)	n-Butyltin trichloride
CAS name	
Chemical class	Organotin compounds
CAS number	1118-46-3
EC number	214-263-6
Molecular formula	$C_4H_9Cl_3Sn$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	282.2

Monobutyltin cation is a degradation product of the mono- and di-substituted organotins. As monobutyltin trichloride is the most widely used parent substance the assessment for monobutyltin cation was based on the data available for monobutyltin trichloride.

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

The majority of the presented data was extracted from the organotin compounds evaluation performed by Risk & Policy Analysts Limited (RPA, 2003) and published in the report „Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of organostannic compounds (excluding use in antifouling paints)“. The data from Environment Canada (2009) and WHO (2006) reports were also considered as peer reviewed and included for the assessment.

Anhang III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not included
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Not included
Biocides (98/8/EC)	Not included in Anhang I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils the T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) Readily biodegradable (RPA, 2003) <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = no data DT_{50} (water/sediment) no data DT_{50} (soil) = no data <u>Bioaccumulation</u> BCF = 126 (MBTC) (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1A or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2). Toxicity criteria are met as follows: Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 0.01 $mg.L^{-1}$ for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	No

Existing EQS for monobutyltin

PNEC[1]	1.6 µg.L^{-1} (MBT)	Environment Canada (2009)
PNEC[1]	25 µg.L^{-1} (MBTC) 15.6 µg.L^{-1} (MBT)	WHO (2006)
PNEC[1]	10.5 µg.L^{-1} (Sn) 25 µg.L^{-1} (MBTC) 15.6 µg.L^{-1} (MBT)	RPA (2003)
AA-EQS (tentative)	0.0006 µg.L^{-1} (MBT)	Nendza, (2010)
MAC-EQS (tentative)	0.006 µg.L^{-1} (MBT)	
QS_{biota} (tentative)	900000 µg.kg^{-1} (MBT)	
AA-$QS_{freshwater, sed}$ (tentative)	1.8 µg.kg^{-1} (MBT)	

A tentative EQS of 0.0006 µg.L^{-1} was proposed in a datasheet prepared by LAWA expertgroup "Stoffe" (Nendza, 2010).

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

Short-term toxicity results were available for species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae), whereas long-term results were available only for algae. However, the 72-h NOEC of 7.5 µg MBT.L^{-1} for *Desmodesmus subspicatus* appeared to be less critical as the estimated 96-h EC_{50} for *Scenedesmus obliquus*. Thus an AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation was based on the data obtained in acute tests.

The potential to sorb to suspended matter and/or sediment indicates a possible risk for benthic and sediment-dwelling organisms. Thus, an assessment for sediment was performed and a QS for sediment was derived.

A biota assessment has been performed as bioaccumulation of monobutyltin in the food web cannot be excluded. A quality standard for secondary poisoning was derived based on the data of a combined repeated dose toxicity study in rat.

No assessment for human health via consumption of fishery products is required.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.00056**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.000056**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.0056**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]		

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.00056	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.000056	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	0.001	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	0.001	
Predators (secondary poisoning)	[µg.$kg_{biota\ ww}^{-1}$] [µg.L^{-1}]	6622 52.6	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	No assessment performed	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	No assessment performed	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

„The largest use for tin compounds is in the stabilization of PVC. Stabilizers are used in all PVC products in order to avoid decomposition while heating during processing and also to reduce deterioration through exposure to ultraviolet light and weathering (EVC, 1996). The consumption of tin stabilizers in Europe is about 15 000 tonnes per year, of which about 60 % is used for food (and medical) packaging and 40 % for technical applications (ESPA, 2002)“, as cited by WHO (2006).

„Mono and di-substituted organotins are generally considered together and are used as PVC stabilisers, as catalysts and in glass coating. […] It should be noted that uses of the tri-substituted organotins and uses of the mono/disubstituted compounds do not overlap. Thus, for example, mono/di compounds are not suitable for use as biocides and tri-substituted compounds are not suitable as PVC stabilisers.“ (RPA, 2005).

„Tin stabilizers are divided into two main categories: tin carboxylates (stabilizers with tin–oxygen bonds) and tin mercaptides (stabilizers with tin–sulfur bonds). Tin carboxylate stabilizers are typically used in outdoor applications owing to their ability to provide light and weathering stability. Examples include transparent panels and translucent doublewall panels for greenhouses. Tin mercaptide stabilizers allow the production of clear, rigid vinyl commodities even under highdemanding processing conditions. The most common stabilizers are produced by reaction of mono- and dialkyltin chlorides with mercaptoesters.“, as cited by WHO (2006).

The table below shows the common uses of different organotin compouds in Europa, as presented by WHO (2006).

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

Table 2: Organotin uses and quantities sold in the EU (estimates for 2002).[a]

Organotin	Applications	Quantity (tonnes/year)
Tetrasubstituted	Intermediate in synthesis	N/A
Trisubstituted	Biocide[b]	<100
	Pesticide	100
	Synthesis	<150
Mono- and disubstituted	PVC stabilizers	15 610
	Catalysts	1300–1650
	Glass coating	760–800
Total (maximum)	**All uses (except tetrasubstituted)**	**18 410**

[a] Data from ORTEPA (2002) (biocides, pesticides, synthesis, and glass coating), ESPA (2002) (PVC stabilizers), and ETICA (2002) (catalysts), as updated by ETINSA (2003).
[b] Excludes use as a biocide in antifouling paints, which was estimated at over 1250 tonnes per year (but is rapidly declining as the international ban is implemented).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

The following summary (see table below) of overall emissions was presented in RPA (2005).

Table 3.2: Emissions of Organotins from Production Plants in the EU and EEA

Site	Products	Waste	Air	Water[1]
S	Mono/di butyl and octyl stabilisers and catalysts	0	Not detectable	20.66 kg/yr (as tin) (<10 ng/L TBT)
T	Mono/di stabilisers and catalysts	25% incinerated. Remainder to authorised disposal (90% converted to inorganic tin)	1.67 kg/yr (as tin)	1.38 kg/yr (as tin) (70-100 ng/L TBT)
U	Mono/di/tri for stabilisers, catalysts and biocides	25 kg/yr (as tin) to incinerator	None (passes to process water)	12.5 kg/yr (as tin) (oxidised, filtered and biol. treated)
V	Mono/di butyl and octyl stabilisers and catalysts	Landfill or incineration	Negligible	Max. 4.43 kg/yr (as tin) (<20 ng/L TBT)
W	Mono/di/tri for catalysts, stabilisers, biocides and glass coating	Incinerated (inorganic tin recovered)	All data below MAC values	5.9 kg/yr (as tin) (<2000 ng/L TBT)
X	Mono/di/tri/tetra compounds	Incinerated (to tin oxide)	4 kg/yr (as tin) of which 75% is DOTO in dust	18 kg/yr (as tin) to waste water (7.5 ng/L TBT)
Y	Mono/di/tetra compounds	10 t/yr (as tin) incinerated to tin oxide	9.72 kg/yr (as tin)	9 kg/yr (as tin) (14 ng/L TBT)
Z	Mono/di/tri/tetra compounds	Incinerated (inorganic tin recovered)	0.15 kg/yr (as tin)	0.1 kg/yr (as tin) (<0.1 ng/L TBT)
Totals (as tin)			**15.5 kg/yr**	**18 kg/yr (waste water) 54 kg/yr (surface water)**

Source: ORTEPA (2002b). Note that these values are the same as in the 2003 Report (Table 3.2).
Note (1): Emissions to water are generally to watercourses after treatment. Site X discharges to waste water which is treated at a municipal treatment works. In addition, ETINSA has provided an indication of measured TBT levels in the process effluent stream which as can be seen are generally below 100 ng/L.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

„Mono-n-butyltin chloride is expected to dissociate in water forming the cation, mono-n-butyltin. The hydrated mono-n-butyltin cation is acidic and forms hydroxylated mono-n-butyl cation species in solution“ (HSDB, 2007).
“It is generally accepted that organotins hydrolyse, the precise complexes formed depend on various factors such as pH and chloride concentrations“ (Foti *et al,* 2000 cited by RPA, 2005).

The water solubility of Monobutyltin is 8.2 $g.L^{-1}$ (WHO, 2006). If released into water, the mono-n-butyl cation is expected to adsorb to suspended solids and sediment. Monobutyltin is readily biodegradable (ECHA, 2013). 69% degradation in 28 days was reported by RPA (2003). Moreover, volatilization of mono-n-butyltin trichloride from water surfaces is expected to be an important fate process based upon the estimated Henry's Law constant.

Released to soil, „mono-n-butyltin trichloride is expected to dissociate in soil forming the cation, mono-n-butyltin“ (HSDB, 2007). Mono-n-butyltin cation is expected to adsorb to organic carbon and clay due to its cationic character; therefore, mobility in soil may be limited. Volatilization from moist soil surfaces is expected to be an important fate process based upon its vapor pressure. No data for biodegradation of mono-n-butyltin trichloride in soil was available.

If released to air, a vapour pressure of 5.84 Pa at 25 °C (WHO, 2006) indicates that monobutyltin trichloride will exist as a vapor in the ambient atmosphere. Its vapour-phase will rapidly disappear from the atmosphere via photochemical degradation; a half-life of 1.1 days was reported (RPA, 2003). “Mono-n-butyltin trichloride is susceptible to hydrolysis in moist air which results in the formation of hydrogen chloride and hydrated butyltin hydroxide dichloride“ (HSDB, 2007).

A BCF range between 3 and 126 was reported for monobutyltin trichloride, suggesting a low potential for bioconcentration in aquatic organisms (WHO, 2006 and HSDB, 2007).

Metabolites

„Degradation of organotins occurs via sequential dealkylation of entire chain groups with hydroxylated intermediates, rather than systematic demethylation of the alkyl chains. For example, tributyltin degrades biologically and abiotically by sequential debutylation, yielding dibutyltin, monobutyltin and inorganic tin in water/sediment mixtures or water alone“, (Maguire, 1992).

6.1 Environmental distribution

Monobutyltin chloride		**Master reference**
Water solubility (g.L^{-1})	8.2	WHO, 2006
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	5.84 at 25°C	WHO, 2006
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	201	WHO, 2006
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC}) (L.kg^{-1})	1.76 (EUSES default, MBTC)	WHO, 2006
	75354 (Sediment, MBTC)	WHO, 2006
	40700 - 83200	Cornelis et al., 2005
K_d (L.kg^{-1})	1820 – 3800 3400 1400 190 9470-35800 2790	Cornelis et al., 2005
Suspended matter – water partition coefficient$_{(Ksusp-water)}$	No data	
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	0.41	HSDB, 2007
	0.18	WHO, 2006
	0.09	Environment Canada, 2009
BCF (measured)	126	WHO, 2006
	126 (fish) 2.0 (muscle)	Tsuda et al., 1988
BCF (calculated)	1.41	WHO, 2006
	3	HSDB, 2007

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	No data	-
Photolysis	DT_{50} = 1.1 d (for MBTC)	RPA, 2003
Biodegradation	MBT is readily biodegradable (OECD TG 301F)	Parametrix, 2002
	MBTC is not readily biodegradable (OECD TG 301F)	ECHA, 2013
	DT_{50} (water) – no data DT_{50} (water/sediment, field) – no data DT_{50} (soil) – no data	RPA, 2003

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the open literature and datasets. Effect concentrations for Monobutyltintrichloride (MBTC) were converted to Monobutyltin cation (MBT) concentrations using the factor of 0.623 (relation of the molecular mass MBTC / MBT).

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Algae is considered to be the most sensitive organism group. Long-term results are available for algae and daphnids. Studies on sediment organisms are missing.

ACUTE EFFECTS (expresed for monobutyltin trichloride MBTC)			Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Scenedesmus obliquus* / 96 h E_YC_{50} : 0.03977 (Sn) E_YC_{50} : 0.059 (MBT)	Huang et al., 1996
		Desmodesmus subspicatus / 72 h E_rC_{50} : 310 E_rC_{50} : 193.1 (MBT) E_BC_{50} : 107 E_BC_{50} : 66.7 (MBT)	ECHA, 2013
	Marine	*Platymonas sp.* / 96 h E_YC_{50} : 0.03835 (Sn) E_YC_{50} : 0.056 (MBT)	Huang et al., 1996
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : 25000 EC_{50} : 10500 (Sn)	ACIMA AG, 1992
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 32000 EC_{50} : 19936 (MBT)	ECHA, 2013
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oryzias latipes* / 48 h LC_{50}: 38000	Nagase et al., 1991
		Danio rerio / 48 and 96 h LC_{50}: > 100000	ECHA, 2013
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		No data	

CHRONIC EFFECTS (expresed for monobutyltin trichloride)			Master reference
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h NOEC : 12 NOEC : 7.5 (MBT)	ECHA, 2013
	Marine	No data	
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / chronic NOEC : 25.7 NOEC : 16 (MBT)	Environment Canada, 2009
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups (µg.L^{-1})	**Marine**	No data	

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

Algae revealed to be the most sensitive organism group in acute tests with monobutyltin trichloride with highest sensitivity towards the impairmant at the level of the cell membrane and/or cytoskeleton caused by MBT. From the acute data the lowest short-term result is the 96-h E_YC_{50} of 0.056 µg MBT.L^{-1} for the marine alga *Platymonas sp.*, closely followed by *Scenedesmus obliquus* with a 96-h E_YC_{50} of 0.059 µg MBT.L^{-1} (values in terms of monobutyltin cation).
The original EC_{50} value of 0.03835 µg Sn.L^{-1} was converted by calculating:
(concentration expressed for tin (µg Sn.L^{-1}) * molecular weight for monobutyltin (g/mole)) / molecular weight for tin (g/mole).

However, the third test performed with another green algal species showed less critical data on algae. A 72-h E_rC_{50} of 193 µg MBT.L^{-1} on the growth rate of *Desmodesmus subspicatus* was found.

There is a great difference in sensitivity among the algal species. The EC_{50} values of Huang et al. (1996) for the fresh- and saltwater species were nearly comparable and both about 1000-fold lower than the EC_{50} value reported in the REACH registration dossier (ECHA, 2013) obtained in a valid GLP study. The MBTC algae tests of Huang et al. were considered to be reliable due to the detailed data presented for the TBT algal test. However, details of the MBTC test were not published and could therefore not be assessed.

Due to the uncertainty about the algal sensitivity additional algae test should be performed for a final reliable assessment of the effects on algae.

Considering all algae data as valid and reliable, the value of 0.056 µg.L^{-1} for *Platymonas sp.* will be used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. The basic dataset is complete and the most sensitive species is included in the dataset, thus an assessment factor 10 can be applied in accordance to the TGD for EQS (EC, 2011).
This results into a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 0.0056 µg.L^{-1} , expressed for monobutyltin cation.

Regarding the studies of Huang et al. (1996) as outlier, the E_rC_{50} of 193.1 µg MBT.L^{-1} would be the lowest acute value. Applying an assessment factor of 10, a quality criteria MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 19.3 µg MBT.L^{-1} would be obtained.

Marine environment

Representative saltwater species for the most sensitive taxonomic group is included in the data set, thus the assessment factor 10 was applied for the MAC-$QS_{saltwater, eco}$ derivation, resulting in a quality standard of 0.0056 µg.L^{-1}.
Regarding the studies of Huang et al. (1996) as outlier, the freshwater algal E_rC_{50} of 193.1 µg MBT.L^{-1} would be the lowest acute value. Applying an assessment factor of 100, a quality criteria MAC-QS of 1.93 µg MBT.L^{-1} for saltwater would be obtained.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

Long-term results are available for algae and daphnids. The lowest NOEC is the 72-h NOEC of 7.5 µg MBT.L^{-1} for *Desmodesmus subspicatus*, obtained in the study which was submitted in the REACH registration dossier (ECHA, 2013). This NOEC is higher than the short term 96-h E_YC_{50} values for *Scenedesmus obliquus* (0.059 µg MBT.L^{-1}) and *Platymonas sp.* (0.056 µg MBT.L^{-1}) of Huang et al. (1996).
In this case, following a conservative approach, the lowest acute effect concentration of 96-h EC_{50} of 0.056 µg MBT.L^{-1} for *Platymonas sp.* has to be used for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. The assessment factor of 100 would be applied in accordance to the Guidance Document No. 27 (EC 2011), since the available long-term result is from the most sensetive species.
An AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.00056 µg.L^{-1} would be determined, in terms of the monobutyltin cation.

Regarding the studies of Huang et al. (1996) as outlier, the NOEC of 7.5 µg MBT.L^{-1} for *Desmodesmus subspicatus* would be used for EQS derivation applying an assessment factor of 10. An AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.75 µg MBT.L^{-1} would be obtained.

Endocrine effects
No imposex was observed in the study performed by Bryan et al. (1988) with the dog-whelk *Nucella Lapillus* after injection of MBT giving initial body concentration of around 1 µg Sn/g dry tissue. In comparison in 33 % of female injected with TBT (0.5 µg Sn/g) the penis length was significantly higher than those in the control (Bryan et al., 1988). Therefore MBT is not considered to cause endocrine effects.

Marine environment
An assessment factor of 1000 was applied for the AA-$QS_{saltwater, eco}$ derivation, as the only available long-term result is from a species which has the lowest EC_{50} in the short-term tests. The AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.000056 µg.L^{-1} was derived following the Guidance Document No. 27 (EC 2011).

Regarding the studies of Huang et al. (1996) as outlier, the NOEC of 7.5 µg MBT.L^{-1} for *Desmodesmus subspicatus* would be used for EQS derivation applying an assessment factor of 100. An AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.075 µg MBT.L^{-1} would be obtained.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment for effects on sediment are not met based on the log K_{ow} values. A log K_{ow} ranging between 0.09 and 0.41 was reported for MBTC, which is <3, a trigger value for sediment effect assessment. However, there is an evidence of accumulation in sediments due to K_{oc} and K_d values and the cationic character of monobutyltin.

As no data for sediment dwelling organisms are available Equilibrium Partitioning (EqP) according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) was used to estimate the $QS_{sediment}$ based on the "worst-case" AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.0006 µg.L^{-1} and AA-$QS_{sw, eco}$ of 0.00006 µg.L^{-1} with a mean K_d of 3000 L.kg^{-1}.
A $QS_{sediment, fw, EqP}$ of 3.6 µg.kg^{-1} (dw) and a $QS_{sediment, sw, EqP}$ of 0.36 µg.kg^{-1} (dw) were derived for fresh and marine water.

Using the "best-case" AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.75 µg.L^{-1} and AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.075 µg.L^{-1} with a mean K_d of 3000 L.kg^{-1}, a $QS_{sediment, fw, EqP}$ of 4500 µg.kg^{-1} (dw) and a $QS_{sediment, sw, EqP}$ of 450 µg.kg^{-1} (dw) were derived for fresh and marine water. The respective concentrations for sediment fresh weigt were $QS_{sediment, fw, EqP}$ of 1731 µg.kg^{-1} (ww) and a $QS_{sediment, sw, EqP}$ of 173 µg.kg^{-1} (ww)

Tentative QS_{water}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS***
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Platymonas sp* / 96 h	10	0.0056 µg.L^{-1} worst case
MAC-$QS_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 0.056 (µg MBT. L^{-1})	10	0.0056 µg.L^{-1} worst case
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*D. subspicatus* / 72 h	10	19.3 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$	E_rC_{50} : 193.1 (µg MBT. L^{-1})	100	1.93 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Platymonas sp* / 96 h	100	0.00056 µg.L^{-1} worst case
AA-$QS_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 0.056 (µg MBT. L^{-1})	1000	0.000056 µg.L^{-1} worst case
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*D. subspicatus* / 72 h	10	0.75 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 7.5 (µg MBT. L^{-1})	100	0.075 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	AA-QS_{fw} = 0.0006 µg.L^{-1} (worst case)	EqP	1.4 µg.kg^{-1}_{ww} worst case 3.6 µg.kg^{-1}_{dw} worst case
$QS_{sediment, freshwater}$	AA-QS_{fw} = 0.75 µg.L^{-1}	EqP	1731 µg.kg^{-1}_{ww} 4500 µg.kg^{-1}_{dw}

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assess-ment factor	Tentative QS*
$QS_{sediment, saltwater}$	AA-QS_{sw} = 0.00006 µg.L^{-1} (worst case)	EqP	0.14 µg.kg^{-1}_{ww} worst case 0.36 µg.kg^{-1}_{dw} worst case
$QS_{sediment, saltwater}$	AA-QS_{sw} = 0.075 µg.L-1	EqP	173 µg.kg^{-1}_{ww} 450 µg.kg^{-1}_{dw}

* Due to the uncertainty about the algal sensitivity additional algae test should be performed for a final reliable assessment of the effects on algae.

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators (expressed for monobutyltin chloride)		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral diet / Combined repeated dose and reproduction / developmental screening study NOAEL: 96 000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (M) NOAEL: 101 000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (F)	ECHA, 2013
Avian oral toxicity	No data	

A BCF range between 3 and 126 was reported for monobutyltin trichloride, suggesting a low potential for bioaccumulation in aquatic organisms. Bioaccumulation of monobutyltin in food web in a worst case cannot be excluded. The trigger (BCF >100) requiring an assessment of secondary poisoning is met. The $QS_{biota, sec pois}$ -derivation was based on the data of a "Combined Repeated Dose Toxicity Study with the Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test" resulting in a NOAEL of 96 000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$. The $QS_{biota, sec pois}$ was derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The factor 10 was applied for the conversion of the NOAEL (dose) derived from a mammalian toxicity study into a NOEC (concentration) resulting in a NOEC of 960 000 µg.kg^{-1}, expressed for MBTC and respectively NOEC of 596 000 µg.kg^{-1}, expressed for MBT.
The quality standard for biota was determined following the standard approach under REACH (ECHA, 2008). The assessment factor 90 was applied as the study duration was 13 weeks. A $QS_{biota, sec pois}$ of 6622 µg.kg^{-1} was derived.

To derive the respective quality standard for the water column the highest BCF of 126 and the default BMF of 1 was used (K_{ow} < 4.5), according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), leading to a $QS_{biota, sec pois}$ corresponding to 52.6 µg.L^{-1} for both, fresh- and saltwaters.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
Biota	Rat / Oral diet / Combined repeated dose and reproduction / developmental screening study NOAEL: 96 000 µg.kg^{-1} $_{bw}$.d^{-1} (M) NOEC : 596 000 µg.kg^{-1} $_{food}$ (for MBT) NOAEL: 101 000 µg.kg^{-1} $_{bw}$.d^{-1} (F)	90	6622 µg.kg^{-1} $_{biota\ ww}$ 52.6 µg.L^{-1}

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	No assessment required	-
CMR	No assessment required	-

According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) „for humans, the derivation of a biota standard is triggered solely on the basis of the hazardous properties of the chemical of interest“ since no specific triggers were met, no assessment concerning protection of humans from consuming fishery products was performed. MBT is not classified as a CMR substance.

A $QS_{biota,\ hh\ food}$ derivation was not undertaken within this project, since it was not required.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota,\ hh}$
Human health	Not performed	-	-

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	No data	-
TDI	0.5 (µg Sn. kg^{-1}.d^{-1}) 1.2 (µg MBTC. kg^{-1}.d^{-1})	RPA, 2003
HOV $_{drinking\ water}$*	0.3 µg.L^{-1}	UBA, 2003

* HOV: Health-oriented guidance value for drinking water The German Environmental Agency recommends for demonstrably not genotoxic compounds which have not been assessed in detail a lifelong benchmark limit value acceptable as safe of 0.3 µg.L^{-1}.

8.7 Mode of action

Various findings together suggest that organotins may have an effect at the level of the cell membrane and/or cytoskeleton, resulting in disturbances of interand intracellular communication processes, which are of crucial importance to thymocyte maturation (Pieters et al., 1994a).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

Only few data are available on effects of monobutyltin on aquatic organisms.
Due to the uncertainty about the algal sensitivity additional algae test should be performed for a final reliable assessment of the effects on algae, the relevant endpoints for the QS derication.
No data on sediment organisms could be retrieved from the publically available sources.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

ACIMA AG (1992). Acute toxicity to Daphnia. *Daphnia magna*, acute immobilisation test. Test substance: Monobutyltin trichloride. Code Nr. D9215. 7.6.1992. Cited in RPA (2003)

BfR (2011). The Federal Institute for Risk Assessment, Germany. Organozinnverbindungen in verbrauchernahen Produkten. Aktualisierte Stellungnahme Nr.034/2011 des BfR vom 2. August 2011.

Bryan, G. W., Gibbs,P. E. and Burt, G. R. (1988). A comparison of the effectiveness of Tri-N-butyltin chloride and five other organotin compounds in promoting the development of imposex in the dog-whelk, *Nucella Lapillus*. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 68, 733-744. doi:10.1017/S0025315400028836. Cited by Moltmann et al., 2007.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Cornelis, C., Bierkens, J., Goyvaerts, M. P., Joris, I., Nielsen, P. and Schoeters, G. (2005). Framework for quality assessment of organotin in sediments in view of re-use on land. TBT Clean project (LIFE02 ENV/B/000341). Cited in Nendza (2010).

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

ECHA (2012). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

ECHA (2013): IUCLID dataset of registered substances. European Commission. Available at: http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances. Last access November 2013.

Ema M. and Harazono A. (2001). Toxic effects of butyltin trichloride during early pregnancy in rats. Toxicology Letters, 125 (1-3): 99-106. Cited by RPA (2003).

Environment Canada (2009). Follow-up to the 1993 Ecological Risk Assessment of Organotin Substances on Canada's Domestic Substances List.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

HSDB (2007). Hazardous Substances Database. TOXNET Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine: http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search. Mono-n-butyltin trichloride. CASRN: 1118-46-3. Last Review Date: Reviewed by SRP on 5/10/2001.

Huang, G., Dai, S. and Sun, H. (1996). Toxic effects of organotin species on algae. Appl. Organomet. Chem., 10, 377-387.

Maguire, R.J. (1992.) Supporting document — environmental section. CEPA assessment of non-pesticidal organotin compounds. National Water Research Institute, Environment Canada, Burlington, Ontario. 239 pp. (Report 92-145). Cited by Environment Canada (2009).

Nagase, H., Hamasaki, T., Sato, T., Kito, H., Yoshioka, Y. and Ose, Y. (1991). Structure–activity relationships for organotin compounds on the red killifish *Oryzias latipes*. Applied Organometallic Chemistry, 5(2):91–97. Cited by WHO (2006).

Nendza, M. (2010). LAWA Expertenkreis "Stoffe". (2010). Stoffdatenblatt: Monobutylzinn-Kation CAS 78763-54-9.

Parametrix (2002). Draft IUCLID Data Set for MBTC (CAS No. 1118-46-3), Parametrix Inc. for the Organotin Environmental Programme (ORTEP) Association Stabiliser Task Force, revised April 2002. Cited in RPA (2003) and WHO (2006).

Pieters, R. H. H., Bol, M. and Seinen, W. (1994). Cellular and molecular aspects of organotin-induced thymus atrophy. Human and Experimental Toxicology, 13 (12):876–879. Cited by WHO (2006).

RPA (2003). Risk & Policy Analysts Limited. Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of organostannic compounds (excluding use in antifouling paints). Final report (Draft) prepared for the European Commission (and fundet by ETINSA). December 2003.

RPA (2005). Risk & Policy Analysts Limited. Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Final report prepared for the European Commission. September 2005.

Tsuda, T., Nakanishi, H., Aoki, S. and Takebayashi, J. (1988). Bioconcentration and metabolism of butyltin compounds in carp. Water Research 22(5): 647-651. Cited in ECHA (2013).

UBA (2003). Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit. Bundesgesundheitsbl-Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz, 46, 249-251. www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/trinkwasser/Empfehlung-Nichtbewertbare-Stoffe.pdf.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

WHO (2006). Concise International Chemical Assessment Document 73: Mono- and disubstituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds.

Wong, P. T. S., Chau, Y. K., Kramar, O. and Bengert, G. A. (1982). Structure–toxicity relationship of tin compounds on algae. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 39:483–488. Cited by WHO (2006).

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

MONOLINURON

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk, Karsten Schlich
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

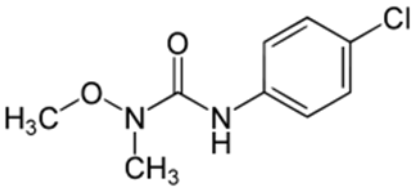
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 9
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard (QS) 12
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of uses and quantities 12
5.2 Summary of estimated environmental emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 Environmental distribution 14
6.2 Abiotic and biotic degradations 14
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 15
7.1 Estimated concentrations 15
7.2 Measured concentrations 15
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 16
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 16
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 21
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 22
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 22
8.5 Secondary poisoning 23
8.6 Human health 23
8.7 Mode of action 24
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 24
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 24
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 25

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
DAR	Draft assessment report
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EFSA	European Food Safety Authority
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHO	World Health Organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Monolinuron**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	3-(4-Chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
CAS Name	N'-(4-chlorophenyl)-N-methoxy-N-methylurea
Stoffgruppe	Harnstoffderivat
CAS Nummer	1746-81-2
EC Nummer	217-129-5
Summenformel	$C_9H_{11}ClN_2O_2$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	214,6

Eine Risikobewertung für Monolinuron wurde von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) unter der EU-Direktive 91/414/EEC durchgeführt und in „Draft Assessment Reports (DAR)“ Berichten zusammengefasst (EC, 1996).
Qualitätsstandards für Monolinuron wurden vom RIVM (Scheepmaker and Vonk, 2008), gestützt auf die Daten der EFSA und zusätzlicher Literatur, abgeleitet. Aufgrund dessen, dass die DAR Berichte für Monolinuron zurzeit nicht verfügbar sind, wurden die DAR Daten des RIVM-Berichtes (Scheepmaker und Vonk, 2008) übernommen.
Eine Risikobewertung für Monolinuron wurde außerdem von der US Environmental Protection Agency (Kegley et al., 2010) durchgeführt. Aus der UBA internen Datenbank (ICS, 2013) standen ebenfalls Werte zur ökotoxikologischen Wirkung von Monolinuron für die Ableitung von Qualitätsstandards zur Verfügung.
Diese Bewertungen und die zugehörigen Daten wurden bereits einem gründlichen Peer Review unterzogen und werden als valide betrachtet.

Verhalten in der Umwelt

Die Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Boden ergaben Halbwertszeiten (DT_{50}) zwischen 33 und 66 Tagen. Es erfolgt ein relativ langsamer Abbau von Monolinuron im Boden. Der organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient K_{oc} von < 500 L.kg^{-1} deutet auf eine gemäßigte Mobilität der Substanz im Boden hin (HSDB, 2007). In einigen Literaturquellen wurden K_{oc} Wert von 2025 L.kg^{-1} gefunden (HSDB, 2007). In solchen Böden wird eine höhere Sorption erwartet.

Die Wasserlöslichkeit von Monolinuron beträgt 0,74 g.L^{-1} bei 25 °C (EC, 1997). Die Substanz ist hydrolytisch stabil. Es wurden Halbwertszeiten (DT_{50}) im Wasser/Sediment System von 22 Tagen berichtet (EC, 1997). Bei einer Freisetzung von Monolinuron in Wasser wird aufgrund des niedrigen log K_{ow} eine geringe Adsorption an Sediment und Schwebpartikel erwartet.
Eine Verflüchtigung von Monolinuron ist wegen des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry's Law Konstante ebenfalls nicht zu erwarten.

Der BCF Wert von 14,8 liegt unterhalb des Schwellenwertes für eine potentielle Bioakkumulation und deutet auf keine Anreicherung der Substanz in der Nahrungskette hin.

Metaboliten
N-(chlorophenyl)-N '-methylurea (max. 40 % nach 30 Tage (Sediment und Wasser)) wurde als relevanter Metabolit identifiziert (Scheepmaker und Vonk, 2008). Zu dem Metaboliten von Monolinuron sind keine weiteren Informationen verfügbar.

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt. Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,15 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen.
Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs - faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Chlorella sp.* / 96 h	10	20 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	E_rC_{50} : 200 µg.L^{-1}	100	2 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h	10	0,15 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 1,5 µg.L^{-1}	100	0,015 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	3 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1} (ADI)	-	182,6 µg.kg^{-1} 12,3 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Die niedrigste E_bC_{50} aus einem Versuch mit Grünalgen (*Chlamydomonas reinhardtii*) liegt bei 43,1 µg.L^{-1}. Dieser Wert basiert allerdings auf der Biomassereduktion. Für die Ableitung des MAC-QS wurde daher die auf der Wachstumsrate basierende E_rC_{50} von 200 µg.L^{-1} für die Grünalge *Chlorella* sp. eingesetzt. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde als angemessen angesehen, da sowohl der Datensatz für Kurzzeit-Toxizität vollständig und der empfindlichste Organismus darin enthalten war, aber auch der spezifische Wirkmechanismus der Substanz bekannt war.
Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 20 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für die Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen wurden die Kurzzeit-Toxizitätsdaten der Studien mit Süßwasserorganismen herangezogen, da keine Daten für marine taxonomische Gruppen vorliegen. Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurde gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) der Bewertungsfaktor 100 angewandt. Hieraus ergibt sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 2,0 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Die niedrigste NOEC aus einer Studie zur chronischen Toxizität von Monolinuron ergab sich für die Grünalge *Desmodesmus subspicatus* mit 1,5 µg.L^{-1}. Dieser Wert wurde für die AA-QS Ableitung herangezogen. Aufgrund dessen, dass Langzeitergebnisse (NOECs) für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) vorlagen, wurde der Bewertungsfaktor 10 für die Ableitung des AA-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet. Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,15 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeit-Toxizitätsdaten für Süßwasserarten vor, die allerdings die drei Trophiestufen präsentieren. Gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) ist in diesem Fall ein Bewertungsfaktor von 100 für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ zu wählen. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 1,5 µg.L^{-1} für *Desmodesmus subspicatus* angewandt. Hieraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0.015 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Monolinuron liegt weit unter dem Schwellenwert von <500 - 1000 L.kg^{-1}. Eine Adsorption der Substanz an Sediment ist unwahrscheinlich. Die log K_{oc} und log K_{ow} Werte sind kleiner als drei und unterschreiten die Triggerwerte, wodurch die Ableitung eines Qualitätsstandards für Sediment nicht durchgeführt werden muss. Zusätzlich gibt es keine Hinweise einer Toxizität von Monolinuron auf im Sediment lebende Organismen.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophiestufen

Es wurde keine Qualitätsnorm $QS_{biota,\ sec\ pois}$ abgeleitet. Der log K_{ow} Wert ist kleiner als drei und unterschreitet den Triggerwert für die Ableitung eines Qualitätsstandards zum Schutz der Organismen höherer Trophiestufen vor einer sekundären Vergiftung.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung eines Biota Standard für den Menschen ist ausschließlich auf den potentiell gefährlichen Eigenschaften der Chemikalie begründet. Monolinuron erfüllt die Kriterien für die Einstufung als STOT RE Kategorie 2 für Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition. Somit wurde eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt und eine vorläufige $QS_{biota,\ hh\ food}$ auf Grundlage des verfügbaren ADI-Wertes (3 $\mu g.kg^{-1}{}_{bw}.d^{-1}$) berechnet.
Da weder BMF noch BAF zur Verfügung standen, wurde ein BMF von 1 gemäß der TGD für UQN (EC, 2011) angenommen.
Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 182,6 $\mu g.kg^{-1}$ wurde auf Basis folgender Annahmen abgeleitet: 70 kg Körpergewicht, 0,115 $kg.d^{-1}$ Verbrauch von Fischereierzeugnissen und gemessener BCF von 14,8.
Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 182,6 $\mu g.kg^{-1}$ entspricht einer Wasserkonzentration von 12,3 $\mu g.L^{-1}$ (Süß- und Meerwasser).

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht gelistet in Anhang I zur Richtlinie 91/414/EWG. Nicht genehmigt.
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT, T Kriterien sind erfüllt (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser/Sediment) = 22 d (vP Schwellenwert (Wasser) > 60 d) (P Schwellenwert (Sediment) > 120 d) DT_{50} (Boden) = 33 - 66 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 14,8 - 70 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Folgende Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: Substanz ist eingestuft als STOT RE Kategorie 2 für Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition. Aquatische NOEC Werte sind < 10µg.L^{-1}.
Substanz mir besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	C2
Endokrine Wirkung	Keine Daten

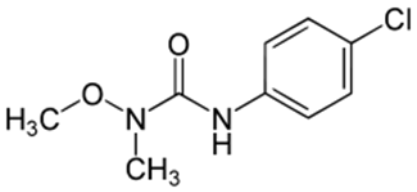
Existierende UQN-Vorschläge

$MPC_{freshwater}$ [1]	0,15 µg.L^{-1}	Scheepmaker and Vonk, 2008
MAC_{eco} [2]	0,15 µg.L^{-1}	Scheepmaker and Vonk, 2008
EQS	0,30 µg.L^{-1}	Johnson and Cullingford, 2012

[1] MPC_{water} – höchstzulässige Konzentration im Wasser (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)

[2] MAC_{eco} - Maximum Acceptable Concentration– the concentration protecting aquatic ecosystems from effects due to short-term exposure or concentration peaks

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Monolinuron**
Chemical name (IUPAC)	3-(4-Chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
CAS name	N'-(4-chlorophenyl)-N-methoxy-N-methylurea
Chemical class	Urea derivative, herbicide
CAS number	1746-81-2
EC number	217-129-5
Molecular formula	$C_9H_{11}ClN_2O_2$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	214.6

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Detailed evaluation of monolinuron was performed under EC Directive 91/414/EEC (Rapporteur Member State: United Kingdom). A draft assessment report (DAR) was prepared (EC, 1996). Environmental risk limits for surface waters were derived for monolinuron by RIVM (Scheepmaker and Vonk, 2008) using the data of the DAR, data collected from literature and databases after thorough review of the data quality.
Since the DAR for monolinuron is currently not available, the DAR data were taken from the RIVM report (Scheepmaker and Vonk, 2008).
An evaluation of monolinuron was performed by the US Environmental Protection Agency (Kegley et al., 2010); in addition data about the ecotoxicity of monolinuron was available from the database of the German Federal Environmental Agency (ICS, 2013).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Excluded from Annex I to Directive 91/414/EEC Not approved
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT, fulfils the T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)) <u>Persistence</u> DT_{50} (water/sediment) = 22 d (P threshold water > 60 d) (P threshold sediment > 120 d) DT_{50} (soil) = 33 - 66 d (P threshold > 120 d) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 14.8 - 70 (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1A or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). Toxicity criteria is met as follows: Substance is classified for specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 2). Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 10µg.L^{-1} for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	C2
Endocrine disrupter	No data

Existing EQS for monolinuron

$MPC_{freshwater}$ [1]	0.15 µg.L^{-1}	Scheepmaker and Vonk, 2008
MAC_{eco} [2]	0.15 µg.L^{-1}	Scheepmaker and Vonk, 2008
EQS	0.30 µg.L^{-1}	Johnson and Cullingford, 2012

[1] MPC_{water} – Maximum Permissible Concentration in water compartment (equivalent to AA-$QS_{freshwater, eco}$)

[2] MAC_{eco} – Maximum Acceptable Concentration– the concentration protecting aquatic ecosystems from effects due to short-term exposure or concentration peaks

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ for freshwater is selected as the “critical QS” for the derivation of an Environmental Quality Standard.

An assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of monolinuron was undertaken. Acute and long-term toxicity results were available from species across at least three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Algae were determined to be the most sensitive organism group.

No assessment for a sediment standard was performed since the log K_{ow} and the log K_{oc} of monolinuron are below the trigger of 3.

No biota assessment has been performed as no risks are expected from biomagnification.

An assessment for human health was performed as the substance is classified as STOT RE category 2.

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an ‘overall’ EQS.
It is to be verified whether a separate value for the protection of the raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.15**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.015**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**20**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**2.0**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.15	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.015	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	Not required	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	Not required	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	12.3	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.10	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Monolinuron is a selective systemic herbicide and an algaecide. As a herbicide, it is used to control broad-leaved weeds and annual grasses in vegetable crops such as leeks and potatoes. Monolinuron acts by inhibition of the electronic transport chain in photosystem II. Monolinuron was withdrawn from the market in the year 1999 (EU, 1999).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Monolinuron is slightly soluble in water with 0.74 $g.L^{-1}$ at 25°C (EC, 1997). It is hydrolytically stable in water. In water-sediment systems a dissipation half-life of 22 days was determined (EC, 1997). Monolinuron is not expected to adsorb to sediment or soil due to the low log K_{oc} of 1.8 (EC, 1997).

Released to soil, monolinuron is supposed to have moderate mobility due to a K_{oc} < 500 (HSDB, 2007). In some literature a K_{oc} of 2025 was reported (HSDB, 2007). In such soils low mobility of monolinuron is expected. Biodegradation half-life in soil ranging from 33 to 66 days was reported (Canton et al., 1991).

Volatilisation of monolinuron from moist soil surfaces and water is not expected due to the low vapour pressure and Henry's Law constant (EC, 1997). Photolysis half-life of monolinuron, however, is expected to be 17 - 27 h (HSDB, 2007).

No significant bioaccumulation of monolinuron in food web is expected. Though, the measured BCF value is not available, the calculated BCF of 14.8 based on the octanol–water partition coefficient (log K_{ow} = 0.7) was reported.

Metabolites

N-(chlorophenyl)-N'-methylurea (max. 40% after 30d (sediment and water)) was reported as relevant metabolite by Scheepmaker and Vonk (2008). However no further information is available.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (µg.L^{-1})	0.74 g.L^{-1} at 25 °C at pH 7	EC, 1997
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	21.3 x 10^{-3} at 20°C	EC, 1997
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	5.65 x 10^{-4} (calculated)	EC, 1997
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	log K_{OC} = 1.8	EC, 1997
	K_{oc} = 40 L.kg^{-1}	HSDB, 2007
	K_{oc} = 40-2025	HSDB, 2007
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	log $K_{pc, susp-water}$ = 0.8 calculated (K_{oc} x $f_{oc, susp}$)	Scheepmaker and Vonk, 2008
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	2.2	EC, 1997
	2.3	Hansch et al., 1995
BCF	14.8 (calculated)	Scheepmaker and Vonk, 2008

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	stable	EC, 1997
Photolysis	stable	EC, 1997
	17 - 27 h	HSDB, 2007
Biodegradation	DT_{50} (water system)= 22 d	EC, 1997
	DT_{50} (soil) = 60 d	Augustijn-Beckers et al., 1994
	DT_{50} (soil) = 33 - 66 d	Canton et al. 1991

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the RIVM report “Environmental risk limits for monolinuron” (Scheepmaker and Vonk, 2008), which is actually based on data of the EC DAR for monolinuron (1996). Additionally, studies results from the US EPA Pesticides Database (Kegley et al., 2010) were used. These assessments and the associated data had already undergone thorough peer review and considered as valid.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short-term and long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). As expected from a substance with herbicide mode of action, the Algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Chlorella sp*) were determined to be the most sensitive organisms.

Data for sediment dwelling organisms and on additional taxonomic groups (Mollusca and bacteria) were found in the literature.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Chlamydomonas reinhardtii* / 72 h E_bC_{50} : 43.1	Vink, 1972
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h E_rC_{50} : 221	ICS, 2013
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h E_rC_{50} : 228	ICS, 2013
		Chlorella sp. / 96 h E_rC_{50} : 200	Van de Plassche and Linders, 1990
		Chlorella sp. / 24 h EC_{50} : 300	ICS, 2013
		Lemna sp. EC_{50} : 2400	Knauf and Schulze, 1972
		Ankistrodesmus falcatus / 10 d EC_{50} : 440	ICS, 2013
	Marine	No data	-

ACUTE EFFECTS			Master reference
Invertebrates (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Cariogammarus roeselli* / 24 h LC_{50} : 30000	Lüdemann and Kayser, 1966
		Daphnia magna / 24 h EC_{50} : 7500	Knauf and Schulze, 1972
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 32500	ICS, 2013
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 33000	EC, 1996
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 34190	ICS, 2013
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 42000	ICS, 2013
		Daphnia magna / 24 h EC_{50} : 98270	ICS, 2013
		Daphnia magna / 24 h EC_{50} : 134150	ICS, 2013
	Marine	No data	-
	Sediment	*Chironomus tentans* / 24 h LC_{50} : 12500	Dad and Tripathi, 1980
		Assellus aquaticus / 24 h LC_{50} : >100000	Lüdemann and Kayser, 1966
		Aedis aegiptii / 96 h LC_{50} : 24200	Knapek and Lakota, 1974
		Aedis aegiptii / 24 h LC_{50} : 75000	Lüdemann and Kayser, 1966

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		Aedis aegiptii / 24 h EC_{50} : 120000	Knauf and Schulze, 1972
		Chironomus riparius / 24 h LC_{50} : 120000	Knauf and Schulze, 1972
		Chironomus plumosus / 24 h LC_{50} : 100000	Lüdemann and Kayser, 1966
		Tubifex tubifex / 24 h EC_{50} : 90000	ICS, 2013
		Tubifex tubifex / 24 h LC_{50} : 150000	Lüdemann and Kayser, 1966
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Salmonidae* / 96 h / fry LC_{50} : 3100	Knapek and Lakota, 1974
		Cirrhinus mrigala / 96 h LC_{50} : 12500	Dad and Tripathi, 1980
		Cirrhinus mrigala / 48 h LC_{50} : 21200	Dad and Tripathi, 1980
		Labeo rohita / 96 h LC_{50} : 12900	Dad and Tripathi, 1980
		Xiphophorus helleri / 24 h LC_{50} : 20000	ICS, 2013
		Tinca tinca / 96 h / fry LC_{50} : 25000	Knapek and Lakota, 1974
		Cyprinus carpio / 96 h / fry LC_{50} : 12900	Knapek and Lakota, 1974
		Cyprinus carpio / 96 h LC_{50} : 40000	EC, 1996

ACUTE EFFECTS			Master reference
		Cyprinus carpio / 96 h LC_{50} : 74020	ICS, 2013
		Cyprinus carpio / 24 h LC_{50} : 75510	ICS, 2013
		Poecilla reticulata / 96 h LC_{50} : 46000	Tscheu-Schlüter and Winter, 1985
		Poecilla reticulata / 24 h LC_{50} : 55000	ICS, 2013
		Carassius sp / 96 h / fry LC_{50} : 27800	Knapek and Lakota, 1974
		Carassius auratus / 24 h LC_{50} : 50000	ICS, 2013
		Sarotherodon mossambicus / 96 h LC_{50} : 54000	Rao and Dad, 1979
		Tilapia mossambica / 96 h LC_{50} : 54000	Rao and. Dad, 1979
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 40000	ICS, 2013
		Oncorhynchus mykiss / 72 h LC_{50} : 42000	ICS, 2013
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : ≥32500	ICS, 2013
		Oncorhynchus mykiss / 24 h LC_{50} : ≥43500	ICS, 2013
		Leuciscus idus melanotus / 24 h LC_{50} : 65000	ICS, 2013
		Leuciscus idus melanotus / 96 h	ICS, 2013

ACUTE EFFECTS			Master reference
		LC_{50} : 74000	
		Mystus vittatus / 96 h LC_{50} : 79600	Dad and Tripathi, 1980
		Channa punctata / 96 h LC_{50} : 104400	Rao and. Dad, 1979
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Mollusca ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Limnea stagnalis* / 24 h / Mortality LC_{50} : 85000	Knauf and Schulze, 1972

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h NOEC : 1.5	EC, 1996
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h NOEC : 32	ICS, 2013
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h NOEC : 56	ICS, 2013
		Desmodesmus subspicatus NOE_rC: 125	Bringmann and Kühn, 1974
		Mycrocystis aeruginosa NOE_BC: 137	Bringmann and Kühn, 1975
		Ankistrodesmus falcatus / 10 d NOEC : 142	ICS, 2013
		Nostoc spec. / 8 d NOE_BC: 260	Bringmann and Kühn, 1975

CHRONIC EFFECTS			Master reference
	Marine	No data	-
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 560	EC, 1996
		Daphnia magna / 21 d NOEC : 1000	ICS, 2013
	Marine	No data	-
	Sediment	*Tubifex tubifex* / 28 d / weight NOEC : 100	Knauf and Schulze, 1972
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 21 d/ juvenile growth NOEC : 5000	EC, 1996
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Other taxonomic groups ($\mu g.L^{-1}$)	**Marine**	*Pseudomonas putida* / 16 h / cell density NOEC : 11000	Bringmann and Kühn, 1977

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

The short-term data from a variety of species covering the taxonomic groups of the baseset (algae, invertebrates, fish) were available. The lowest short-term results E_bC_{50} of 43.1 $\mu g.L^{-1}$ was found for *Chlamydomonas reinhardtii*, however based on biomass reduction. Thus the E_rC_{50} of 200 $\mu g.L^{-1}$ for green algae *Chlorella sp*., which is closely followed by *Pseudokirchneriella subcapitata* with an E_rC_{50} of 221 $\mu g.L^{-1}$, was considered for the evaluation. An assessment factor of 10 was applied due to the known specific mode of action of the herbicide monolinuron and since representative species for the most sensitive taxonomic group are included in the data set.
MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 20 $\mu g.L^{-1}$ was derived following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011).

Marine environment

Since no results on marine organisms were available an assessment factor of 100 was applied in accordance to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) on the lowest short-term result for MAC-$QS_{saltwater, eco}$ derivation, resulting in a quality standard of 2.0 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

The lowest long-term result (NOEC) of 1.5 µg.L^{-1} was found for *Desmodesmus subspicatus* (former name *Scenedesmus subspicatus)*. According to the information extracted from the RIVM report (Scheepmaker and Vonk, 2008), the test was performed with the product Aresin 48 WP, containing 50% of monolinuron. Since the tested formulation contains as active substance only monolinuron, the NOEC of 1.5 µg.L^{-1} was used for the risk assessment. An assessment factor of 10 was applied due to the known specific mode of action of the herbicide monolinuron and since representative species for the most sensitive taxonomic group are included in the data set. With an assessment factor of 10 the AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.15 µg.L^{-1} was derived.

Marine environment

No additional data on saltwater organisms was found in the literature. An assessment factor of 100 was applied following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) since long-term results from species representing three trophic levels are available. The lowest NOEC of 1.5 µg.L^{-1} from a study with the freshwater green algae *Desmodesmus subspicatus* was used to derive the AA-$QS_{saltwater, eco}$. The AA-$QS_{saltwater, eco}$ is 0.015 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment for effects on sediment are not met. A log K_{oc} of 1.8 and log K_{ow} of 2.2 were reported. Both are lower as the threshold value of 3 (EC, 2011). Moreover, there is no evidence of high toxicity to benthic organisms. According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) no assessment for sediment effects is required.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Chlorella sp.* / 96 h E_rC_{50} : 200 µg.L^{-1}	10	20 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$		100	2.0 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h NOEC : 1.5 µg.L^{-1}	10	0.15 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0.015 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw.}$	-	-	Not required
$QS_{sediment, sw}$	-	-	Not required

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	No data	-
Avian oral toxicity	*Anas platyrhynchos* / 8 d / no data NOEC: 312 500 µg.kg^{-1}	ICS, 2013

For the reason of low bioaccumulation potential based on a BCF of 14.8 (calculated), the assessment for biota was not performed (trigger value > 100). No $QS_{biota,\ sec\ pois}$ was derived.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	-	-	Not required

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	No data	-
CMR	No	EC, 2008

Monolinuron is classified for specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 2). An assessment with respect to the protection of human health via consumption of fishery products was performed following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011).
A tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$ was derived based on the available ADI of 3 µg.kg^{-1} $_{bw}$.d^{-1}. As neither a BMF nor a BAF was available the default BMF of 1 value was assumed according to the Guidance (EC, 2011).

A $QS_{biota,\ hh\ food}$ of 182.6 µg.kg^{-1} was derived using defaults for human body weight (70 kg) and for the consumption of fishery products (0.115 kg.d^{-1}) and a BCF of 14.8. This corresponds to a concentration of 12.3 µg.L^{-1} in the water phase (freshwater and marine waters).

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota,\ hh}$**
Human health	3 µg.kg^{-1} $_{bw}$.d^{-1} (ADI)	-	182.6 µg.kg^{-1} 12.3 µg.L^{-1}

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EC, 1998
	11 µg.L^{-1} (TWL)	BfR, 2013
ADI	3 µg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}	EC, 2008

8.7 Mode of action

Monolinuron acts by inhibition of the electronic transport chain in photosystem II (PPDB, 2013). It belongs to the compounds, which act by inhibiting of electron transfer to the Hill acceptor, 2,6 dichlorophenolindophenol.

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Augustijn-Beckers, P. W. M., Hornsby, A. G. and Wauchope, R.D. (1994). Pesticide Properties Database for Environmental Decisionmaking II. Additional Compounds. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 137: 1-82. Cited in HSDB, (2007).

BfR (2013). Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte. Aktualisierte Information Nr. 030/2013 des BfR vom 3. Dezember 2013.

Bringmann, G. and Kühn, R. (1974). Quantitative Bestimmung der biologischen Schadwirkung herbizider Phenylharnstoff-Derivate gegen Algen (Modelorganismus: Scenedesmus quadricauda). Gwf-Wasser/Abwasser, 115: 364-366. As cited by Scheepmaker and Vonk. (2008).

Bringmann, G. and Kühn, R. (1975). Effect of herbicidal phenylurea derivatives on blue algae (Model Organisms: Microcystic aeruginosa and Nostoc sp.). Gas-Wasserfach. Wasser. Abwasser. 116: 366-369. As cited by Scheepmaker and Vonk. (2008).

Bringmann, G. and Kühn, R. (1977). Limiting values for the damaging action of water pollutants to bacteria (Pseudomonas putida) and green algae (Scenedesmus quadricauda) in the cell multiplication inhibition test. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 10: 87-98. As cited by Scheepmaker and Vonk. (2008).

Canton, J. H. (1991). Catch-up Operation on Old Pesticides: An Integration. RIVM-678801002 (NTIS PB92-105063) Rijkinst Volksgezondh Milieuhyc, Bilthoven, The Netherlands pp 149. Cited in HSDB (2007).

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Dad, N.K. and Tripathi, P.S. (1980). Acute Toxicity of Herbicides to Freshwater Fish and Midge Larvae, Chironomus tentans. Environ. Int.4(): 435-437. As cited by Kegley et al. (2010).

EC (1996). Draft Assessment Report (DAR) Monolinuron. Rapporteur Member State: United Kingdom. As cited by Scheepmaker et al. (2008).

EC (1997). European Commission: Monolinuron, Appendix I, Identity, Physical and Chemical Properties, 29 December 1997. As cited by Scheepmaker et al. (2008).

EC (2008). European Commission. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (1999). Review report for the active substance monolinuron. Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 20.7.99 in view of a decision to withdraw the

active substance monolinuron from the market. European Commission, Directorate General for Agriculture, DG VI-B.II-1, Monolinuron, 20 July 1999, 7597/VI/97-Final.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

EU Pesticides database; available at: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=activesubstance.selection [last access March 2014]

Hansch, C., Leo, A. and Hoekman, D. (1995). Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants. Washington, DC: American Chemical Society., 1995., p. 58. As cited by HSDB (2007).

HSDB (2007). Hazardous Substances Database. Monolinuron. CASRN: 1746-81-2. TOXNET Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine: http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search. Complete Update on 11/08/2002.

ICS (2013). Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS). Database of Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency).Berlin, Germany. Cited in ETOX: Information System Ecotoxicology and Environmental Quality Targets. Last access November 2013 (http://webetox.uba.de/webETOX/index.do).

Johnson, I. and Cullingford, R. (2012). Comparative Study of Pressures and Measures in the Major River Basin Management Plans' - Task 2c (Comparison of Specific Pollutants and EQS): Final Report. Contract No. 070311/2011/603663/ETU/D1. WRc Ref: UC8981/1.

Kegley, S.E., Hill, B.R., Orme S. and Choi A.H. (2010). PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America (San Francisco, CA, 2010), http:www.pesticideinfo.org. Toxicity Studies for Monolinuron on All Organism Groups. U.S. EPA PC Code: 207500. CAS Number: 1746-81-2. Available at: http://www.pesticideinfo.org/List_AquireAll.jsp?Rec_Id=PC37652 [last excess March, 2014]

Knapek, R., and Lakota, S. (1974). Biological Testing to Determine Toxic Effects of Pesticides in Water. (Einige Biotests zur Untersuchung der Toxischen Wirkung von Pestiziden im Wasser). Tagungsber. Akad. Landwirtschaftswiss. D. D. R. 126(): 105-109. As cited by Kegley et al. (2010).

Knauf, W. and Schulze, E.F. (1972). Long Range Effect of Sublethal Amounts of the Herbicides Linuron and Monolinuron on some Representative Water Fauna and Flora. Schriftenr Ver Wasser Boden Lufthyg Berlin - Dahlem37(): 231-239. As cited by Kegley et al. (2010).

Lüdemann, D. and Kayser, H. (1966). Beiträge zur Toxizität von Herbiziden auf die Lebensgemeinschaft der Gewässer, Teil II: Fischnährtiere. Wasser – Abwasser 10/11: 256-260. As cited by Scheepmaker and Vonk. (2008).

PPDB (2013). The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, 2006-2013. Record last updated: Sunday, 26 May 2013. Available at: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm

Rao, K. S. and Dad, N. K. (1979). Studies of herbicide toxicity in some freshwater fishes and ectoprocta. J. Fish Biol. 14: 517-522. As cited by Scheepmaker and Vonk. (2008).

Scheepmaker, J.W.A. and Vonk, J.W. (2008). Environmental risk limits for monolinuron. National Institute for public health and the environment. RIVM Letter report 601716009.

Tscheu-Schlüter, S. M. and Winter, W. (1985). Water toxicity of selected urea herbicides and their classification as water pollutants. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 13: 489-497. As cited by Scheepmaker and Vonk. (2008).

Van de Plassche and Linders, (1990). unpublished data, 1982. As cited by Scheepmaker and Vonk. (2008).

Vink, G.J. (1972). Fish-Toxicological Investigations with Copper (Vis-Toxicologisch Onderzoek met Koper). TNO Nieuws 27 (9): 487-492. As cited by Kegley et al. (2010)

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

NICOSULFURON

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

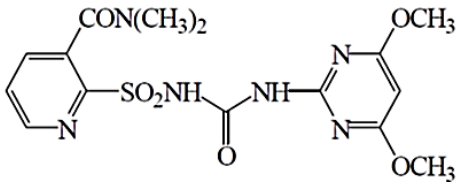
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard (QS) 12
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of uses and quantities 12
5.2 Summary of estimated environmental emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 Environmental distribution 14
6.2 Abiotic and biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 15
7.1 Estimated concentrations 15
7.2 Measured concentrations 16
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 16
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 16
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 21
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 21
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 21
8.5 Secondary poisoning 22
8.6 Human health 23
8.7 Mode of action 23
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 23
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 23
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 24

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EFSA	European Food Safety Authority
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
MCI	Molecular Connectivity Index
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
TG	Trockengewicht
TWL	Tinkwasser-Leitwerte (Drinking water guidance values), stellen gesundheitlich duldbare Höchstkonzentrationen
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Nicosulfuron**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoyl)sulfamoyl]-*N*,*N*-dimethylnicotinamide
CAS Name	-
Stoffgruppe	Sulfonylharnstoff
CAS Nummer	111991-09-4
EC Nummer	-
Summenformel	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	410,41

Eine ausführlich Evaluierung der Substanz wurde unter der EG-Richtlinie 1107/2009 und der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG durchgeführt und von der europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) veröffentlicht.
Auch die US Environmental Protection Agency (US EPA, 2004) und das deutsche Umweltbundesamt (UBA, 2013) bewerteten Nicosulfuron. Ebenso wurde Nicosulfuron von der Health Canada Pest Management Regulatory Agency untersucht und die Ergebnisse wurden im Bewertungsbericht „Proposed Re-evaluation Decision. Nicosulfuron" im Jahr 2008 publiziert.

Nicosulfuron ist ein selektives, systemisches Sulfonylharnstoff-Herbizid, das für die Verwendung als „Nachauflauf-Herbizid zur Regulierung des Wachstums von Gräser in verschiedenen Maiskulturen “ registriert ist.

Verhalten in der Umwelt

Den Haupteintragspfad von Nicosulfuron in die Umwelt stellt aufgrund der Nutzung als Herbizid der Boden dar. Eine Verflüchtigung von Nicosulfuron ist aufgrund des niedrigen Dampfdrucks und der Henry-Konstante nicht zu erwarten.
Nicosulfuron weist aufgrund geringer, aber pH-Wert und Tongehalt abhängiger, K_{oc} Werte von <500 für neutrale Boden eine geringe bis mäßige Mobilität in Böden mit neutralem pH-Wert auf. Mobiler ist Nicosulfuron hingegen in alkalischen Böden und in Böden mit niedrigeren Gehalten an organischer Substanz (HSDB, 2007; EFSA, 2007). Die Halbwertszeit für den photolytischen Abbau im Boden wurde mit < 30 Tagen bestimmt.
Die Halbwertszeit in Boden für biologischen Abbau liegt in einem Bereich zwischen 7 und 46,3 Tagen. Dies zeigt, dass ein Eintrag von Nicosulfuron in den aquatischen Bereich bzw. das Grundwasser durch Auswaschung aus Böden möglich ist.

Nicosulfuron besitzt eine geringe Wasserlöslichkeit, die mit steigenden pH Werten zunimmt (0,25 µg.L^{-1} bis 76,4 µg.L^{-1}). In Wasser gelöst, adsorbiert Nicosulfuron nach bisherigen Erkennt-

nissen nicht an Schwebstoffen und Sedimenten aufgrund seines niedrigen K_{oc}. Eine der wichtigsten Abbauwege für Nicosulfuron im aquatischen Bereich ist die Hydrolyse mit einer Halbwertszeit von 15 Tagen bei pH 5. Bei einer Erhöhung des pH-Wertes erhöht sich ebenso die Halbwertszeit. In Waser-Sediment Studien, die bei pH 6.9 durchgeführt wurden, ergaben sich DT_{50} Werte für den Abbau in der Wasserphase von 49,8 und 33,2 Tagen für Teichwasser..

Aufgrund des niedrigen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (log K_{ow} = 0,61) ist keine Bioakkumulation von Nicosulfuron im Nahrungsnetz zu erwarten. Ein gemessener BCF ist nicht verfügbar. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten wird als Ersatz zur Einschätzung des geringen Bioakkumulationspotentials verwendet und durch den berechneten BCF von 3 (HSDB, 2007) unterstützt.

Ableitung der Qualitätsnorm für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt. Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 (WFD, 2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0087 µg.L^{-1}) als ‘Gesamt’ UQN vorgeschlagen.
Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs - faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 d / frond area	10	0,085 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	E_yC_{50} : 0,85 µg.L	100	0,0085 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 d /biomass (weight)	10	0,0087 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOE_rC : 0,087 µg.L	100	0,00087 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, fw}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, sw}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

MAC-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Der niedrigste EC_{50} Wert liegt für die Wasserpflanze *Lemna gibba* vor 7-Tage EC_{50} (Frondgröße) 0,85 µg.L^{-1}) und identifiziert die aquatischen Macrophyten als die sensitivste Organismengruppe. Dieser Effektwert wurde für die MAC-QS Herleitung verwendet. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde angewandt, da der spezifische Wirkmechanismus bekannt ist und repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe in dem Datensatz enthalten waren. Mit einem Bewertungsfaktor von 10 ergab sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,085 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Bis auf einen Test mit einer Meereskieselalge sind keine Studien mit Salzwasserorganismen der verschiedenen taxonomischen Gruppen verfügbar. Demzufolge wurde die MAC-$QS_{saltwater, eco}$ auf Grundlage des Datensatzes für Süßwasserorganismen abgeleitet. Mit einem Bewertungsfaktor von 100 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,0085 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Es liegen Daten aus Langzeitstudien für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen vor. Die empfindlichste belastbare NOEC von 0,087 µg.L^{-1} weist die Wasserpflanze (*Lemna gibba*) auf. Dieser Wert wurde für die Ableitung der AA-QS verwendet. Gemäß der Leitlinie zur UQN-Ableitung (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 10 angewandt, da der Wirksmechanismus bekannt ist und repräsentative Arten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe in dem Datensatz enthalten sind. Mit einem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Langzeit-Qualitätskriterium AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,0087 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Daten zu Langzeitstudien mit marinen Organismen sind nicht verfügbar. Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die drei Trophiestufen repräsentieren. Der Bewertungsfaktor 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 0,087 µg.L^{-1}, der in der Studie mit Süßwasserorganismen erhoben wurde, angewandt.
Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,00087 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet, weil eine Exposition des Sediments aufgrund des geringen Adsorptionspotentials von Nicosulfuron zu vernachlässigen ist. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Nicosulfuron liegt in Abhängigkeit von dem Umgebungs-pH-Wert zwischen 20,7 und 567,1.
Die log K_{ow} (0,61) und log Kow Werte sind niedriger als der Schwellenwert für eine Sedimentbewertung von ≥3 (EC, 2011). Nach dem Leitfaden zur UQN Ableitung (EC, 2011) sind die Kriterien für eine Bewertung für Sedimentorganismen somit nicht erfüllt. Ein $QS_{sediment}$ wurde nicht abgeleitet.

Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es ist keine Biota Bewertung erforderlich, da keine Gefahr einer Sekundärvergiftung für Raubtiere beim Fressen kontaminierter Beute erwartet wird. Ein niedriges Bioakkumulationspotential, basierend auf einem berechneten BCF von 3, zusammen mit der Tatsache, dass der Stoff über keine hohe, intrinsische Toxizität für Säugetiere und Vögel verfügt, belegen diese Einschätzung. Ein $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde nicht abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als korzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Für den Schutz der menschlichen Gesundheit ist keine Ableitung eines Biota-Standards erforderlich, auch da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischereiprodukten erwartet wird.

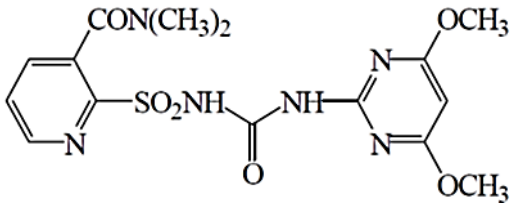
Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Aufgeführt in Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT oder vPvB Substanz, Kriterien vP und T sind erfüllt (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 63.9 – 66.2 d (vP Schwellenwert > 60 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 33.2 - 49.8 d DT_{50} (Sediment) = 8.8 – 21.9 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Boden) = 7 – 46.3 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 3, (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als korzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Nicht eingestuft bezüglich toxikologischer Effekte (EU Pesticides database). Folgende Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	B
Endokrine Wirkung	Nein

Existierende UQN-Vorschläge

Umweltqualitätsnormen anderer Länder für Nicosulfuron liegen zurzeit nicht vor.

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Nicosulfuron**
Chemical name (IUPAC)	2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoyl)sulfamoyl]-N,N-dimethylnicotinamide
CAS name	-
Chemical class	Sulfonylurea
CAS number	111991-09-4
EC number	-
Molecular formula	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	410.41

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Detailed evaluation of nicosulfuron was performed under EC Directive 1107/2009 and Regulation (EC) No 396/2005 amending Council Directive 91/414/EEC according to it a risk assessment was prepared and published by European Food Safety Authority (EFSA). An evaluation of nicosulfuron was performed by the US Environmental Protection Agency (US EPA, 2004) as well as by the Health Canada Pest Management Regulatory Agency and reported in “Proposed Re-evaluation Decision. Nicosulfuron” in 2008.

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT or vPvB substance. Fulfils vP and T criteria (Regulation (EU) No 253//2011, Annex XIII (EU, 2011)) <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 63.9 – 66.2 d (vP threshold > 60 d) DT_{50} (water/sediment) = 33.2 - 49.8 d DT_{50} (sediment) = 8.8 – 21.9 d P threshold sediment > 120 d) DT_{50} (soil) = 7 – 46.3 d (P threshold > 120 d) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 3 (calculated) (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1A or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). No classification with regard to toxicological data (EU Pesticides database, EFSA, 2007) Toxicity criteria is met as follows: Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 10 $\mu g.L^{-1}$ for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	B
Endocrine disrupter	In the available toxicity studies on nicosulfuron, there was no oestrogen, androgen, and/or thyroid mediated toxicity (US EPA, 2004)

Existing EQS for nicosulfuron

There were no EQS for Nicosulfuron applied in other countries available.

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ is the "critical QS" for the derivation of an Environmental Quality Standard.

Short-term and long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Data covering additional taxonomic groups were not available.

Acute and long-term toxicity results are available from three species across three trophic levels (fish, Daphnia, and algae and aquatic plants). The aquatic plants (*Lemna gibba*, *Lemna paucicostata*) are determined to be the most sensitive organism.

The AA-$QS_{fw, eco}$ is calculated from the lowest available long term result (NOECs). It was possible to demonstrate with high probability that the most sensitive species has been examined and further long-term result (e.g. EC_{10} or NOECs) from a different taxonomic group would not be lower than the data already available.

The substance does not have a potential to bioaccumulate and is not classified regarding toxicological effects according to information provided by Status under Reg. (EC) No 1107/2009 (repealing Directive 91/414/EEC) (EU Pesticides database). No assessment for sediment, biota and human health is performed as potential risk is determined to be low.

Aiming to protect aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000), the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of the raw water foreseen for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.0087** **0.00087**	**Critical QS is AA-$QS_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.085** **0.0085**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)*

Protection objective	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.0087	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.00087	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	Not required	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	Not required	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Nicosulfuron is a selective systemic sulfonylurea herbicide, which is registered for use as a post-emergence herbicide used to control annual grass weeds in maize crops and sweet corn.

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of nicosulfuron is expected to be into the soil, caused by its main use as herbicide. Volatilisation of nicosulfuron from soil and water is unlikely due to the low vapour pressure and Henry's Law constant.

Released to soil, nicosulfuron is supposed to have low to moderate mobility due to pH and clay dependant K_{oc} values below < 500 in neutral soil. It was reported that nicosulfuron is more mobile in alkaline soils and in soils with lower organic matter content (HSDB, 2007, EFSA, 2007). Photolysis half-life in soil was reported to be < 30 days. Biodegradation half-life in soil was reported to be in a range between 7 and 46.3 days.
This indicates that deposition of nicosulfuron into aquatic compartment is possible. The water solubility of nicosulfuron is low but increases with increasing pH values (0.25 $\mu g.L^{-1}$-76.4 $\mu g.L^{-1}$). If released into water, nicosulfuron is unlikely to adsorb to suspended solids and sediment due to its low K_{oc} range. One of the important degradation pathways for nicosulfuron is hydrolysis with hydrolysis half-life of 15 days at pH 5. On the other hand, its hydrolysis half-life increases with higher pH values.
In water/sediment studies a DT_{50} of 49.8 days in river water and a DT_{50} of 33.2 days in pond water for degradation in the aqueous phase were reported (both water systems with pH 6.9). Aqueous photolysis (DT_{50}, 50 °N) was reported to be between 3.4 days (summer) and 24.3 d (winter).

No significant bioaccumulation of nicosulfuron in food web is expected. Though, the measured BCF value is not available, the octanol–water partition coefficient (log K_{ow} = 0.61) was used as a surrogate for bioaccumulation potential. The calculated BCF of 3 presented by HSDB (2007) supports the issue of low bioaccumulation potential of nicosulfuron.

Metabolites

Soil
Aerobic degradation of nicosulfuron “produced five polar metabolites, the maximum amounts seen in the route of degradation studies were: 14.4 % AR HMUD, 7.2 % AR ADMP, 21.5 % AR ASDM, 26.8 % AR AUSN and 11 % AR UCSN” EFSA, 2006a. In the absence of any potential for accumulation of nicosulfuron or its major metabolites in soil or aquatic organisms, the risk to mammals from secondary poising from consumption of contaminated earthworms (or other soil arthropods) and fish is likely to be negligible” (EFSA, 2006a).

Aquatic
Four main metabolites AUSN, UCSN, HMUD and ASDM were found in water/sediment study. “All four metabolites were present in both the water and sediment phase, although their concentrations were lower in the sediment phase” (EFSA, 2006a). “Details provided for major and minor aquatic metabolites of nicosulfuron indicate these to be of low toxicity to aquatic life” (EFSA, 2006a).

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (µg.L^{-1})	0.25 at 20°C, pH 5 7.5 at 20°C, pH 6.5 9.5 at 20°C, pH 6.7 76.4 at 20°C, pH 9	De Vries, 1992a
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	< 8 x 10^{-10} at 25°C	Hoefs, 1992
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	1.48 x 10^{-11}	De Vries, 1993
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	< 500 L.kg^{-1}	UBA, 2013
	63.0 - 567.1 L.kg^{-1}, pH dependant greater adsorption under alkaline conditions and higher clay content	HSDB, 2007
	20.7 L.kg^{-1} (mean)	EFSA, 2007
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	No data	
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	0.61 at 20 – 21 °C (pH 2.3 - 2.4)	De Vries, 1992b
	<3	UBA, 2013
BCF	There is not a potential risk of bioconcentration	EFSA, 2007
	3 (calculated in fish for nicosulfuron, using a log K_{ow} of -1.8 and a regression-derived equation)	HSDB, 2007

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	DT_{50}= 15 - 16 d at °C pH 5 (distilled water) No data for salt water	EFSA, 2007
Photolysis	DT_{50} (aqueous) between 3.4 d (summer) and 24.3 d (winter), estimated, 50° N	EFSA, 2007
	DT_{50} = 7-46.3 d DT_{50} (geometric mean, normalised) = 16.4 d	EFSA, 2007
Biodegradation	Water/sediment systems (pond, river, pH 6.9) DT_{50} (whole system)= 33.2 (pond) - 49.8 d (river) DT_{50} (water)= 63.9 – 66.2 d (geometric mean 65 d) DT_{50} (sediment)= 8.8 – 21.9 d (geometric mean 13.9 d) DT_{50} (soil) = 7 – 46.3 d	EFSA, 2007

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from available assessment reports and peer reviewed datasets. Detailed evaluation of nicosulfuron was performed under EU Directive 91/414/EEC, according to it an evaluation report was prepared and published by the European Food Safety Authority (EFSA, 2006a-g). Nicosulfuron was also evaluated by the German Federal Environment Agency (UBA, 2013), by the US Environmental Protection Agency (US EPA, 2004) as well as by the Health Canada Pest Management Regulatory Agency (PMRA, 2008). These assessments and the associated data had already undergone thorough peer review and considered as valid.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short-term and long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). As expected from a substance with a herbicidal mode of action, the aquatic plants (*Lemna gibba*, *Lemna paucicostata*) were determined to be the most sensitive organisms.

Except for one test with a marine diatom, there are no studies on the saltwater taxonomic groups available.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Lemna gibba* / 7 d / E_yC_{50} : 0.85 (frond size) E_yC_{50} : 1.1 (frond no.)	ICS, 2013
		Lemna gibba / 7 d EC_{50}: 1.7 (frond no.) EC_{50} : 2.7 (growth rate)	Memmert, 1998b
		Lemna gibba / 7 d EC_{50} : 3.2 (frond no.) E_rC_{50} : 5.1	ICS, 2013
		Lemna gibba / 7 d / (dry weight) EC_{50} : 34	ICS, 2013
		Lemna gibba / 7 d / LC_{50} : 28	PMRA, 2008
		Lemna paucicostata / 9 d / E_rC_{50} : 9 EC_{50} : 4.8 (frond no.)	ICS, 2013
		Oscillatoria limnetica / 11 d / (growth) EC_{50} : 2400	Leboulanger et al., 2001
		Anabaena flos-aquae / 72 h E_bC_{50} : 7800 E_rC_{50} : 8400	Memmert, 1998a
		Anabaena flos-aquae / 96 h EC_{50} : 11 630	PMRA, 2008
		Anabaena flos-aquae / 96 h EC_{50} : 28 350	PMRA, 2008
		Anabaena flos-aquae / 72 h E_rC_{50} : 37 800 EC_{50} : 41 800 (growth) E_bC_{50} : 59 800	ICS, 2013
		Selenastrum capricornutum (Pseudokirchneriella subcapitata) / 72 h	PMRA, 2008

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
		EC_{50} : 3320	
		Selenastrum capricornutum (Pseudokirchneriella subcapitata) / 72 h EC_{50} : 6400	PMRA, 2008
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h EC_{50} : >25 600	Seguin et al., 2001
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h E_rC_{50}: 71 200	ICS, 2013
		Scenedesmus subspicatus / 96 h E_bC_{50} : 277 000	Wüthrich, 1992
		Chlorella vulgaris / 96 h EC_{50} : >256 000	Seguin et al., 2001
		Navicula accomoda / 96 h E_rC_{50} : >256 000	Seguin et al., 2001
	Marine	*Nitszchia sp.* / 96 h EC_{50} : > 256 000	Seguin et al., 2001
Invertebrates (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : 90 000	Jenkins 1991c
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : >1 000 000	ICS, 2013
	Marine	No data	-
	Sediment	*Chironomus riparius* / 48 h EC_{50} : > 200 000	Memmert 1998c
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h LC_{50} : 375	PMRA, 2008
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 65 700	Jenkins 1991a
		Oncorhynchus mykiss / 48 h LC_{50} : 83 500	ICS, 2013

ACUTE EFFECTS			Master reference
		Lepomis macrochirus / 96 h LC_{50} : > 100 000	Jenkins 1991b
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : > 1 000 000	ICS, 2013
		Cyprinus carpio / 96 h LC_{50} : >105 000	ICS, 2013
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Other taxonomic groups (µg.L^{-1})		No data	-

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Lemna gibba* / 7 d NOErC : 0.087	ICS, 2013
		Lemna gibba / 7 d NOEC : <0.32	ICS, 2013
		Lemna gibba / 7 d NOEC : 0.35	Memmert, 1998b
		Lemna gibba / 7 d NOEC : 0.37	ICS, 2013
		Lemna gibba / 14 d NOEC : 0.8	ICS, 2013
		Lemna paucicostata / 9 d NOEC : 1	ICS, 2013
		Lemna gibba / 14 d NOEC : 2.5	ICS, 2013
		Oscillatoria limnetica / 11 d / (growth) NOEC : 400	Leboulanger et al., 2001

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
		Anabaena flos-aquae / 72 h NOEC : 3200	Memmert, 1998a
		Anabaena flos-aquae / 96 h NOEC : 4690	PMRA, 2008
		Anabaena flos-aquae / 96 h NOEC : 22 500	PMRA, 2008
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h NOE_bC : <7500	ICS, 2013
		Scenedesmus subspicatus / 96 h NOEC : 100 000	Wüthrich, 1992
	Marine	No data	-
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 5200	Bogers, 1994b
		Daphnia magna / 21 d NOEC : 25 000	ICS, 2013
		Daphnia magna / 21 d NOEC : 43 800	ICS, 2013
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 28 d NOEC : 10 000	Bogers, 1994a
		Oncorhynchus mykiss / 90 d NOEC : 24 000	PMRA, 2008
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Other taxonomic groups ($\mu g.L^{-1}$)	**Marine**	No data	-

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

Short-term results for fish, invertebrates and algae were available representing three trophic levels. From the acute data the lowest short-term result was the 7 day EC_{50} (frond size) of 0.85 µg.L^{-1} for the aquatic plant *Lemna gibba*. The assessment factor of 10 was chosen as the mode of toxic action of the substance was known and representative species for the most sensitive taxonomic group and species representing three trophic levels were included in the data set. Applying an assessment factor of 10 the quality standard derivation resulted into a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 0.085 µg.L^{-1}.

Marine environment

Except for one test with a marine diatom, there were no studies on the saltwater taxonomic groups available, thus the assessment factor 100 was applied on the freshwater EC_{50} for the MAC-$QS_{saltwater, eco}$ derivation, resulting in a quality standard of 0.0085 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

The lowest long-term result was the 7-d NOErC of 0.087 µg.L^{-1} obtained with *Lemna gibba*. This value was used for the for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. An assessment factor of 10 was applied following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) resulting in an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.0087 µg.L^{-1}.

Marine environment

An assessment factor of 100 was applied to derive the AA-$QS_{marine\ water, eco}$, since only long-term results from freshwater species representing three trophic levels were available. No additional data on saltwater organisms was found in the literature.
The AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.00087 µg.L^{-1} was derived following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011).

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment for effects on sediment are not met. A log K_{oc} or log K_{ow} of ≥3 is used as a trigger value for sediment effects assessment. K_{oc} values between 20.7 and 567.1, pH and clay dependant, were reported for nicosulfuron. The low log K_{ow} of 0.61 confirms that, according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), no assessment for sediment effects is required. No $QS_{sediment}$ was derived.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 d / frond area E_yC_{50} : 0.85 (frond size)	10	0.085 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$		100	0.0085 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 d / biomass NOE_rC : 0.087	10	0.0087 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0.00087 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, fw}$	-	-	Not required
AA-$QS_{sediment, sw}$	-	-	Not required

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Dog / Oral / 1 year / mortality and clinical signs NOAEL : 200 000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	Broadmeadow, 1992d
	Rat / Oral / 2-year / mortality and clinical signs NOAEL : 199 000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (male) NOAEL : 254 000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (female)	Broadmeadow, 1991d
Avian oral toxicity	*Colinus virginianus* / 168 d / reproduction NOEC: > 1 250 000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	ICS, 2013

Due to the low bioaccumulation potential (BCF 3 (calculated)) together with the fact that the substance does not have high intrinsic toxicity to mammals and birds, the assessment for biota was not performed. No $QS_{biota. sec pois}$ was derived.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
Biota	-	-	Not required

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral / 2-year / mortality and clinical signs NOAEL : 199 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} (male) NOAEL : 254 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} (female)	Broadmeadow, 1991d
CMR	No	EFSA, 2007

Nicosulfuron is not classified with regard to toxicological data (EU Pesticides database, EFSA, 2007). An assessment with respect to the protection of human health via consumption of fishery products was not performed. No $QS_{biota, hh}$ was derived.

Tentative $QS_{biota, hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota, hh}$**
Human health	-	-	Not required

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EU, 1998
	1000 µg.L^{-1} (TWL)	BfR, 2013
	3.94 µg.L^{-1} (3.94 ppb)	PMRA, 2008
ADI	2000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EFSA, 2007
AOEL	800 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EFSA, 2007

8.7 Mode of action

Nicosulfuron belongs to the sulfonylurea group of herbicides. It controls wide range of weeds by inhibition of the plant enzyme acetolactate synthase (ALS), preventing synthesis of isoleucine, leucine, and valine that results in cessation of cell division and plant growth. The enzyme acetolactate synthase is not found in mammals. Nicosulfuron is rapidly absorbed by the foliage and roots, and distributed through xylem and phloem to the meristematic tissues.

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

BfR (2013). The Federal Institute for Risk Assessment. Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser- Leitwerte. Aktualisierte Information Nr. 030/2013 des BfR vom 3. Dezember 2013.

Bogers, M. (1994a). *Oncorhyncus mykiss*. As cited by EFSA, 2006g. No citation included.

Bogers, M. (1994b). Daphnia magna, reproduction test with SL-950 technical. ISK Notox. Report no. 117484. GLP. As cited by EFSA, 2006g.

Broadmeadow. (1992d). As cited by EFSA, 2006d.

Broadmeadow. (1991d). As cited by EFSA, 2006d.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

De Vries, R. (1992a). Determination of the water solubility of SL-950 (PAI) at 3 pH values ISK RC NOTOX, report no. 078626. GLP. As cited by EFSA, 2006c.

De Vries, R. (1992b). Determination of the partition coefficient (N-octanol/water) of SL-950 (PAI) (Flask-shaking method) ISK RC NOTOX, report no. 078615. GLP. As cited by EFSA, 2006c.

De Vries, R. (1993). Calculation of the volatility from water of SL-950 (PAI). ISK RC NOTOX, report no. 078604. As cited by EFSA, 2006c.

EC (2008). European Commission. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006.

EC (2011). European Commission. Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.11: PBT Assessment. ECHA-12-G-24-EN.

EFSA (2012). European Food Safety Authority. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for nicosulfuron according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal 2012;10(12): 3048.

EFSA (2006a). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the existing active substance nicosulfuron of the third stage (part A) of the review programme referred to in article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 1.

EFSA (2006b). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the existing active substance nicosulfuron of the third stage (part A) of the review programme referred to in article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 2, Annex A.

EFSA (2006c). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the existing active substance nicosulfuron of the third stage (part A) of the review programme referred to in article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.1 - B.5.

EFSA (2006d). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the existing active substance nicosulfuron of the third stage (part A) of the review programme referred to in article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.6.

EFSA (2006e). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the existing active substance nicosulfuron of the third stage (part A) of the review programme referred to in article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.7.

EFSA (2006f). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the existing active substance nicosulfuron of the third stage (part A) of the review programme referred to in article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.8.

EFSA (2006g). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for the existing active substance nicosulfuron of the third stage (part A) of the review programme referred to in article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.9.

EFSA (2007). European Food Safety Authority. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance nicosulfuron. 120: 1-91.

EU (1998). EC Directive 98/83/EC. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption (OJ L 330, 5.12.1998, p. 32). Consolidated version OJ L 188 of 18.7.2009.

EU Pesticides database; available at: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=activesubstance.selection [last access March 2014]

Hoefs, J. (1992). The vapour pressure of SL-950 (PAI). ISK TNO Prins Maurits Laboratory report no. PML 1992-C125. GLP. As cited by EFSA, 2006c.

HSDB (2007). Hazardous Substances Database. TOXNET Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine: http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search. Last complete update of nicosulfuron on 06.01.2012

Jenkins, C.A. (1991a). As cited by EFSA, 2006g. No reference shown.

Jenkins, C.A. (1991b). As cited by EFSA, 2006g. No reference shown.

Jenkins, C.A. (1991c). SL-950 technical: acute toxicity to Daphnia magna. ISK Life Science Research, report no. 91/ISK171, 181/0014. GLP. As cited by EFSA, 2006g.

Leboulanger, Ch., Rimet, F., Hème de Lacotte, M. and Bérard, A. (2001). Effects of atrazine and nicosulfuron on freshwater microalgae. Station d'Hydrobiologie Lacustre, INRA, BP 511, 74203 Thonon les Bains cedex, France. Environment International. 26: 131-135.

Memmert, U. (1998a). Toxicity of SL-950 technical Anabaena flos-aquae (Cyanophyta) in a 72-hour algal growth inhibition test. ISK RCC Ltd. Report no. 692278. GLP. As cited by EFSA, 2006g.

Memmert, U. (1998c). Toxicity of SL-950 technical to the aquatic plant Lemna gibba G3 in a 7-day semistatic growth inhibition test. ISK RCC Umweltchemie AG. Report no. 693854. GLP. As cited by EFSA, 2006g.

Memmert, U. (1998b). As cited by EFSA, 2006g. No reference shown.

Seguin, F., Leboulanger, C., Rimet, F., Druart, J.C. and Bérard, A. (2001). Effects of Atrazine and Nicosulfuron on Phytoplankton in Systems of Increasing Complexity. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 40: 198–208.

PMRA (2008). Health Canada. Pest Management Regulatory Agency. Proposed Re-evaluation Decision. Nicosulfuron. PRVD2008-01.

UBA (2013). (The Federal Environment Agency). Registration Report. Part A. Risk Management. Product name: Arigo (DPX-Q9H36 51WG) Active Substances: Mesotrione 360 g/kg, Nicosulfuron 120 g/kg and Rimsulfuron 30 g/kg. National Addendum – Germany.

University of Hertfordshire (2013). The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, 2006-

2013. Record last updated: Sunday, 26 May 2013. Available at: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm

US EPA (2004). United State Environmental Protection Agency. Nicosulfuron - Hazard Characterization Assessment for the Reregistration Eligibility Decision Document (RED). DP Code: D302619. Washington, D.C. 20460.

WFD (2000/60/EC). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

Wüthrich, V. (1992). Acute toxicity of SL-950 technical to Scenedesmus subspicatus (OECD-Algal growth inhibition test). ISK RCC Umweltchemie AG. Report no.313830. GLP. As cited by EFSA, 2006g.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

OMETHOATE

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

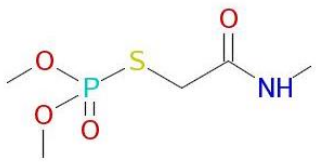
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 12
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 12
4.2 Specific Quality Standard (QS) 13
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 14
5.1 Summary of uses and quantities 14
5.2 Summary of estimated environmental emissions 14
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 14
6.1 Environmental distribution 15
6.2 Abiotic and biotic degradation 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 16
7.2 Measured concentrations 16
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 17
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 17
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 19
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 20
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 20
8.5 Secondary poisoning 21
8.6 Human health 22
8.7 Mode of action 23
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 23
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 23
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 24

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
a.s.	active substance
BCF	Bioconcentration Factor
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
TDI	Tolerable Daily Intake
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Omethoat**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2-Dimethoxyphosphinoylthio-N-methylacetamid
CAS Name	*O*,*O*-Dimethyl-*S*-methylcarbamoylmethylthiophosphat
Chemische Klasse	Organophosphat
CAS Nummer	1113-02-6
EC Nummer	214-197-8
Summenformel	$C_5H_{12}NO_4PS$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	213,2

Omethoat ist ein Organophosphat und somit ein Inhibitor der Acetylcholinesterase. Omethoat ist der wichtigste toxikologisch relevante Boden- und Pflanzenmetabolit des Insektizids Dimethoat, eines phosphororganischen Insektizids mit akarizider Wirkung. Es wird zur Kontrolle einer Vielzahl von Schädlingen eingesetzt (EFSA, 2005a). In der Vergangenheit wurde Omethoat in der EU auch als Insektizid und Akarizid verwendet, allerdings wurde es 2002 nicht in die Liste der zulässigen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG aufgenommen (EC, 2002).

Als relevanter Boden- und Pflanzenmetabolit von Dimethoat wurde Omethoat im Rahmen der Risikobewertung von Dimethoat nach EU-Verordnung 91/414/EEC geprüft und die Bewertung im Bericht der Europäischen Agentur für Lebensmittelsicherheit (EFSA, 2005a; EFSA, 2011) veröffentlicht. Weiterhin liegt für Omethoat ein Bewertungsbericht der Umweltabteilung des „Pesticides Safety Directorate“ aus Großbritannien vor (PSD, 1993). Für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen stehen zusätzlich Daten zur Wirkung von Omethoat aus der internen Datenbank des Umweltbundesamtes (ICS, 2013) zur Verfügung.

Verhalten in der Umwelt

Der Haupteintrag von Omethoat in die Umwelt erfolgt über den Boden. Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit unter Freilandbedingungen ergaben Halbwertszeiten (DT_{50}) zwischen 15,0 und 22,7 Tagen. Dies deutet auf einen schnellen Abbau der Substanz in Boden. Der geringe organische Kohlenstoff–Adsorptionskoeffizienten (K_{oc} Wert) zwischen 9,4 und 87 L.kg^{-1} lässt auf eine sehr hohe Mobilität des Stoffes im Boden schließen.
Omethoat ist gut wasserlöslich (> 200 g.L^{-1} bei 20 °C). In Wasser erfolgt die Zersetzung bei pH 6 durch Hydrolyse mit einer DT_{50} von 32,5 Tagen. Die geringen K_{oc}-Werte und der geringe Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log K_{ow} Wert) von -0.74 bestätigen, dass die Bindung der Substanz an Sediment unwahrscheinlich ist. Auch eine Bioakkumulation des Omethoats in der Nahrungskette ist nicht zu erwarten, da der auf Basis des K_{ow} errechnete BCF von 3 keine Hinweise auf eine Anreicherung in der Nahrungskette liefert.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt. Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,0042 µg.L^{-1}) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen.
Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 48 h / static	10	2,1 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 21 µg.L^{-1}	100	0,21 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 21 d	10	0,0042 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 0,042 µg.L^{-1}	100	0,00042 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec\ pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh, food}$	0,3 µg.kg^{-1}_{bw}.day^{-1} (ADI)	-	18,3 µg.kg^{-1} 6,1 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen liegen Kurzzeit-Toxizitätsdaten vor. Das niedrigste Ergebnis für eine akute Wirkung ist die EC_{50} von 21 µg.L^{-1} für Invertebraten (*Daphnia magna*). Dieser Wert wurde mit einem Bewertungsfaktor von 10 für die MAC-QS Herleitung verwendet. Der Bewertungsfaktor wurde gewählt, weil der komplette Grunddatensatz vorliegt und es sich um einen Stoff mit bekanntem spezifischem Wirkmechanismus (Organophosphat) handelt (EC, 2011). Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 2,1 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen sind zwei Kurzzeit-Testergebnisse vorhanden, die aber keine zusätzlichen taxonomischen Gruppen präsentieren. Es wurde das niedrigste Ergebnis für eine akute Wirkung aus einer Studie mit Süßwasserorganismen für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ genutzt. Dies ist die EC_{50} von 21 µg.L^{-1} für Invertebraten (*Daphnia magna*). Gemäß des TGD für UQN (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 100 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewandt. Hieraus ergibt sich ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,21 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeit-Toxizitätsdaten liegen für Fisch, Invertebraten und Algen vor. Invertebraten (vertreten durch *Daphnia magna*) sind die empfindlichste, identifizierte Organismengruppe. Dies wird durch die niedrigsten akuten Daten bestätigt. Das niedrigste, belastbare Langzeittestergebnis für *Daphnia magna* ist die 21-d NOEC von 0,042 $\mu g.L^{-1}$. Dieser Wert wurde für die AA-QS Ableitung verwendet. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde für die Ableitung der Qualitätsnorm angewandt, da die empfindlichste taxonomische Gruppe im Datensatz enthalten ist und der spezifische Wirktyp von Omethoat bekannt ist. Bei Verwendung des Bewertungsfaktors von10 ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,0042 $\mu g.L^{-1}$.

Meeresumwelt

Aufgrund dessen, dass keine Langzeit-Toxizitätsdaten für Salzwasserorganismen verfügbar sind, wurde ein Bewertungsfaktor von 100 auf den Süßwasserwert (NOEC von 0,042 $\mu g.L^{-1}$) angewandt und eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,00042 $\mu g.L^{-1}$ abgeleitet.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Omethoat hat nur ein geringes Potential an Schwebstoffe und/oder Sediment zu adsorbieren. Auch das Akkumulationspotential ist gering. Aufgrund des geringen Bioakkumulationspotentials ergibt sich ein nur geringes Risiko für benthische Organismen. Es wurde keine Bewertung für Sedimentorganismen durchgeführt und keine $QS_{sediment}$ abgeleitet.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

In Anbetracht des niedrigen Bioakkumulationspotentials wurde keine Bewertung für Biota durchgeführt. Es wurde kein $QS_{biota, sec\ pois}$ abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Obwohl kein gemessener BCF vorliegt, kann auf Basis des berechneten BCF von 3 auf ein geringes Bioakkumulationspotential von Omethoat geschlossen werden. Für Omethoat wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Omethoat ist jedoch im Fall einer oralen Aufnahme giftig (klassifiziert als „Akute Tox. 3, H301“). Auch, wenn gemäß TGD für UQN (EC, 2011) für Substanzen mit geringem Bioakkumulationspotential keine Bewertung erfolgen muss, wurde dennoch aus Vorsorgegründen eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt, und ein vorläufiger $QS_{biota, hh\ food}$, basierend auf dem verfügbaren ADI-Wert von 0.3 $\mu g.kg^{-1}$ $bw.d^{-1}$ (EFSA, 2011), abgeleitet.
Da weder BMF-noch BAF-Werte verfügbar waren, wurde ein BMF von 1 gemäß dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota, hh, food}$ von 18,3 $\mu g.kg^{-1}$ wurde auf Basis eines angenommenen Körpergewichts von 70 kg, einem Verbrauch von Fischereierzeugnissen von 0,115 $kg.d^{-1}$ und einem berechneten BCF von 3 abgeleitet.
Die $QS_{biota, hh, food}$ von 18,3 $\mu g.kg^{-1}$ entspricht einer Wasserkonzentration von 6,1 $\mu g.L^{-1}$ (Süß und Meerwasser).

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht zutreffend
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I der Richtline 91/414/EEC Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt das P und T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 60 – 69 d (Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Boden) = 88 – 401 d (Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Sediment) = 9.1 d (Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 3 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Einstufung als: Acute Tox. 3, H301 - Giftig bei Verschlucken Acute Tox. 4, H312 - Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt Aquatic Acute 1, H400 - Sehr giftig für Wasserorganismen Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrin wirksam	Keine Informationen verfügbar.

Existierende Qualitätsstandards für Omethoat

Es liegen keine abgeleiteten EU- oder WHO- Trinkwasser-Standards vor. Der bevorzugte Regulierungsstandard von 0,10 µg.L^{-1} wurde übernommen.

JD-UQN [1]	0,01 µg.L^{-1}	Österreich (QZV Chemie OG, 2006)
JD-UQN[2]	0,10 µg.L^{-1}	Deutschland, Oberflächengewässerverordnung – (OgewV, 2011)
JD-UQN[3]	0,01 µg.L^{-1}	Großbritannien, Chemical standard for the protection of aquatic life (UK, 2013)
MTR (totaal) OPPERVLAKTEWATER	1,2 µg.L^{-1}	Niederlande (RIVM, 2014)

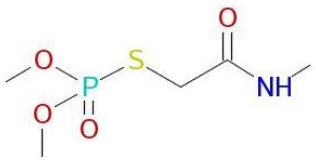
[1] JD-UQN - Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (entspricht AA-$QS_{freshwater, eco}$)

[2] UQN oberirdische Gewässer einschließlich Übergangsgewässer sowie Küstengewässer nach § 7 Absatz 5 Satz 2 des Wasserhaushaltsgesetzes

[3] UK chemical standard for the protection of aquatic life: Annual mean classification of inland waters. UK Environment Agency, database for chemical standards (http://evidence.environment-agency.gov.uk/ChemicalStandards/report.aspx?cid=264) Letzter Zugriff August 2013.

[4] MTR - OPPERVLAKTEWATER ad hoc MTR (maximaal toelaatba ar risiconiveau = tolerable risk level) For concentration in water compartment (comparable to AA-$QS_{freshwater, eco}$)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Omethoate**
Chemical name (IUPAC)	2-dimethoxyphosphinoylthio-N-methylacetamide
CAS name	O,O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] phosphorothioate
Chemical class	Organophosphate
CAS number	1113-02-6
EC number	214-197-8
Molecular formula	$C_5H_{12}NO_4PS$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	213.2

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Evaluation of omethoate as a main metabolite of dimethoate was performed under EU Directive 91/414/EEC. An evaluation report was prepared and published by the European Food Safety Authority (EFSA, 2005a). Furthermore, an evaluation report of the Department for Environment, Pesticides Safety Directorate (PSD), is available for omethoate (PSD, 1993). In addition data of the German Federal Environmental Agency (ICS, 2013) was available for the actual derivation of quality standards.

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included as active substance in Annex I to Directive 91/414/EEC
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils P and T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)) <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 60 – 69 d (threshold > 40 days) DT_{50} (soil) = 88 – 401 d (threshold > 120 days) DT_{50} (sediment) = 9.1 d (threshold > 120 days) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 3 (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1A or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2). Classified as: Acute Tox. 3, H301 - toxic if swallowed Acute Tox. 4, H312 - harmful in contact with skin Aquatic Acute 1, H400 - very toxic to aquatic life Toxicity criteria is met as follows: Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 10 $\mu g.L^{-1}$
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	No data available.

Existing EQS for omethoate

JD-UQN [1]	0.01 µg.L^{-1}	Austria (QZV Chemie OG, 2006)
JD-UQN[2]	0.10 µg.L^{-1}	Germany (Oberflächengewässerverordnung – OgewV, 2011)
JD-UQN[3]	0.01 µg.L^{-1}	United Kingdom, Chemical standard for the protection of aquatic life (UK, 2013)
MTR (totaal) OPPERVLAKTEWATER	1.2 µg.L^{-1}	Netherlands (RIVM, 2014)

[1] JD-UQN = Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (equivalent to AA-QS$_{freshwater, eco}$)

[2] EQS in surface waters including transitional and coastal waters according to § 7 Absatz 5 Satz 2 des Wasserhaushaltsgesetzes (Water Resources Act) equivalent to AA-QS$_{freshwater, eco.}$

[3] UK chemical standard for the protection of aquatic life: Annual mean classification of inland waters. UK Environment Agency, Database for chemical standards (http://evidence.environment-agency.gov.uk/ChemicalStandards/report.aspx?cid=264) Letzter Zugriff August 2013.

[4] MTR - OPPERVLAKTEWATER ad hoc MTR (maximaal toelaatba ar risiconiveau = tolerable risk level). For concentration in water compartment (comparable to AA-QS$_{freshwater, eco}$)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ for freshwater is selected as the "critical QS" for the derivation of an Environmental Quality Standard.

An assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of omethoate was undertaken. Short and long-term toxicity results were available from species across two trophic levels (invertebrates and algae). For fish only short-term results were available. Invertebrates (*Daphnia magna*) were determined to be the most sensitive organisms.

The low potential to sorb to suspended matter and/or sediment as well as the low bioaccumulation potential indicate a low risk to benthic and sediment-dwelling organisms. Thus, no assessment for sediment was performed and a QS for sediment was not derived.

In accordance to the TGD for EQS (EC, 2011) a biota assessment has to be performed, if biomagnification or bioaccumulation of the substance in the food web is expected and the substance is classified as H300 – 302. Here no evidence for biomagnification or bioaccumulation was found. However, an assessment regarding human health has been performed as the substance is classified as H301 (Acute Tox. 3, if swallowed).

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.0042**	**Critical QS is $QS_{water, eco}$** **See section 8.3**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.00042**	
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**2.1**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.21**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.0042	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.00042	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg^{-1} dw]	Not required	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg^{-1} dw]	Not required	
Predators (secondary poisoning)	-	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.kg^{-1} biota ww]	18.3 µg.kg^{-1} 6.1 µg.L^{-1} water	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

Short-term data (EC_{50}) for algae, invertebrates and fish and long-term data (NOEC) for algae and invertebrates were available. The short- and long-term results for invertebrates reveal the most critical values, thus the invertebrates were considered the most sensitive species. Data for invertebrates (*Daphnia magna*) was applied for both, the MAC- and AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. Studies on aquatic plants other than algae are not available.

An organic carbon adsorption coefficient (K_{oc}) ranging between 16 – 87 L.kg^{-1} (mean value 41.3 L.kg^{-1}) was determined for omethoate. The estimated log K_{ow} of -0.74 confirms that omethoate is not expected to adsorb to suspended solids and sediment. Thus no assessment for a sediment standard was performed and no Quality Standard for the sediment compartment was derived.

An assessment of biota is not required, since no risk of secondary poisoning for predators resulting from consumption of contaminated pray is expected.

Omethoate does not exhibit a potential to accumulate in the food web on the basis of a calculated BCF of 3, which is well below the trigger value of 100. However, the substance is classified as highly toxic if swallowed (Acute Tox. 3 *, H301). Thus, a quality standard for human health derived and a tentative $QS_{biota, hh\ food}$ was calculated based on the available ADI value (0.3 µg.kg^{-1} bw.day^{-1}) estimated by EFSA (2011).

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Omethoate is the major toxicologically relevant metabolite of dimethoate; in the past it was also used in the EU as an active substance. Dimethoate is an organo-phosphorous insecticide and acaricide applied for the control of a wide range of pests (EFSA, 2005a). There is no intended use reported for omethoate in the European Union.

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of omethoate is expected to be into soil, as its parent substance is mainly used as insecticide. Biodegradation (DT_{50}) ranging between 15.0 and 22.7 days under field conditions was reported, indicating rapid degradation of the substance in the soil compartment (EFSA, 2005c). Released to soil, omethoate is expected to be highly mobile due to a K_{oc} ranging between 9.4 and 87 $L.kg^{-1}$ (HSDB, 2007; Bachlechner, 1988). Volatilization from moist soil surfaces is expected to be negligible.

Omethoate is readily soluble in water at concentrations > 200 $g.L^{-1}$ at 20°C (APVMA, 2007). Omethoate undergoes 50 % decomposition in 32.5 days by hydrolysis in water at pH 6 (PSD, 1993). K_{oc} values range from 9.4 to 87 $L.kg^{-1}$, indicating that omethoate is not expected to adsorb to suspended solids and sediment.

Volatilization of omethoate is not expected due to the low vapour pressure and Henry's Law constant. Omethoate in the vapour-phase will be degraded in the atmosphere by reaction with photochemically produced hydroxyl radicals. The half-life for the reaction in air is estimated to be 15 hours (HSDB, 2007).

A significant bioaccumulation of omethoate in the food web is not expected. The estimated BCF of 3, calculated using a log K_{ow} of -0.74, indicates no significant bioaccumulation of omethoate in the food web (APVMA, 2007).

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (g.L^{-1})	> 200 g.L^{-1} at 20°C	APVMA, 2007
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	< 3.3x10^{-3} at 20°C	APVMA, 2007
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	4.6x10^{-9} (calculated)	HSDB, 2007
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	K_{OC} = 9.4 (calculated)	HSDB, 2007
	K_{OC} = 16 – 87 (mean 41.3 L.kg^{-1})	Bachlechner, 1988
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	-	
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log Kow)	-0.74	APVMA, 2007
BCF (measured)	No data	
BCF (calculated)	3	HSDB, 2007

6.2 Abiotic and biotic degradation

			Master reference
Hydrolysis	DT_{50} =	74, pH 4;	PSD, 1993
	DT_{50} =	32.5, pH 6;	
	DT_{50} =	2.8, pH 8	
Photolysis	DT_{50} (air) =	15 h	HSDB, 2007
Biodegradation	DT_{50} (water) =	26 d, pH 7, 24 °C	HSDB, 2007
	DT_{50} (sediment) =	no data	
	DT_{50} (whole system) =	no data	
	DT_{50} (soil) =	0.9 – 2.8 d (lab)	Bornatsch, 1989
	DT_{50} (soil) =	15.0 – 22.7 d (field)	EFSA, 2005c

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from EFSA DAR report “Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state United Kingdom for existing active substance dimethoate of the second stage of the review programme referred to in Article 8 (2) of Council Directive 91/414/EEC, Volume 3” (EFSA, 2005a; EFSA, 2011). This assessment and the associated data had already undergone thorough peer review and were considered as valid. Data was also available from the UK Pesticides Safety Directorate (PSD, 1993) and from the German Federal Environmental Agency (ICS, 2013).

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute toxicity results are available from three species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Long-term results are available only for invertebrates and algae. The invertebrates (represented by *Daphnia magna*) are considered to be the most sensitive organism group.

The lowest long-term test result for the most sensitive species *Daphnia magna* is a NOEC of 0.042 µg.L^{-1}. This value is used for the AA-QS derivation. Long-term data for fish are limited, indicating a potential gap in the hazard assessment regarding aquatic life.
However, considering the parent substance dimethoate, which revealed a NOEC of 400 µg.L^{-1} in a chronic 21-day study with fish and a chronic NOEC of 40 µg.L^{-1} for *Daphnia*, no critical data is expected for fish after a chronic exposure to the metabolite omethoate. Fish generally reveal to be comparably less sensitive compared to crustacean in acute and chronic tests with the parent substance and its metabolite (EFSA, 2005a).

From the acute data the lowest short-term result is an EC_{50} of 21 µg.L^{-1} from an acute test with *Daphnia magna*. Other taxa (algae and fish) appeared to be less sensitive. The EC_{50} of 21 µg.L^{-1} is used for MAC-QS derivation.

Data for sediment-dwelling organisms and aquatic macrophytes is not available. Due to the low K_{oc} values of omethoate, tests with sediment-dwelling organism are not required. Chronic tests indicate that the sensitivity of invertebrates (daphnids and chironomids) exposed to the parent compound dimethoate via the water phase is comparable (EFSA, 2005a). Therefore, a comparable sensitivity of crustaceans and insects towards omethoate can be expected.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Desmodesmus subspicatus* / 96 h E_rC_{50} : 1591000 E_yC_{50} : 647000	PSD, 1993
		Desmodesmus subspicatus / 96 h E_rC_{50} : 167500	PSD, 1993
	Marine	No data	-
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : 22	PSD, 1993
		Daphnia magna / 48 h / static EC_{50} : 21	HSDB, 2007
	Marine	*Artemia sp* / 24h EC_{50} : 254000	Guzzela et al., 1997
	Sediment	No data	-
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h / static LC_{50} : 8700	PSD, 1993
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / static LC_{50} : 9100	PSD, 1993
		Scardinius erythrophthalmus / 96 h LC_{50} : 20000	ICS, 2013
		Leuciscus idus melanotus / 96 h LC_{50} : 30000	ICS, 2013
		Leuciscus idus melanotus / 96 h / flow-through LC_{50} : 38400	PSD, 1993
		Carassius auratus / 96 h LC_{50} : 400000	ICS, 2013
	Marine	*Aphanius fasciatus* / 96h EC_{50} : 1250 ± 250	Boumaiza et al., 1979
	Sediment	No data	-

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Desmodesmus subspicatus* / 96 h NOEC : 316000	PSD, 1993
		Desmodesmus subspicatus / 96 h NOEC : 10000	PSD, 1993
	Marine	no data	-
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d NOEC : 0.042	PSD, 1993
	Marine	no data	-
	Sediment	no data	-
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 21 d LC_{50} : 410	ICS, 2013
	Marine	no data	-
	Sediment	no data	-

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

Results from short-term tests with at least three species representing three trophic levels are available. The lowest short-term test result is an EC_{50} of 21 $\mu g.L^{-1}$ for invertebrates (*Daphnia magna).* This data is used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10. This assessment factor was chosen, as the base data set is complete, the mode of toxic action of the substance is known and representative species for the most sensitive taxonomic group is included in the data set (EC, 2011).
The quality standard derivation results into a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 2.1 $\mu g.L^{-1}$.

Marine environment

Two short-term test results for saltwater organisms are available. As they do not represent additional specific taxonomic groups, the assessment factor 100 was applied in accordance with the TGD for EQS (EC, 2011) for MAC-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.21 $\mu g.L^{-1}$.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

The lowest long-term test result was found for invertebrates (NOEC of 0.042 µg.L^{-1} for *Daphnia magna)*. Based on this data, invertebrates are considered to be the most sensitive species. This was confirmed by the data set obtained from acute tests with algae, crustaceans and fish. Here daphnids are clearly the most sensitive organism. The 21-d NOEC value for *Daphnia magna* was used for the AA-QS derivation.
An assessment factor of 10 was applied, as results from long-term tests (NOECs) were available for three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Considering the results obtained from the short-term tests and regarding the mode of action of the organophosporous compound, it can be assumed that the most sensitive group was examined for long-term effects and that further results from long-term tests (e.g. EC_{10} or NOECs) carried out with a different taxonomic group would not yield effect levels that are lower than the data already available. In this context, a factor of 10 can be applied to the lowest long-term test result (NOEC). This is of particular importance if the substance does not have a potential to bioaccumulate, like omethoate.
Using an assessment of 10 leads to an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.0042 µg.L^{-1}.

Marine environment

Since no data on saltwater organisms was available, the assessment factor of 100 was applied to the fresh water long-term NOEC, resulting in an AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.00042 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

An organic carbon adsorption coefficient (K_{oc}) ranging between 16 – 87 L.kg^{-1} (mean 41.3 L.kg^{-1}) was determined for omethoate. The estimated log Kow of -0.74 confirms that omethoate is not expected to adsorb to suspended solids and sediment. Thus no assessment for a sediment standard was performed and no Quality Standard for the sediment compartment was derived.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 48 h / static	10	2.1 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 21 µg.L^{-1}	100	0.21 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 21 d	10	0.0042 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	NOEC : 0.042 µg.L^{-1}	100	0.00042 µg.L^{-1}

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral / mortality NOAEL: 800 µg.kg^{-1} bw	Fogleman and Levinskas, 1963
	Dog / Oral / 12-month / mortality and clinical signs NOAEL : 25 µg.kg^{-1} bw	Hoffman and Schilde, 1984
	Rat / Oral / 28 week / mortality and clinical signs NOAEL : 30 µg.kg^{-1} bw.d^{-1}	Schladt, 1994
	Rat / Oral / 24-months / reproduction NOAEL : 30 µg.kg^{-1} bw.d^{-1}	Dotti et al., 1992
Avian oral toxicity	*Colinus virginianus* / Oral / mortality LD_{50} : 9900 µg kg^{-1} bw	Gallagher, 2003
	Phasianus colchicus / Oral / mortality LD_{50} : 29000 µg.kg^{-1} bw	Gallagher, 2003

Omethoate does not exhibit a potential to accumulate in the food web based on the calculated BCF of 3, which is well below the trigger value of 100. As the bioaccumulation potential of omethoate in the food web is low, a risk assessment for biota aiming at the protection of predators against secondary poisoning was not performed. A $QS_{biota,\ secp\ ois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
Biota	-	-	Not required

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / oral / 24 months / reproduction NOAEL : 30 µg.kg^{-1}bw.d^{-1}	Dotti et al., 1992
CMR	No carcinogenicity, no genotoxicity or toxicity to reproduction was observed	EFSA, 2005b

The accumulation potential of omethoate in the food web is rather low. Though a measured BCF is not available, it can be concluded from the calculated BCF of 3 that there is no tendency for bioaccumulation. However, the substance is of high toxicity if swallowed (classified as Acute Tox. 3, H301). An assessment for human health was performed and a tentative $QS_{biota, hh, food}$ was derived based on the available ADI value (0.3 µg.kg^{-1} bw.day^{-1}) estimated by EFSA (2011). As neither a BMF nor a BAF was available the default BMF of 1 value was assumed according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). A $QS_{biota, hh food}$ of 18.3 µg.kg^{-1} was derived using defaults for human body weight (70 kg) and for consumption of fishery products (0.115 kg.d^{-1}) and a BCF of 3. The derived QS corresponds to a concentration of 6.1 µg.L^{-1} in the water phase of freshwater and marine water.

However, there is no evidence for an accumulation of omethoate in the food web, so the potential risks for human health are negligible.
Neither a genotoxic potential, nor a carcinogenic potential or reproductive toxicity has been shown for omethoate.

As neither an EU nor a WHO drinking water standard was available, the preferred regulatory standard of 0.1 µg.L^{-1} was adopted.

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh}$
Human health	0.3 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} (ADI)	-	18.3 µg.kg^{-1} biota ww 6.1 µg.L^{-1}

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EU, 1998
ADI	0.3 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EFSA, 2011

8.7 Mode of action

Omethoate is an organophosporous compound and a direct inhibitor of acetyl cholinesterase from various sources. The sensitivity towards inhibition is greater for invertebrate than for mammalian sources (WHO 1972).
Omethoate is the major toxicologically relevant metabolite of dimethoate, which is an organophosphorous insecticide and acaricide applied for the control of a wide range of pests. Dimethoate acts by contact and systemic action inhibiting the enzyme acetylcholine esterase. Its major plant metabolite omethoate has a similar biochemical mode of action but possess a higher toxicity than the parent compound (EFSA, 2005a).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

APVMA (2007). Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority (Draft review of the mammalian toxicology and metabolism/toxicokinetics of omethoate.

Bachlechner, G. (1988). Adsorption characteristics of omethoate on soil. Report No.: DTF Doc No 731-001. GLP status: no. Unpublished. Cited in EFSA (2005c), Volume 1 and Volume 3 section B.8.

Bornatsch, W. (1989). Presentation of the results of investigations on the metabolism in soil according to BBA guideline IV/4-1 as of December 1986. Report No.: DTF Doc No. 722-002, GLP status: no. Unpublished. Cited in EFSA (2005c).

Boumaiza, M., Ktari, M. H. and Vitiello, P. (1979). Toxicity of several pesticides used in Tunisia, for *Aphanius fasciatus* nardo, 1827 (Pisces, Cyprinodontidae). Archives de l'Institut Pasteur de Tunis 56(3): 307-342.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Dotti, A., Kinder, J., Biedermann, K., Luetkemeier, H. and Wright, J. (1992). Two Generation reproduction study in the rat. Company Report No. 207336. Unpublished. Cited in EFSA (2005b).

EC (2002). Verordnung (EG) Nr. 2076/2002 der Kommission vom 20. November 2002 zur Verlängerung der Frist gemäß Artikel 8 Absatz 2 der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und über die Nichtaufnahme bestimmter Wirkstoffe in Anhang I dieser Richtlinie sowie den Widerruf der Zulassungen von Pflanzenschutzmitteln mit diesen Wirkstoffen.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

EFSA (2005a). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur member state United Kingdom for existing active substance dimethoate of the second stage of the review programme referred to in Article 8 (2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 1.

EFSA (2005b). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur member state United Kingdom for existing active substance dimethoate of the second stage of the review programme referred to in Article 8 (2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.6.

EFSA (2005c). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur member state United Kingdom for existing active substance dimethoate of the second stage of the review programme referred to in Article 8 (2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.8.

EFSA (2005d). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur member state United Kingdom for existing active substance dimethoate of the second stage of the review programme referred to in Article 8 (2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.9, part 1.

EFSA (2011). European Food Safety Authority. Reasoned opinion. Modification of the existing MRLs for dimethoate in various crops. EFSA Journal 9(4), 2146.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Fogleman, R.W. and Levinskas, G.J. (1963). Oxygen analog of Dimethoate: twenty-eight-day feeding of rats. Company Report No. 63-12. Unpublished. Cited in EFSA (2005b).

Gallagher (2003). Unpublished. Cited in EFSA (2005d).

Guzzela, L., Gronda, A. and Colombo, L. (1997). Acute toxicity of organophosphorus insecticides to marine invertebrates. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 59, 313-320.

Hoffman, K. and Schilde, B. (1984). Chronic toxicity to dogs on oral administration (twelve-month stomach tube study). Company Report No. T 7 010 303. Unpublished. Cited in EFSA (2005b).

HSDB (2007). Hazardous Substances Database. TOXNET Toxicology Data Network, U.S. National Library of Medicine: http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search. Last complete update of omethoate on 11.10.2007.

ICS (2013). Informationssystem Chemikaliensicherheit. Database of the Umweltbundesamt (Federal Environment Agency), Berlin, Germany.

OgewV (2011). Oberflächengewässerverordnung – Verordnung zum Schutz der Oberflächen-gewässer. Ausfertigungsdatum: 20.Juli 2011. Anlage 5 (zu § 2 Nummer 6, § 5 Absatz 4 Satz 2 und 3, § 9 Absatz 2 Satz 1) Umweltqualitätsnormen für flussgebietsspezifische Schadstoffe zur Beurteilung des ökologischen Zustands und des ökologischen Potenzials. (Fundstelle: BGBl. I 2011, 1448 - 1452).

PSD (1993). Pesticides Safety Directorate. Department for Environment, Food and Rural Affairs. Food and environmental protection act. Evaluation of fully approved or provisionally approved products. Evaluation on omethoate. V.83, 1993.

QZV Chemie OG (2006). Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Festlegung des Zielzustandes für Oberflächen-gewässer (Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – QZV Chemie OG) http://www.rivm.nl/rvs/Normen/Eindresultaat?groep=normen&waarde=1113-02-6&lijst=milieukwaliteit&veld=casnumber_tagged Last access: 13.08.2013.

RIVM (2014). In de tabel vindt u de gegevens uit normen, milieukwaliteit. Omethoaat http://www.rivm.nl/rvs/Normen/Eindresultaat?groep=normen&waarde=1113-02-6&lijst=milieukwaliteit&veld=casnumber_tagged. Last access: 18.03.2014

Schladt, L. (1994). Chronic toxicological study in Wistar rats to determine a No – inhibition level for the cholinesterase activity (32-week administration of test substance in drinking water). Company Report No. T 2033899. Unpublished. Cited in EFSA (2005b).

UK (2013). UK chemical standard for the protection of aquatic life: Annual mean classification of inland waters. UK Environment Agency, database for chemical standards (http://evidence.environment-agency.gov.uk/ChemicalStandards/report.aspx?cid=264) Last access August 2013.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

WHO (1972). Pesticide Residues Series, No. 1. Evaluations of some pesticide residues in food. The Monographs. World Health Organization, Geneva 1972.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

TRIPHENYLPHOSPHATE

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

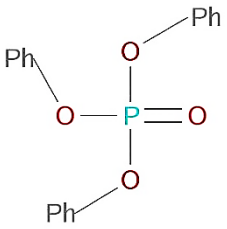
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 11
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 12
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 13
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 13
4.2 Specific Quality Standard (QS) 13
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 14
5.1 Summary of uses and quantities 14
5.2 Summary of estimated environmental emissions 14
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 15
6.1 Environmental distribution 15
6.2 Abiotic and biotic degradations 16
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 17
7.1 Estimated concentrations 17
7.2 Measured concentrations 17
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 18
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 18
8.2 Derivation of the MAC-QS_{water} 22
8.3 Derivation of the AA-QS_{water} 24
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 25
8.5 Secondary poisoning 26
8.6 Human health 27
8.7 Mode of action 27
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 27
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 27
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 28

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAWA	German Working Group on water issues of the Federal States and the Federal Government represented by the Federal Environment Ministry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
MCI	Molecular Connectivity Index
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota,\ hh\ food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw,\ eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment,\ freshwater}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment,\ fw,\ EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment,\ saltwater}$	Quality Standard for the protection of salt/marine benthic organisms
$QS_{sediment,\ sw\ EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{saltwater,\ eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
SSD	Species Sensitivity Distribution
TDI	Tolerable Daily Intake
TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Triphenylphosphat**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Phosphorsäure, triphenylester
CAS Name	Triphenylphosphat
Stoffgruppe	PhosphorsäureesterVerbindung
CAS Nummer	115-86-6
EC Nummer	204-112-2
Summenformel	$C_{18}H_{15}O_4P$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	326,29

Phosphorsäuretriphenylester wird zur Herstellung von Farben; Lacken und Anstrichmitteln verwendet. Es dient als nichtbrennbarer Ersatz für Kampfer in Celluloid. Es wird als Flammschutzmittel in der Kunststoffindustrie eingesetzt. Triphenylphosphat dient als Weichmacher für Cellulosen, Lacke, Firnislacke und Hochschmelz-klebstoffe, zur Imprägnierung von Dachpappe und Polstermaterial, zum Auslassen von Acetylcellulose und Nitrocellulose, als Flugzeugtreibstoffadditiv (zur Stabilisierung und Feuerfestigkeit), als Kühlschmierstoff und dient als Schmierfähigkeitsverbesserer“, (LAWA, 2010, Brooke et al., 2009).

Die Mehrheit der präsentierten Daten wurde der frei zugänglichen Literatur, verschiedenen Bewertungsberichten (e.g. Brook et al., 2009 und Datensätzen (IUCLID, 2001, ECHA, 2013) entnommen.

Verhalten in der Umwelt

Triphenylphosphat ist schwer wasserlöslich. Die Wasserlöslichkeit liegt zwischen 0.73 und 2.1 µg.L^{-1}. Die Substanz ist leicht biologisch abbaubar, allerdings blieb es unklar, ob das „10-Tage Fenster“ Kriterium zur Klassifizierung als „leicht biologisch abbaubar“ erfüllt wurde. Der schnelle Bioabbau von Triphenylphosphat spielt eine wichtige Rolle für die Verweilzeit der Substanz im wässrigen Milieu.
Aufgrund des $K_{susp\text{-}water}$ Wertes von 251 m^3/m^3 wird eine hohe Bindung an Sediment und Schwebstoffe erwartet.
Die Henry's Law Konstante von 0.21 Pa.m^3.mol^{-1} lässt auf einen relativ leichten Übergang der Substanz von der Wasseroberfläche in die Atmosphäre schließen.

Bei einer Freisetzung von Triphenylphosphat im Boden ist aufgrund des hohen Adsoptionspotentials (K_{oc} Werte 2500 -10000 L.kg^{-1}) und der hohen Halbwertszeit (DT_{50} 100 Tage) mit einer geringen Mobilität und einem längeren Verbleib der Substanz in diesem Kompartiment zu rechnen.

Durch den geringen Dampfdruck (0.8 10^{-3} bis 2.4 10^{-3} Pa) erfolgt keine bedeutende Verdampfung von Triphenylphosphat in die Atmosphäre.

Für Triphenylphosphat wurden BCF Werte in Fischen zwischen 132 und 1743 bestimmt (Mittelwert 531), die auf eine Anreicherung der Substanz in der Nahrungskette hindeuten.

Als wichtiger Metabolit im Boden und im Flusssediment wurde Diphenylphosphat identifiziert.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde mit 3,7 µg.L^{-1} errechnet.
Zum Schutz von Tierarten, die sich von Fischen und anderen Wasserorganismen ernähren (secondary poisoning) wurde ein $QS_{biota, sec pois}$ von 783 µg.kg^{-1} Biota abgeleitet, der, mit einem BCF von 531 auf die Wasserphase übertragen, sowohl für Süß- als auch für Meerwasser eine UQN von 1,47 µg.L^{-1} ergab.
Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 (WFD, 2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen ($QS_{biota, sec pois}$ 1,47 µg.L^{-1}, gerundet 1,5) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie zur QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h	10	24 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 240 µg.L^{-1}	100	2.4 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 30 d / growth	10	3.7 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	EC_{10} : 37 µg.L^{-1}	100	0.37 µg.L^{-1}
$QS_{biota sec pois, fw}$	Rat / 28 d / oral / repeated dose toxicity study NOAEL : 23.5 mg.kg_{bw}^{-1}.day^{-1} $NOEC_{oral}$: 2.35 mg.kg_{food}^{-1}	300	783 µg.kg^{-1}_{biota} **1.5 µg.L^{-1} (Gesamt UQN)**
$QS_{biota sec pois, sw}$	Rat / 28 d / oral / repeated dose toxicity study NOAEL : 23.5 mg.kg_{bw}^{-1}.day^{-1} $NOEC_{oral}$: 2.35 mg.kg_{food}^{-1}	300	783 µg.kg^{-1}_{biota} 1.5 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment freshwater}$	AA-QS_{fw} = 3.7 µg.L^{-1}	EqP	713.8 µg.kg^{-1}_{ww} 1855.9 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment marine}$	AA-QS_{sw} = 0.37 µg.L^{-1}	EqP	71.4 µg.kg^{-1}_{ww} 185.6 µg.kg^{-1}_{dw}

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

- Bewertungsfaktor (AF)-Methode

Für die Ableitung des MAC-QS lag ein kompletter Grunddatensatz mit akuten Toxizitätsdaten von drei Arten aus drei Trophiestufen (Fische, wirbellose Tiere und Algen) vor. Zusätzlich waren Daten aus einer Akutstudie mit einer anderen taxonomischen Gruppe (Mollusca) verfügbar.
Die Süßwasser- und marinen Organismen wurden gemeinsam betrachtet, da die Effektdaten in einer vergleichbaren Größenordnung lagen.
Die Sensitivitäten der Algen, Invertebraten und Fische zeigten keine signifikanten Unterschiede. Nur die Schnecke reagierte mit einer ca. 100-fach höheren LC_{50} deutlich unempfindlicher auf die Kurzzeit Exposition gegenüber Triphenylphosphat als die anderen taxonomischen Gruppen. Die Vergleichbarkeit der Empfindlichkeiten der verschiedenen Spezies des Baisdatensatzes, d.h. mit Ausnahme der Schnecke, wurde nach dem Guidance Document No. 27 für EQS (EC, 2011) überprüft. Die Werte der verschiedenen Tests zur akuten Toxizität, sowohl aus dem Bereich des Süßwassers als auch des Salzwassers wurden logarithmisch transformiert (1 Wert pro Spezies) und die Standardabweichung bestimmt. Die Standardabweichung der log- transformierten $L(E)C_{50}$-Werte lag unterhalb von 0,5 und erlaubt damit die Verwendung eines Bewertungsfaktors von 10 (EC, 2011).

Der niedrigste Akutwert war die EC_{50} von 240 $\mu g.L^{-1}$ aus einem Versuch mit *Oncorhynchus mykiss*. Die EC_{50} aus einer Studie mit *Gammarus pseudolimnaeus* mit 250 $\mu g.L^{-1}$ markiert für die Invertebraten die niedrigste Effektkonzentration und liegt in einem vergleichbaren Bereich mit den Werten aus Tests mit *Mysidopsis bahia*, *Crangon crangon und Chironomus tentans.* Andere Invertebraten wie z.B. *Daphnia magn*a, erwiesen sich als weniger empfindlich.

Mit dem Bewertungsfaktor von 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium $MAC\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ von 24 $\mu g.L^{-1}$.

- Art-Empfindlichkeitsverteilung (SSD)-Methode

Als Zusatzinformation wurde mit den 14 Kurzzeit-Ergbnissen (Spezies Mittelwerte) aus vier taxonomischen Gruppen der HC_5 Wert mit einer Spezies-Empfindlichkeitsverteilung (SSD) berechnet. Aus den Daten für *Daphnia magna, Oncorhynchus mykiss* und *Pimephales promelas* wurde jeweils das geometrische Mittel gebildet. In den Fällen, in denen die LC_{50} als Bereich angegeben waren, wurden der geometrische Mittelwert der Minimun und Maximum Konzentrationen als LC_{50} in die SSD einbezogen.
Die Daten setzten sich aus verschiedenen Spezies aus den Gruppen der Algen (n=2), Krebstiere (n=4), Insekten (n=1) und Fische (n=7) zusammen. Der sehr hohe LC_{50} Wert für die Schnecke wurde nicht in der SSD berücksichtigt, da mit dem hohen Wert die Anforderungen an die Normalverteilung der Daten nicht erfüllt waren und der HC_5 Wert durch den flachen Kurvenverlauf zu einem eher unrealistisch niedrigem Werte verschoben wurde.

Die Berechnung mittels ETX 2.0 Software (Van Vlaardingen, 2003) ergab einen medianen HC_5 von 204 $\mu g.L^{-1}$. Die Prüfung nach dem Anderson-Liebling Verfahren (p = 0.1) bestätigte die Normalverteilung der Daten.
Unter Verwendung des Bewertungsfaktors von 10 (da die SSD nicht die Standardanforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) erfüllte), wurde aus der HC_5 von 204 $\mu g.L^{-1}$ ein $MAC\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ von 20 $\mu g.L^{-1}$ berechnet, der den mit dem Bewertungsfaktor-Ansatz abgeleiteten Qualitätsstandard bestätigt.

Für die $MAC\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ wird der mit dem Bewertungsfaktor-Ansatz abgeleitete Wert von 24 $\mu g.L^{-1}$ vorgeschlagen.

Meeresumwelt

Daten zur akuten Wirkung von Triphenylphosphat auf marine Organismen waren für Fische und Invertebraten vorhanden. Zusätzliche taxonomische Salzwasserorganismengruppen lagen nicht vor. Aufgrund der gegebenen Datenlage wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ ein Bewertungsfaktor von 100 und die Süßwasser-Fisch EC_{50} von 240 µg.L^{-1} verwendet.
Hieraus ergibt sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 2.4 µg.L^{-1} für Triphenylphosphat.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Beurteiling der Langzeitwirking von Triphenylphosphat lagen Daten aus Studien mit Algen, Invertebraten und Fischen vor. Der empfindlichste Langzeitwert, die 30-d EC_{10} von 37 µg.L^{-1}, stammte aus einer Studie mit *Oncorhynchus mykiss* (Fisch). Dieser Wert wurde für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet. Hierbei wurde ein Bewertungsfaktor von 10 angewandt, da der Basisdatensatz zur chronischen Toxizität von Triphenylphosphat mit einer bzw 2 Spezies pro trophischer Ebene vorlag.
Für Triphenylphosphat ergab sich somit ein Langzeit-Qualitätskriterium AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 3.7 µg.L^{-1}.

Andere Informationen

In der Literatur wurde zusätzlich ein kritischer 90-d NOEC-Wert von >1.4 µg.L^{-1} für *O. mykiss* gefunden (Mayer et al., 1981). Dieser Wert wurde allerdings für die Bewertung nicht genutzt, da gemäß der Aussage des Autors in dieser Studie in keiner der Prüfkonzentrationen eine Wirkung auf den Testorganismen beobachtet werden konnte. Anhand vergleichbarer Studien ist klar ersichtlich, dass ein realistischer NOEC Wert in einem höheren Konzentrationsbereich zu erwarten ist.
Außerdem ist in der Literatur eine NOEC von 3.2 µg.L^{-1} für Invertebraten zu finden. Dieser Wert wurde im Rahmen einer Studie von Brooke et al. (2009) aus den verfügbaren Langzeitergebnissen für Triarylphosphate und dem berechneten log K_{ow} (EPISuite) nach folgender Regressionsgleichung berechnet:

$$\log(\text{measured NOEC}) = -0.2279 \times \log(\text{EPI, estimated } K_{ow}) - 5.9317 \quad \text{(Brooke et al., 2009)}$$

Jüngste Veröffentlichungen (ECHA, 2013; Baumann und Weiß, 2012) mit Langzeittest-Ergebnissen für wirbellose Tiere bestätigten nicht die berechnete NOEC für *D. magna* von 3.2 µg.L^{-1}. Laut dieser Testdaten erwies sich *Daphnia magna* mit 21-d NOEC Werten von 52 µg.L^{-1} und 254 µg.L^{-1} als deutlich weniger empfindlich.
Für die AA-$QS_{freshwater, eco}$ wird somit der mit dem Bewertungsfaktor-Ansatz abgeleitete Wert von 3.7 µg.L^{-1} vorgeschlagen.

Endokrine Wirkung

Triphenylphosphat zeigte Östrogenrezeptor (hERalpha) vermittelte Aktivität in verschiedenen in-vitro Tests (Zhang et al. 2014), in denen die relative östrogene Aktivität von Triphenylphosphat ungefähr drei bis vier Größenordnungen geringer war als die von 17ß-Östradiol.
Liu et al. (2013) untersuchte mit geschlechtsreifen Zebrabärblingen (*Danio rerio*) reproduktionsrelevante Auswirkungen einer 21-tägigen Triphenylphosphat Exposition. Die NOEC für die empfindlichsten populationsrelevanten Effekte (Eiproduktion und Anzahl Eiablagen pro Weibchen; Schlupferfolg der Larven) lagen bei 40 µg.L^{-1}. Unter Berücksichtigung des Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich eine Gewässerkonzentration von 4 µg.L^{-1}, bei der keine Effekte zu erwarten sind.

Da die „Gesamt-UQN“ für Gewässer auf 1,5 µg.L^{-1} festgelegt wurde, ist bei dieser Qualitätsnorm von einem ausreichenden Schutz für Fische gegen schädliche Auswirkungen auf die Reproduktion auszugehen.

Meeresumwelt

Es lagen nur Daten zur chronischen Wirkung von Triphenylphosphat für Süßwasserarten vor. Diese Daten repräsentieren allerdings drei verschiedene Trophiestufen. Gemäß dem technischen Leitfaden zur UQN Ableitung(EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor 100 auf die niedrigste EC_{10} von 37 µg.L^{-1} für *Oncorhynchus mykiss* angewandt. Hieraus ergab sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0.37 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt, da der log K_{ow} zwischen 3.15 und 4.76 liegt und den Triggerwert von 3 übersteigt. Eine Bewertung möglicher Effekte von Triphenylphosphat auf Sedimentorganismen wird dadauch notwendig. Es liegen aber keine belastbaren Studien mit Sedimentlebewesen vor. Die Ermittlung der Qualitätsnormen erfolgte deshalb anhand des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatzes (Equilibrium Partitioning, EqP). Die EqP Ermittlung basierte auf dem AA-$QS_{freshwater}$ von 3.7 µg.L^{-1} (und dem entsprechenden AA-$QS_{saltwater}$ von 0.37 µg.L^{-1}) und dem worst-case K_{oc} von 10000 L.kg^{-1}. Gemäß dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) wurde ein $QS_{sediment\ fw,\ EqP}$ von 714 µg.kg^{-1} (FG) und 1856 µg.kg^{-1} (TG) bzw. ein $QS_{sediment\ sw,\ EqP}$ von 71.4 µg.kg^{-1} (FG) und 186 µg.kg^{-1} (TG) abgeleitet.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

Eine Bioakkumulation von Triphenylphosphat in der Nahrungskette kann bei einem BCF zwischen 132 und 1743 nicht ausgeschlossen werden. Das Kriterium (BCF >100) für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette ist somit erfüllt.
Für die Ableitung der $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurden eine NOAEL von 23500 µg.kg_{bw}^{-1}.day^{-1} herangezogen. Die Ableitung der $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde nach dem Leitfadens „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) durchgeführt. Für die Umrechnung der NOAEL (Dosis) aus dem Säugetierversuch in die entsprechende NOEC (Konzentration im Futter) wurde ein Umrechnungsfaktor von 10 angewendet. Hieraus ergab sich ein NOEC von 235000 µg.kg^{-1}_{food}. Ein Bewertungsfaktor von 300 wurde gewählt, da die Studiendauer 28 Tage betrug und die $QS_{biota,\ sec\ pois}$ mit 783 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ berechnet.

Für die Ableitung einer entsprechenden Biota-Qualitätsnorm für die Wasserphase wurde der mittlere BCF von 531 und der mittlere log K_{ow} of 3.97 verwendet, wodurch der Standard BMF Wert von 1 (log K_{ow} < 4.5 oder BCH <2000) für die Berechnung nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) zum Tragen kam. Auf Basis der $QS_{biota,\ sec\ pois}$ von 783 µg.kg^{-1} ergab sich für die Wasserphase ein entsprechender $QS_{biota\ sec\ pois}$ von 1.47 µg.L^{-1}, sowohl für Süß- als auch für Salzwasser.
Die Abhängigkeit der extrapolierten Qualitätsnorm von den verwendeteten BCF Werten demonstrieren die Berechnungen mit den minimalen und maximalen BCF Werten (und dem mittleren K_{ow} 3.97 L.kg^{-1}): Der niedrigste BCF von 132 ergibt einen $QS_{biota,\ sec\ pois}$ von 5.9 µ.L^{-1} und der höchste BCF von 1743 eine $QS_{biota,\ sec\ pois}$ von 0.45 µg.L^{-1}.

Als realistischer Qualitätsstandard wird der mit den Mittelwerten (BCF 531 und log K_{ow} 3.97) errechnete $QS_{biota\ sec\ pois}$ von 1.47 µg.L^{-1} zum Schutz von Süß- und Salzwasserorganismen vor einer sekundären Vergiftung vorgeschlagen.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota-Standards zum Schutz der menschlichen Gesundheit wird allein durch die toxikologischen Substanzeigenschaften gesteuert. Die verfügbaren Daten deuten nicht auf eine mögliche Gefahr hin. Es ist keine nachteilige Wirkung von Triphenylphosphat auf die Fortpflanzung, Fruchtbarkeit oder embryonale Entwicklung bekannt.
Eine Bewertung gesundheitsschädlicher Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten wurde somit nicht durchgeführt.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

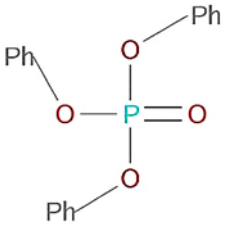
Annex III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nein
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nein
Biozide (98/8/EC)	Nein
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz (Verordnung (EU) No 253/2011, Annex XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u>: Leicht biologisch abbaubar. DT_{50} (Wasser) < 1 d (P Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 2.8 ± 0.7 bis 11.9 ± 4.9 d (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Boden) = 100 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation:</u> BCF = 132-1743 (geom. Mittelwert 531) (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität:</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterien für „T Substanz“ sind nicht erfüllt.
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrin wirksam	Östrogen Rezeptor Agonist

Existierende UQN-Vorschläge

PNEC[1]	3.7 µg.L^{-1}	ECHA, 2013
PNEC[1]	0.74 µg.L^{-1}	Brooke et al., 2009
$PNEC_{aqua}$[1]	0.74 µg.L^{-1}	SIDS, 2002
AA-EQS	0.03 µg.L^{-1}	LAWA, 2010

[1] PNEC - abgeschätzte Nicht-Effekt-Konzentration (gleichwertig dem AA-$QS_{freshwater, eco}$)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	Triphenyl phosphate
Chemical name (IUPAC)	Phosphoric acid, triphenyl ester
CAS name	Triphenyl phosphate
Chemical class	Phosphoric acid ester
CAS number	115-86-6
EC number	204-112-2
Molecular formula	$C_{18}H_{15}O_4P$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	326.29

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	No
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Annex I
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	No
Biocides (98/8/EC)	No
PBT substances	Not a PBT substance (Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EC, 2011)) <u>Persistence</u> Triphenyl phosphate is readily biodegradable DT_{50} (water) < 1 d (P threshold > 40 d) DT_{50} (water/sediment) =2.8 ± 0.7 to 11.9 ± 4.9 d (P threshold > 120 d) DT_{50} (soil) = 100 d (P threshold > 120 d) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 132-1743 (geom. mean 531) (P threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2) Toxicity criteria is not met.
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Estrogen receptor agonist

Existing EQS for triphenyl phosphate

PNEC[1]	3.7 µg.L^{-1}	ECHA, 2013
PNEC[1]	0.74 µg.L^{-1}	Brooke et al., 2009
$PNEC_{aqua}$[1]	0.74 µg.L^{-1}	SIDS, 2002
AA-EQS	0.03 µg.L^{-1}	LAWA, 2010

[1]PNEC - Predicted No Effect Concentrations equivalent to AA-$QS_{freshwater, eco}$

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

	Value	Comments
Proposed $QS_{biota,\ sec\ pois}$ for [freshwater] [µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$] **Corresponding AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]** **Proposed $QS_{biota,\ sec\ pois}$ for [saltwater] [µg. $kg^{-1}_{biota\ ww}$]** **Corresponding AA-EQS for saltwater] [µg.L^{-1}]**	**783** **1.5** **783** **1.5**	**Critical QS is $QS_{biota,\ sec\ pois}$** **See section 8.5**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	3.7 0.37	See section 8.3
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	24 2.4	See section 8.2

4.2 Specific Quality Standard (QS)*

Protection objective	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	3.7	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.37	
Benthic community (freshwater)	[µg.$kg_{dw}^{-1}{}_{EqP}$]	1856	See section 8.4
Benthic community (marine)	[µg.$kg_{dw}^{-1}{}_{EqP}$]	186	
Predators (secondary poisoning, freshwater)	[µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$] [µg.L^{-1}]	783 1.5	See section 8.5
Predators (secondary poisoning, saltwater)	[µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$] [µg.L^{-1}]	783 1.5	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 0
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	Not required	

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

„Aryl phosphate flame retardants were first commercialised in the early twentieth century for use in flammable plastics such as cellulose nitrate and later for cellulose acetate (Weil, 1993). Use in cellulose products is still significant, but the largest application is now in plasticized vinyl polymers. The main applications of these products are in wire and cable insulation, connectors, automotive interiors, vinyl moisture barriers, furniture upholstery, conveyor belts (for mining) and vinyl foams.
In addition to their use as flame retardants in polymer systems, triaryl phosphates are also used as flame retardant hydraulic fluids, lubricants and lubricant additives (Weil, 1993). Small amounts are also reported to be used as non-flammable dispersing media for peroxide catalysts.“ (Brooke et al., 2009).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Triphenyl phosphate is sparinglysoluble in water (0.73 – 2.1 µg.L^{-1}). Triphenyl phosphate is readily biodegradable, but not clear if the 10-day window is met. If released into water, the triphenyl phosphate is expected to adsorb to suspended solids and sediment. Moreover, volatilization of triphenyl phosphate from water surfaces is expected to be an important fate process based upon the estimated Henry's Law constant (0.21 Pa.mol^{-1}). Due to the fast biodegradation and high adsorption potential triphenyl phosphate dissipates fast from the aqueous phase in the aquatic environment.

Released to soil, triphenyl phosphate is expected to have low mobility. Volatilization from moist soil surfaces is expected to be lowbased upon its low vapour pressure (0.8 - 2.4 x 10^{-3} Pa). Biodegradation in soil is low (DT_{50} about 100 d) and not supposed to be an important environmental fate process.

If released to air, a vapour pressure from 0.8 - 2.4 x 10^{-3} Pa indicates that triphenyl phosphate will exist in both the vapor and particulate phases in the atmosphere. Its vapour-phase will rapidly disappear from the atmosphere via photochemical degradation; a half-life of 36 hours was reported.

A BCF range between 132 and 1743 was reported for triphenyl phosphate, suggesting a considerable potential for bioconcentration in aquatic organisms.

Metabolites

“The available information indicates that triphenyl phosphate undergoes hydrolysis to form diphenyl phosphate which is more stable to hydrolysis than the parent compound” (Brooke et al., 2009). Thus, the main metabolite found in soil and in river sediment was diphenyl phosphate.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (g.L^{-1})	1.9 x 10^{-3}	Saeger *et al.*, 1979
	2.1 x 10^{-3}	Anderson *et al.,* 1993
	2.1 x 10^{-3}	Ofstad and Sletten, 1985
	0.73 x 10^{-3}	Hollifield, 1979
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	2.4 x 10^{-3}	Brooke et al., 2009
	0.835 x 10^{-3}	ECHA, 2013
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	0.21	Brooke et al., 2009
	0.00403	ECHA, 2013
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	2514 – 3561 L.kg^{-1}	Anderson et al., 1993

	8570 to 10000 L.kg^{-1}	Huckins et al., 1991
Suspended matter – water partition coefficient ($_{Ksusp-water}$)	251 m^3/m^3	Brooke et al., 2009
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log Kow)	4.63	Saeger et al., 1979
	3.9	Bengtsson et al., 1986
	4.76	Sasaki et al., 1981
	3.15	Renberg et al., 1980
	3.4	Lo and Hsieh, 2000
	Overall arithm. mean 3.97	Calculated by assessor
BCF (fish) measured	400 (in *Alburnus alburnus*)	Bengtsson et al., 1986
	573, 1368 (*Oncorhynchus mykiss*)	Muir et al., 1983
	561, 1743 (dependend on calculation method) (*Pimephales promelas*)	
	132 - 364 (mean 271, rainbow trout)	Mayer et al., 1981
	144 (*Oryzias latipes*)	ECHA, 2013
	Overall geom. mean 531	Calculated by assessor

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	1.3 d, at pH 9.5 7.5 d, at pH 8.2.	Howard and Deo, 1979
	28 d, at pH 5 19 d, at pH 7 3 d, at pH 8	Mayer et al., 1981
Photolysis (estimated)	DT_{50} < 3 h, at pH 12 (water)	Ishikawa et al., 1992
	DT_{50} = 36 h (air)	Brooke et al., 2009
Biodegradation	Readily biodegradable, but not clear if the 10-day window is met DT_{50} (water) < 1 d DT_{50} (sediment, pond) = 2.8 ± 0.7 to 11.9 ± 4.9 d (lab.) DT_{50} (sediment, river) = 7.0 ± 2.8 d (lab.) DT_{50} (water/sediment) = 3 d DT_{50} (water/sediment) = 2-3 d (outdoor simulation) DT_{50} (soil) = 100 d	Brooke et al., 2009

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Saltwater (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Saltwater (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the open literature, assessment reports (e.g. Brooke et al., 2009) and data bases (IUCLID, ECHA, 2013).

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

The base data sets were complete with short-term and long-term toxicity results from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Additioanally, one short-term data for a specific taxonomic group (Mollusca) was available.
There were no clear differences in sensitivity between fish, invertebrates and algae in the acute tests available. The mollusca was clearly less sensitive towards Triphenylphosphate short-term exposure (about 100-fold).

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata (Selenastrum capricornutum)* / 96 h EC_{50} : 2000	Mayer et al., 1981
		Desmodesmus subspicatus / 72 h E_rC_{50} : 1547	Baumann et al., 2011-2013
	Marine	No data	
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : 550	Waaijers et al., 2013
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 1000	Ziegenfuss et al., 1986
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 1000	Mayer et al., 1981
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 1350	IUCLID, 2000
		Daphnia magna / 48 h $EC_{50,}$ geometric mean : 985	
	Marine	*Mysodopsis bahia* / 96 h LC_{50} : >180; <320 Geometric mean : 240	Mayer et al., 1981
		Crangon crangon / 96 h LC_{50} : 304	IUCLID, 2000

ACUTE EFFECTS			Master reference
	Sediment	*Gammarus pseudolimnaeus* / 96 h EC_{50} : 250	Huckins et al., 1991
		Chironomus tentans / 48 h EC_{50} : 360	Huckins et al., 1991
		Chironomus tentans / 48 h EC_{50} : 1600	Ziegenfuss et al., 1986
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h LC_{50} : 310	Sitthichaikasem, 1978
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 320	Sitthichaikasem, 1978
		Oncorhynchus mykiss / 96 h (fry at 12 days) LC_{50} : 360	Palawski et al. 1983
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 370	Mayer et al, 1986
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 400	Mayer et al. 1981
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : >450 EC_{50} (hemorragic areas): 260	Sitthichaikasem, 1978
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : >450 EC_{50} (hemorragic areas): 240	Sitthichaikasem, 1978
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} , geometric mean : 377	
		Ictalurus punctatus / 96 h LC_{50} : 420	Mayer and Ellersieck, 1986
		Carassius auratus / 96 h LC_{50} : 700	Sasaki et al., 1981
		Lepomis macrochirus / 96 h LC_{50} : 780	Huckins et al., 1991

ACUTE EFFECTS			Master reference
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50} : 660	Mayer et al., 1981
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50} : 880	Sinks and Schultz, 2001
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50} : 1000	Mayer and Ellersieck, 1986
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50} , geometric mean für SSD: 834	
		Oryzias latipes / 96 h LC_{50} : 1200	Sasaki et al., 1981
	Marine	*Cyprinodon variegates* / 96 h LC_{50} : >320, <560 Geometric mean : 423	Mayer et al., 1981
	Sediment	No data	
Mollusca	**Freshwater**	*Pomacea canaliculata* / 72 h (Golden apple) LC_{50} : 38200	ECHA, 2013

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Ankistrodesmus falcatus* / 72 h NOEC : 100	Wong and Chau, 1984
	Marine	No data	
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d / reproduction NOEC : 52	Baumann and Weiß, 2012
		Daphnia magna / 21 d / reproduction NOEC : 254	ECHA, 2013
		No data	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 30 d / growth EC_{10} : 37	Sitthichaikasem, 1978
		Oncorhynchus mykiss / 30 d / growth NOEC : 55	Sitthichaikasem, 1978
		Danio rerio, adults / 21 d / cumulative eggs and spawning events per female per day; hatching success NOEC : 40	Liu et al., 2013
		Pimephales promelas / 30 d / mortality / flow through NOEC : 87	Mayer et al,. 1981
		Oncorhynchus mykiss / 90 d / survival, growth, cataracts and vertebral collagen NOEC : ≥1.4	Mayer et al., 1981
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups ($\mu g.L^{-1}$)	**Marine**	No data	

8.2 Derivation of the MAC-QS_{water}

Freshwater environment

- Assessment factor (AF) approach

In acute tests with Phosphorsäuretriphenylester the lowest EC_{50} of 240 µg.L^{-1} was obtained with *Oncorhynchus mykiss.* Fish revealed to be the most sensitive organism group closely followed by invertebrates (*Gammarus pseudolimnaeus*, EC_{50} = 250 µg.L^{-1}). Other marine or freshwater invertebrates e.g. *Crangon crangon, Chironomus tentans, Mysidopsis bahi* showed comparable sensitivity, whereas *Daphnia magn*a appeared to be less sensitive.
However, there were no clear differences in sensitivity between fish, invertebrates and algae in the acute freshwater and marine toxicity data available. The snail was clearly less sensitive with a LC_{50} value about 100-fold higher than most of the values of the other species and may be regarded as outlier.

To identify the assessment factor, the acute toxicity data per species were log-transformed and the standard deviation was calculated according to the Guidance Document No. 27 for EQS (EC, 2011). From the values of *Oncorhynchus mykiss* and *Pimephales promelas* the geometric mean was calculated. If a concentration range was given fort he LC_{50} value, the geometric mean oft he minimum and maximum value was calculated. The data used is presented in the table below. The standard deviation of the log transformed L(E)C_{50} values was < 0.5 demonstrating that the sensitivity of the organisms was relatively comparable across the trophic levels. Therefore, an assessment factor of 10 could be applied.

The lowest of the individual values, the EC_{50} of 240 µg.L^{-1} for *Oncorhynchus mykiss* (hemorragic areas) was used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. The assessment factor 10 was applied resulting into a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 24 µg.L^{-1}.

Taxonomic group	LC_{50} [mg/L]	LC_{50} Log transformed	Mean and Standard deviation
Algae	2000	3.301	2.756 ± 0.3
	1547	3.189	
Crustacea	985	3.043	
	240	2.380	
	304	2.483	
Insecta	205	2.398	
Fish (freshwater)	757	2.880	
	377	2.576	
	240	2.380	
	360	2.556	
	420	2.623	
	700	2.845	
	780	2.892	
	834	2.921	
	1200	3.079	
Fish (marine)	423	2.627	

- Probabilistic approach using species sensitivity distribution modelling (SSD method)

As supporting information the 145 short-term results for four fresh and marine taxonomic groups were used to derive a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ following the SSD approach. To do this the geometric mean for *Daphnia magna*, *Oncorhynchus mykiss* and *Pimephales promelas*, respectively, was calculated. In the case the LC_{50} was given as „>, <value“ the geometric mean of the minimum

and maximum values was calculated. The data used represented following organism groups: algae (n=2), crustacea (n=4), iInsecta (n=1) and fish (n=7).
The very high snail LC_{50} was not used for the SSD, since this values artificially flatened the curve resulting in an unrealistivc low HC_5 value. Furthermore, the statistical criteria for normal distribution of the values were not fulfilled in this case.

For the HC_5 calculation the ETX 2.0 software was used (Van Vlaardingen, 2003). A median HC_5 of 204 $\mu g.L^{-1}$ was determined (details of the calculations are shown below). Since the SSD did not fulfil the criteria laid down in the Guidance document No. 27 (EC, 2011), an assessment factor of 10 was applied resulting in a MAC-$QS_{fw, eco}$ of 20.4 $\mu g.L^{-1}$. Though a rough estimate, the value confirms the environmental standard MAC-$QS_{fw, eco}$ of 24 $\mu g.L^{-1}$ derived using the assessment factor approach.

HC5 results			
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**
LL HC5	110	2.04	lower estimate of the HC5
HC5	**204**	2.31	median estimate of the HC5
UL HC5	301	2.48	upper estimate of the HC5
sprHC5	2.75	0.439	spread of the HC5 estimate

The data are normally distributed and the data of goodness of fit are shown below. As the input number is lower 20 (n < 20), only Anderson-Darling test for normality should be considered.

Anderson-Darling test for normality				
Sign. level	**Critical**	**Normal distribution?**		**n**
0.1	0.631	Accepted		
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic: 0.278	14
0.025	0.873	Accepted		
0.01	1.035	Accepted		

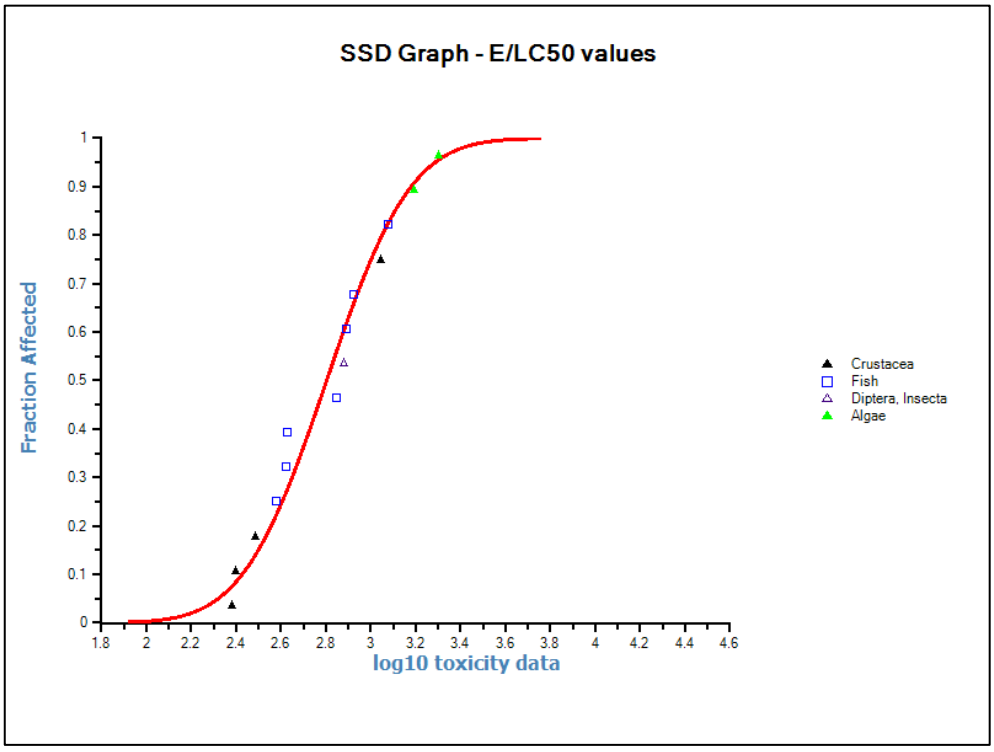


Figure 1: Triphenyl phosphate - acute SSD curve extrapolated using fresh- and saltwater species.

Summary of proposed EQS for fresh water

Method	AF	Proposed EQS (µg.L^{-1})
Assessment factor approach	10	24
SSD method	10	20

The MAC-$QS_{fw, eco}$ value of 24 µg.L^{-1} derived using the assessment factor approach is proposed as relevant quality standard.

Marine environment

The short-term L(E)C_{50} from each of the three trophic levels of the base set (fish, crustaceans and algae) were available, thus the assessment factor 100 was applied to the lowest reliable short-term result EC_{50} = 240 µg.L^{-1} for *Oncorhynchus mykiss* for MAC-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 2.4 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{water}

Freshwater environment

Base data set for chronic effects was complete. Long-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae*).* The most sensitive group appeared to be Fish (*Oncorhynchus mykiss*). The lowest effect concentration 30-d EC_{10} of 37 µg.L^{-1}, derived from effects on growth, was used for the AA-$QS_{fw, eco}$ derivation. The assessment factor 10 was applied following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), resulting into the AA-$QS_{fw, eco}$ of 3.7 µg.L^{-1}.

Other information

A 90-d NOEC >1.4 µg.L^{-1} for *Oncorhynchus mykiss* in a study performed by Mayer et al. (1981) was located in the literature. This value was not considered for this assessment as according to the author no effects were observed in all tested concentration, thus the actuall NOEC is supposed to be of higher values. Since a valid long-term effect value is available for *Oncorhynchus mykiss* it was used for EQS derivation.

A NOEC of 3.2 µg.L for triphenyl phosphate with invertebrates was found in the literature. It was estimated by Brooke et al. (2009) based on "the available long-term invertebrate data for triaryl phosphates and log (EPI estimated K_{ow}) using following regression equation:

log (measured NOEC) = -0.2279 × log (EPI estimated Kow) – 5.9317" (Brooke et al., 2009)

However, new long-term effect data for invertebrates became available (ECHA, 2013, Baumann and Weiß, 2012). This recently available test data do not confirm the calculated NOEC of 3.2 µg.L^{-} for *Daphnia magna*, predicted by Brooke et al. (2009). According to the new data, *Daphnia magna* turned to be less sensitive according to 21-d NOECs of 52 and 254 µg.L^{-1}.

Endocrine disrupting activity

In studies from Zhang et al. (2014) Triphenylphosphate induced estrogenic effects via the human estrogen-receptor alpha (hERα) in three in-vitro assays (luciferase reporter gene assay, yeast two-hybrid assay and E-screen assay). Molecular Docking and Molecular Dynamic Simu-

lation using LigandFit Program indicated that the three phenyl rings of Triphenylphosphate are preferable in binding to the active pocket of hERα. The relative estrogenic activity of triphenylphosphate in the luciferase-reportergene-assay was about three orders of magnitude lower and in the yeast two-hybrid assay about four orders of magnitude lower that of 17ß-Estradiol.
Liu at el. (2013) investigated reproduction related-effects and possible molecular mechanisms of Triphenylphosphate using a 21-day reproduction test employing sexually mature male and spawning female zebrafish (*Danio rerio*) exposed to 40, 200 and 1000 µg.L^{-1} Triphenylphosphate. The test protocol was comparable with that of the OECD Guideline 229 (Fish Short Term Reproduction Assay, FSTR). The most sensitive population relevant parameters were egg production per female, spawning event per female and hatching success of the larvae with NOEC values of 40 µg.L^{-1}.
Appplying an assessment factor of 10, the resulting concentration of 4 µg.L^{-1} is higher than the overall AA-EQS$_{freshwater, eco}$ of 1.5 µg.L^{-1}. Therefore, it is concluded that a sufficient protection from adverse effects on reproduction of fish can be assured by the overall AA-EQS$_{freshwater, eco}$.

Marine environment

For the AA-QS$_{sw, eco}$ derivation an assessment factor of 100 was applied to the lowest long-term result (EC$_{10}$ =37 µg.L^{-1}) from three freshwater species (algae, crustaceans and fish), representing three trophic levels. The AA-QS$_{sw, eco}$ of 0.37 µg.L^{-1} was derived following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011).

8.4 Derivation of QS$_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment for effects on sediment are met. A log K$_{ow}$ ranging between 3.15 and 4.76 was reported, which is >3, a trigger value for sediment effects assessment. As no data for sediment dwelling organisms were available, the Equilibrium Partitioning (EqP) approach was used to estimate the QS$_{sediment}$, based on the QS$_{fw}$ of 3.7 µg.L^{-1} (respectively QS$_{sw}$ of 0.37 µg.L^{-1}) and the mximum estimated K$_{oc}$ of 10000 L.kg^{-1} (worst case). QS$_{sediment, EqP}$ of 713.8 µg.kg^{-1} (ww) and 1855.9 µg.kg^{-1} (dw) were derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), for fresh water. For saltwater QS$_{sediment, EqP}$ of 71.4 µg.kg^{-1} (ww) and 185.6 µg.kg^{-1} (dw) were determined.

Tentative QS$_{water}$	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
MAC-QS$_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 96 h / hemorrhagic areas EC$_{50}$: 240	10	24 µg.L^{-1}
MAC-QS$_{saltwater, eco}$		100	2.4 µg.L^{-1}
AA-QS$_{freshwater, eco}$	*Oncorhynchus mykiss* / 30 d / growth EC$_{10}$: 37	10	3.7 µg.L^{-1}
AA-QS$_{saltwater, eco}$		100	0.37 µg.L^{-1}
QS$_{sediment, freshwater}$	AA-QS$_{fw}$ = 3.7 µg.L^{-1}	EqP	714 µg.kg$^{-1}_{ww}$ 1856 µg.kg$^{-1}_{dw}$
QS$_{sediment, saltwater}$	AA-QS$_{sw}$ = 0.37 µg.L^{-1}	EqP	71.4 µg.kg$^{-1}_{ww}$ 1856 µg.kg$^{-1}_{dw}$

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / 28 d / oral / repeat dose toxicity study NOAEL : 23.5 $mg.kg_{bw}^{-1}.day^{-1}$	ECHA, 2013
Avian oral toxicity	No data	-

A BCF ranging from 132 to 1743 was reported for triphenyl phosphate, suggesting a considerable potential for bioconcentration in aquatic organisms. The trigger (BCF >100) requiring an assessment of secondary poisoning is met. The $QS_{biota,\ sec\ pois}$ -derivation was based on the data of a repeated dose toxicity study (NOAEL of 23500 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.day^{-1}$). The $QS_{biota\ sec\ pois}$ was derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The factor 10 was applied for the conversion of the NOAEL (dose) derived from a mammalian toxicity study into a NOEC (concentration) resulting in a NOEC of 235000 $\mu g.kg^{-1}_{food}$. The quality standard for biota was determined following the standard approach (EC, 2011; ECHA, 2008). The assessment factor 300 was applied as the study duration was 28 days. A $QS_{biota,\ sec\ pois}$ of 783 $\mu g.kg^{-1}$ was derived.

To derive a quality standard for the water column the mean BCF value of 531 and the mean log K_{ow} of 3.97 was used, both triggering the use of the default BMF of 1 (as log K_{ow} < 4.5 or BCH <2000) in accordance to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The calculation using the $QS_{biota,\ sec\ pois}$ of 783 $\mu g.kg^{-1}$ resulted in a corresponding $QS_{biota\ sec\ pois}$ of 1.47 $\mu g.L^{-1}$ for both, fresh- and saltwater.
For comparison purposes, the water concentrations were calculated with the highest and lowest BCF values and the mean K_{ow} of 3.97 $L.kg^{-1}$: Applying the lowest BCF of 132 the $QS_{biota,\ sec\ pois}$ was 5.9 $\mu.L^{-1}$ and using the highest BCF of 1743 the corresponding $QS_{biota,\ sec\ pois}$ was calculated to be 0.45 $\mu g.L^{-1}$.

However, for a more realistic scenario the mean BCF and K_{ow} values (BCF 531 and log K_{ow} 3.97 $L.kg^{-1}$) were used in this assessment. Thus, the $QS_{biota,\ sec\ pois}$ of 1.47 $\mu g.L^{-1}$ for both, fresh and saltwater, is proposed as $QS_{biota,\ sec\ pois}$.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$QS_{biota\ sec\ pois,\ fw}$ $QS_{biota\ sec\ pois,\ fw}$	Rat / 28 d / oral / repeated dose toxicity study NOAEL : 23 500 $\mu g.kg_{bw}^{-1}.day^{-1}$ $NOEC_{oral}$: 2350 $\mu g.kg_{food}^{-1}$	300	783 $\mu g.kg^{-1}_{biota\ ww}$ 1.47 $\mu g.L^{-1}$
$QS_{biota\ sec\ pois,\ sw}$ $QS_{biota\ sec\ pois,\ sw}$	Rat / 28 d / oral / repeated dose toxicity study NOAEL : 23 500 $\mu g.kg_{bw}^{-1}.day^{-1}$ $NOEC_{oral}$: 2350 $\mu g.kg_{food}^{-1}$	300	783 $\mu g.kg^{-1}_{biota\ ww}$ 1.47 $\mu g.L^{-1}$

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	No assessment required	-
CMR	No assessment required	-

The derivation of a biota standard is triggered solely on the basis of the hazardous properties of the chemical. The available data do not give any indication of possible risks. No adverse effects of triphenyl phosphate were observed on reproduction, fertility or development. Thus no assessment on human health via consumption of fishery products was performed in this work.

Tentative $QS_{biota, hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh\ food}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota, hh\ food}$
Human health	Not performed	-	-

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	No data	-
TDI	No data	-

8.7 Mode of action

Triphenylphosphate was found to inhibit the constitutively active receptor (CAR) in mice in trans-actiavtion experiments. The constitutively active receptor (CAR) is a crucial regulator of genes encoding for enzymes active in drug/steroid oxidation, conjugation, and transport (Honkakoski, 2004).
Triphenylphosphate also is also able to disrupt the detoxification of an insecticide catalyzed by mono-oxygenases and/or hydrolyzing enzymes, especially esterases in the target animal. It can therefore be used as an insecticide synergist (i.e. enhancing the effectiveness of an insecticide) (Heong et al. 2011, Tang et al., 2009).
Triphenylphosphate can act as an estrogen receptor agonist (hERalpha) as could be shown in several in-vitro tests. (Zhang et al., 2014, Liu et al., 2013, Liu et al. 2012).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Anderson, C., Wischer, D., Schmieder, A. and Spiteller, M. (1993). Fate of triphenyl phosphate in soil. Chemosphere, 27, 869-879. As cited by Brooke et al., 2009.

Baumann, M., Weiß, K. und Kopf, W. (2011-2013). Vorhaben: “Wirktests-polare Spurenstoffe”; Zwischenbericht. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Vorhabenskennzeichen: 76e0100000121.

Baumann, M. und Weiß, K. (2012). Biologische Wirktests-polare Spurenstoffe. Zwischenbericht. Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU), Vorhabenskennzeichen: 76e0100000121

Bengtsson, B.-E., Tarkpea M., Sletten, T., Carlberg, G.E., Kringstad, A. and Renberg, L. (1986). Bioaccumulation and effects of some technical triaryl phosphate products in fish and Nitocra spinipes. Environmental Toxicology and Chemistry, 5, 853-861. As cited by Brooke et al., 2009.

Brooke, D.N., Crookes, M.J., Quarterman, P. and Burns, J. (2009). Environmental risk evaluation report: Triphenyl phosphate (CAS no. 115-86-6). Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol, BS32 4UD; www.environment-agency.gov.uk.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2013). Triphenyl phosphate EC number 204-112-2, Cas number 115-86-6. Database on registered substances. Joint submission, available at: http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9c823fa6-50fe-0b74-e044-00144f67d249/DISS-9c823fa6-50fe-0b74-e044-00144f67d249_DISS-9c823fa6-50fe-0b74-e044-00144f67d249.html. Last access November 2013

EPI (2009). The Estimation Programs Interface (EPI) SuiteTM. US Environmental Protection Agency's Office of Pollution Preventionand Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC).

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Heong K.L., Garcia, C.P.F., Fabellar, L.T. and Lu, Z. (2011). Research Methods in Toxicology and Insecticide Resistance Monitoring of Rice Planthoppers. IRRI Publications (International Rice Researsch Institute, Philippines). Available at: http://books.irri.org/getpdf.htm?book=9789712202605

Hollifield, H.C. (1979). Rapid nephelometric estimate of water solubility of highly insoluble organic chemicals of environmental interest. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 23, 579-586. As cited by Brooke et al., 2009.

Honkakoski, P., Palvimo, J., Penttilä, L., Vepsäläinen, J. and Auriola, S. (2004). Effects of triaryl phosphates on mouse and human nuclear receptors. Biochemical Pharmacology 67(1): 97-106.

Howard, P.H. and Deo, P.G. (1979). Degradation of aryl phosphates in aquatic environments. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 22, 337-344. As cited by Brooke et al., 2009.

Huckins J.N., Fairchild J.F. and Boyle T.P. (1991). Role of exposure mode in the bioavailablity of triphenyl phosphate to aquatic organisms. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 21, 481-485. As cited by Brooke et *al*., 2009.

IUCLID, 2000/2001. IUCLID Dataset for triphenyl phosphate*.* European Chemicals Bureau, European Commission. As cited by Enviroment agency, 2009.

Ishikawa, S., Uchimura, Y., Baba, K., Eguchi, Y. and Kido, K. (1992). Photochemical behaviour of organic phosphate esters in aqueous solutions irradiated with a mercury lamp. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 49, 368-374. As cited by Brooke et al., 2009.

LAWA (Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser). (2010). Stoffdatenblatt– Phosphorsäuretriphenylester. Länderfinanzierungsprogramm Wasser und Boden 2003 (LAWA-Projekt-Nr. O 10.03).

Liu, X., Ji, K. and Choi, K. (2012). Endocrine disruption potentials of organophosphate flame retardants and related mechanisms in H295R and MVLN cell lines and in zebrafish." Aquatic Toxicology 114–115(0): 173-181.

Liu, X., Ji, K., Jo, A., Moon, H-B. and Choi, K. (2013). Effects of TDCPP or TPP on gene transcriptions and hormones of HPG axis, and their consequences on reproduction in adult zebrafish (*Danio rerio*). Aquatic Toxicology 134–135: 104-111.

Lo, C.-C. and Hsieh, T.-T. (2000). Acute toxicity to the golden apple snail and estimated bioconcentration potential of triphenylphosphine oxide and series of related compounds. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 65, 104-111. As cited by Brooke et al., 2009.

Mayer, F.L. and Ellersieck, M.R. (1986). Manual of acute toxicity interpretation and database for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals. U.S. Fish and Wildlife Service, Resource Publication 160, Washington D.C. As cited by Enviroment agency, 2009.

Mayer, F.L., Adams, W.J., Finley, M.T., Michael, P.R., Mehrle, P.M., and Saeger, V.W. (1981). Phosphate ester hydraulic fluids: An aquatic environmental assessment of Pydrauls 50E and 115E. Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: 4th Conference, ASTM STP 737, American Society for Testing and Materials, 103-123. As cited by Brooke et al., 2009.

Muir, D.C.G., Yarechewski, A.L. and Grift, N.P. (1983). Environmental dynamics of phosphate esters. III. Comparison of the bioconcentration of four triaryl phosphates by fish. Chemosphere, 12, 155-166. As cited by Brooke et al., 2009.

Ofstad, E.B., Sletten, T. (1985). Composition and water solubility determination of a commercial tricresyl phosphate. The Science of the Total Environment, 43, 233-241. As cited by Brooke et al., 2009.

Palawski, D., Buckler, D.R., Mayer, F.L. (1983). Survival and condition of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) after acute exposures to methyl parathion, triphenyl phosphate, and DEF. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 30, 614-620. As cited by Brooke et al., 2009.

Renberg, L., Sundström, G. and Sundh-Nygärd, K. (1980). Partition coefficients of organic chemicals derived from reversed phase thin layer chromatography. Evaluation of methods and application on phosphate esters, polychlorinated paraffins and some PCB-substitutes. *Chemosphere*, 9, 683-691. As cited by Brooke et al., 2009.

Saeger, V.W., Hicks, O., Kaley, R.G., Michae,l.P.R., Mieure, J P. and Tucker, E.S. (1979). Environmental fate of selected phosphate esters. Environmental Science and Technology, 13, 840-844. As cited by Brooke et al., 2009.

Sasaki, K., Takeda, M. and Uchiyama, M. (1981). Toxicity, absorption and elimination of phosphoric acid triesters by Killifish and Goldfish. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 27, 775-782. As cited by Brooke et al., 2009.

SIDS (2002). SIDS Initial Assessment Report.Triphenyl phosphat CAS: 115-86-6. For SIAM 15. Boston, Massachussetts.

Sinks, G. D., Schultz, T. W. (2001). Correlation of *Tetrahymena* and *Pimephales* toxicity: Evaluation of 100 additional compounds. Environmental Toxicology and Chemistry, 20, 917-921. As cited by Brooke et al., 2009.

Sitthichaikasem, S. (1978). Some toxicological effects of phosphate esters on rainbow trout and bluegill. Iowa State University Dissertation. http://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=7472&context=rtd. As cited by Brooke et al., 2009.

Tang, J., Li, J., Shao, Y., Yang, B., Liu, Z. and (2009). Fipronil resistance in the whitebacked planthopper (*Sogatella furcifera*): possible resistance mechanisms and cross-resistance. Pest Manage Manage Sci. 66:121-126.

Ziegenfuss, P. S., Renaudette, W. J., Adams, W. J. (1986). Methodology for assessing the acute toxicity of chemicals sorbed to sediments: testing the equilibrium partitioning theory. ASTM Special Technical Publication 921 (Aquatic Toxicology and Environmental Fate), 9, 479-493. As cited by Brooke et al., 2009.

Van Vlaardingen, P., Traas, T.P. and Aldenberg, T. (2003). ETX-2000, Normal Distribution Based Hazardous Concentration and Potentially Affected Fraction. Bilthoven, The Netherlands: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.

Waaijers, S.L., Hartmann, J., Soeter, A.M., Helmus, R., Kools, S.A.E., de Voogt, P., Admiraal, W., Parsons, J.R. and Kraak, M.H.S (2013). Toxicity of new generation flame retardants to *Daphnia magna*. Science of the total environment 463–464: 1042-1048.

Weil, E.D. (1993). Flame retardants (Phosphorus). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 10, Fourth Edition, John Wiley and Sons, Inc., 1993, 976-998.

Wong, P. T. S. and Chau, Y .K. (1984). Structure-Toxicity of Triaryl Phosphates in Freshwater Algae. The Science of the Total Environment 32: 157-165. As cited by Brooke et al., 2009.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

PHOXIM

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

Andrea Wenzel, Lidyia Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

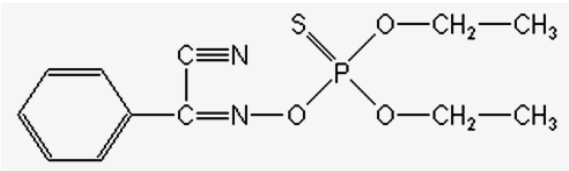
CONTENTS

1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard (QS) 12
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of uses and quantities 12
5.2 Summary of estimated environmental emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 Environmental distribution 13
6.2 Abiotic and biotic degradations 14
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 14
7.1 Estimated concentrations 14
7.2 Measured concentrations 15
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 15
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 15
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 17
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 18
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 18
8.5 Secondary poisoning 19
8.6 Human health 20
8.7 Mode of action 20
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 21
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 21
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 22

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
	European Chemicals Agency
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EFSA	European Food Safety Authority
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control.
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products.
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators.
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006).
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHO	World Health Organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Name	Phoxim
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	O,O-Diethyl-O-(alpha-cyanobenzylidenamino)monothiophosphat
CAS Name	4-Ethoxy-7-phenyl-3,5-dioxa-6-aza-4-phosphaoct-6-ene-8-nitrile 4-sulfid
Chemikalienklasse	Organophosphat
CAS Nummer	14816-18-3
EC Nummer	238-887-3
Summenformel	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	298,3

Phoxim ist ein phosphororganisches Insektizid mit niedriger akut oraler und dermaler Toxizität gegenüber Säugetieren, aber mit einer ausgesprochen selektiven Giftigkeit gegenüber Insekten.
Phoxim kann zur Insekten-Kontrolle bei gelagertem Korn, Erbsen, Bohnen, Reis, Tabak und Dörrobst eingesetzt werden.

Die Mehrheit der präsentierten Daten stammt aus der PAN - Pesticide Database (Kegley et al., 2010) sowie aus der internen ICS-Datenbank des Umweltbundesamtes.

Verhalten in der Umwelt

Aufgrund der Nutzung als Insektizid erfolgt der Haupteintrag von Phoxim in die Umwelt über den Boden. Die Halbwertszeiten (DT_{50}) zwischen einem und zehn Tagen unter Laborbedingungen und zehn Tagen bis zweieinhalb Wochen unter Freilandbedingungen für den biologischen Abbau im Boden weisen auf einen möglicherweise schnellen bzw. mäßigen Abbau der Substanz im Boden hin. Aufgrund des organischen Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizienten (K_{oc}) von 420 L.kg^{-1} ist eine niedrige Mobilität des Stoffes im Boden zu erwarten.

Phoxim besitzt eine geringe Wasserlöslichkeit von 0,0015 bis 0,0041 g.L^{-1}. Der hydrolytische Abbau in Wasser erfolgt pH-abhängig mit zunehmender Hydrolyse und steigendem pH Wert. Bei pH 7 beträgt die DT_{50} 7,2 Tage. Der K_{oc} von 420 deutet auf eine mögliche Bindung der Substanz an Sediment und/oder Schwebstoffe hin. Es sind keine Daten über leichte biologische Abbaubarkeit und die Abbaubarkeit in Wasser/Sediment-Systemen öffentlich verfügbar.

Der gemessene Biokonzentrationsfaktor (BCF) von 1610 und der log K_{ow} von 3,38 deuten auf eine mögliche Bioakkumulation in der Nahrungskette hin.

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen wurde nach der Wasserrahmenrichtlinie, Anhang 5 (WFD 2000/60/EC) die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 0,00074 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen.
Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QS_{water}	Einschlägige Studie zur QN-Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 48 h / statisch EC_{50} : 0,68 µg.L^{-1} EC_{50} : 0,81 µg.L^{-1}	10	0,074 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	geometrisches Mittel: 0,74 µg.L^{-1}	100	0,0074 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 48 h / statisch EC_{50} : 0,68 µg.L^{-1}	1000	0,00074 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 0,81 µg.L^{-1} geometrisches Mittel: 0,74 µg.L^{-1}	10000	0,000074 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{sediment, freshwater}$	$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$ 0,00074 µg.L^{-1}	EqP	0.0064 µg.kg^{-1}_{ww} 0.017 µg.kg^{-1}_{dw}
$AA\text{-}QS_{sediment, saltwater}$	$AA\text{-}QS_{marine, eco}$ 0,000074 µg.L^{-1}	EqP	0.00064 µg.kg^{-1}_{ww} 0.0017 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{biota, sec\ pois}$	Dog / Oral / 2-years / Fütterung NOEL : 375 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ NOEC : 15 000 µg.kg^{-1}_{food}	30	500 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 0,31 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh\ food}$	ADI : 3,75 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$		228.3 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 0,14 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten, die drei Trophieebenen vertreten, sind Kurzzeitergebnisse verfügbar. Das niedrigste Kurzzeitergebnis ist der EC_{50} von 0.67 µg.L^{-1} für die Diptera Mücke (*Anopheles freeborni*). Da *Anopheles freeborni* nicht zu den Standard-Testtieren zählt, wurden bei der Bewertung die Daten für *Daphnia magna* verwendet. Die Ergebnisse (EC_{50}-Werte) der zwei Standardtests mit *Daphnia magna* sind vergleichbar sensitiv mit 0,68 µg.L^{-1} und 0,81 µg.L^{-1}. Das geometrische Mittel dieser beiden Werte (0.74 µg.L^{-1}) wurde für die MAC-QS-Ableitung mit

einem Bewertungsfaktor von 10 verrechnet. Dieser Bewertungsfaktor wurde gewählt, weil der Grunddatensatz vorliegt und der Wirkmechanismus bekannt ist.
Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,074 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind nur Kurzzeittest-Daten für die drei trophischen Ebenen des Basisdatensatzes verfügbar. Es liegen keine Daten für zusätzliche marine taxonomische Gruppen vor. Da der spezifische Wirktyp bekannt ist wurde daher der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet. Hieraus ergibt sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,0074 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse für das Insektizid Phoxim sind nur für Algen öffentlich verfügbar. Daher ist die Bewertung chronischer Effekte mit großen Unsicherheiten behaftet. Die einzigen verfügbaren Langzeitergebnisse (NOECs) stammen von Spezies, die in den Kurzzeittests nicht die niedrigsten L(E)C_{50} zeigten. Somit beruht die Ermittlung schädlicher Langzeitwirkungen allein auf den Daten der empfindlichsten Arten der Kurzzeittests. Für die Ableitung des Gewässerstandards AA-$QS_{freshwater, eco}$ wurde gemäß dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) der Bewertungsfaktoren von 1000 angewandt und der AA-$QS_{freshwater, eco}$ mit 0,00074 µg.L^{-1} errechnet.

Meeresumwelt

Wie oben beschrieben, beruht die Ermittlung schädlicher Langzeitwirkungen allein auf den Daten der empfindlichsten Arten der Kurzzeittests. Für die Ableitung des Gewässerstandards AA-$QS_{saltwater, eco}$ wurde nach dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) der Bewertungsfaktor von 10000 angewandt. Die AA-$QS_{saltwater, eco}$ wurde mit 0,000074 µg.L^{-1} berechnet.

Ableitung von $QS_{sediment}$ für den Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind erfüllt. Obwohl der Adsorptionskoeffizient (K_{oc}=420) niedriger ist als der Triggerwert von 500-1000 L.kg^{-1}, liegt der log K_{ow} mit 3,8 über dem Schwellenwert von log K_{ow} 3, wodurch eine Bewertung möglicher Effekte auf Sedimentorganismen erforderlich wird.
Da für Sedimentlebewesen keine Testergebnisse vorliegen, wurde für die Ermittlung der Qualitätsnormen der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning) gewählt. Nach dem „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) wurde unter Verwendung des AA-QS_{fw} von 0,00074 µg.L^{-1} und des K_{oc} von 420 L.kg^{-1} ein $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 0.0064 µg.kg^{-1} (TG) und ein $QS_{sediment, sw, EqP}$ von 0.00064 µg.kg^{-1} (TG) abgeleitet (entsprechend 0.0064 und 0.00064 µg.$kg_{sediment\ ww}^{-1}$ (FG)).

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophie Stufen

Eine Bioakkumulation von Phoxim in der Nahrungskette kann mit einem BCF von 1610 nicht ausgeschlossen werden. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette sind somit erfüllt. Für die Ableitung von $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurden die Daten (NOAEL von 375 $\mu g.kg^{-1}$ KG pro Tag aus der 2-Jahres-Fütterungsstudie mit Hunden), die für die Ableitung des ADI-Werts diente, herangezogen. Die Ableitung von $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde gemäß der Leitlinie „Guidance Document No. 27“ (EC, 2011) durchgeführt. Dabei wurde der Umrechnungsfaktor 40 für die Umrechnung von NOAEL (Dosis) aus dem Säugetierversuch in NOEC (Konzentration) angewandt. Daraus ergab sich ein NOEC von 15 000 $\mu g.kg^{-1}_{food}$.

Die Qualitätsnorm für Biota wurde auf Basis des Standardansatzes nach (EC, 2011) bestimmt. Nach dem gewählten Ansatz wurde der Bewertungsfaktor 30 angewandt; daraus errechnete sich ein $QS_{biota,\ sec\ pois,\ fw}$ von 500 $\mu g.kg^{-1}$.
Für die Ableitung der Biota-Qualitätsnorm wurde ein Standard-BMF von 1 gemäß der Leitlinie angewandt. Daraus ergab sich ein $QS_{biota,\ sec\ pois,\ sw}$ von 500 $\mu g.kg^{-1}$ und entsprechend 0,31 $\mu g.L^{-1}$ für Süß- und Salzwasserorganismen.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz beeinflusst. Eine Bioakkumulation von Phoxim in der Nahrungskette kann mit einem BCF von 1610 nicht ausgeschlossen werden. Phoxim ist klassifiziert als gesundheitsschädlich beim Verschlucken (Acute Tox. 4, H302) und vermutlich fruchtbarkeitsschädigend für den Menschen (Repr. 2, H361 f). Deshalb wurde nach dem TGD für UQN (EC, 2011) eine Bewertung zum Schutz des Menschen vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten durchgeführt.
Da weder BMF- noch BAF-Werte verfügbar waren, wurde ein BMF von 1 gemäß Guidance Document No. 27 (EC, 2011) angenommen. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 228,3 $\mu g.kg^{-1}$ wurde auf Basis des verfügbaren ADI-Wertes von 3,75 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (EFSA, 2011), eines angenommenen Körpergewichts von 70 kg, einem Verbrauch von Fischereierzeugnissen von 0,115 $kg.d^{-1}$ und dem BCF von 1610 abgeleitet. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 228,3 $\mu g.kg^{-1}$ entspricht einer Wasserkonzentration von 0,142 $\mu g.L^{-1}$ (Süß und Meerwasser).

Identifizierung von Problemen in Zusammenhang mit der Unsicherheit in Bezug auf die QS-Ableitung

Langzeitergebnisse sind nur für Algen öffentlich verfügbar. Folglich ist die Bewertung der chronischen Effekte mit großer Unsicherheit behaftet. Die Ableitung der Qualitätsnorm für chronische Effekte beruht deshalb auf den Daten der empfindlichsten Arten aus den Kurzzeittests unter Verwendung eines entsprechend hohen Sicherheitsfaktors.
Um eine realistische Gefahrenbewertung und QS-Ableitung für Langzeitwirkungen zu ermöglichen, müssten neue Daten erzeugt oder vertrauliche Daten verfügbar gemacht werden.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

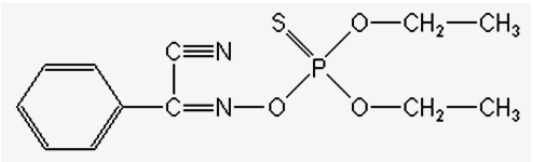
Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Anhang I
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Aus dem Anhang I ausgeschlossen
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (Verordnung (EU) No 253/2011, Anhang XIII) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Boden) = 10 d – 2.5 Wochen (Schwellenwert >120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1610 (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt die Kriterien für die Klassifikation als Repr. 2, H361 f (kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen); - acute Tox. 4, H302 (Gesundheitsschädlich beim Verschlucken); - skin Sens. 1, H317 (kann allergische Hautreaktionen verursachen); - aquatic Acute 1, H400 (sehr giftig für Wasserorganismen); - aquatic Chronic 1, H410 (sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung) nach CLP (2008). Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen

Existierende Qualitätsstandards für Phoxim

Trinkwasser-Standards für Phoxim gibt es von der Europäischen Union (EU, 1998). Nach der EU-Richtlinie 98/83/EG ergibt sich ein Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg.L^{-1}.

AA-EQS	0,008 µg.L^{-1}	NLWKN, 2013

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	Phoxim
Chemical name (IUPAC)	O,O-diethyl (α-cyanobenzylideneamino)oxyphosphonothioat
CAS name	4-ethoxy-7-phenyl-3,5-dioxa-6-aza-4-phosphaoct-6-ene-8-nitrile 4-sulphide
Chemical class	Organophosphate
CAS number	14816-18-3
EC number	238-887-3
Molecular formula	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	298.3

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Evaluation of Phoxim was performed by the European Food Safety Authority (EFSA, 2012). Moreover, Phoxim was evaluated by the Committee for Medicinal Products (EMA, 2013) and by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA, 2000). However, only few assessments/reports or parts of the reports are publically available.

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Annex 1
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Excluded from Annex 1
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT-substances	Not a PBT substance, fulfils the T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)) Persistence DT_{50} (soil) = 10 days – 2.5 weeks, (threshold > 120 d) DT_{50} (water) - no data DT_{50} (sediment) - no data Bioaccumulation BCF = 1610 (threshold > 2000) Toxicity Substance is classified as (CLP, 2008) -Repr. 2, H361 f (suspected of damaging fertility) -Acute Tox. 4, H302 (harmful if swallowed) -Skin Sens. 1, H317 (may cause an allergic skin reaction) -Aquatic Acute 1, H400 (very toxic to aquatic life) -Aquatic Chronic 1, H410 (very toxic to aquatic life with long lasting effects) Toxicity criteria are met: -Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 0.01 $mg.L^{-1}$ for freshwater organisms -Substance meets the criteria for classification as toxic for reproduction (category 2)
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Not investigated, based on available information

Existing EQS for Imidachloprid

AA-EQS	0.008 µg.L^{-1}	NLWKN, 2013

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

AA-QS$_{freshwater, eco}$ is the "critical QS" for the derivation of an Environmental Quality Standard.

The assessment for the protection of pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity by Phoxim implies a high level of uncertainty. Acute toxicity results are available for three species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). The only available long-term results (NOECs) are for algae, which have not revealed the lowest L(E)C$_{50}$ in the short-term tests. Thus, the hazard assessment for long-term effects is based on the data of the most sensitive species determined in short-term tests. The invertebrates are considered to be the most sensitive organism group. Other taxa (algae and fish) appeared to be less sensitive.
Data on aquatic plants and sediment-dwelling organisms were not available.

The criteria for triggering an assessment for sediment effects are met. Though an organic carbon adsorption coefficient (K_{oc} = 420) is lower than 500–1000 L.kg^{-1}, the log K_{ow} is higher than the trigger value of 3.
No data for sediment-dwelling organisms are available.

The biota assessment has been performed as the triggers for a secondary poisoning assessment are met.

An assessment for human health was performed as bioaccumulation of Phoxim in food web can not be excluded and the substance is suspected of damaging fertility and is classified as "Repr. 2, H361 f".

With the aim of aquatic organisms protection in accordance with WFD (2000) Annex 5 the lowest (AA-QS$_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of the raw water for the drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.00074**	**Critical QS is QS$_{freshwater, eco}$**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.000074**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.074**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.0074**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.00074	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.000074	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$^{-1}_{ww}$] [µg.kg$^{-1}_{dw}$]	0.0064 0.017	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg$^{-1}_{ww}$] [µg.kg$^{-1}_{dw}$]	0.00064 0.0017	
Predators (secondary poisoning)	[µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$] [µg.L^{-1}]	500 0.31	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$] [µg.L^{-1}]	228 0.142	See section 0
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Phoxim is or was, respectively, used for the control of insects liable to infest stored grain, peas, beans, rice, tobacco, dried fruit and skins. It is very effective against coleoptera and lepidoptera; and against wireworms, rootworms and dipterous larvae in soil (WHO, Data sheet No.31).

“Phoxim had a very limited use in plant protection in the European Union. Authorisations for plant protection products containing phoxim were withdrawn from the market in 2007 (Commission Decision 2007/442/EC).” (EMA, 2013).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

As phoxim is mainly used as an insecticide the main release is expected to be into the soil. Biodegradation (DT_{50}) values between 1 and 10 days were reported under laboratory and up to 2.5 weeks under field conditions indicating rapid degradation of the substance in the soil. Due to a K_{oc} of 420, phoxim is expected to have a low mobility in soil.

Phoxim is nearly insoluble in water (0.0015 and 0.0041 $g.L^{-1}$). By hydrolysis in water it undergoes 50 % decomposition in 7.2 days at pH 7. A K_{oc} of 420 was reported, indicating that phoxim can be expected to adsorb to suspended solids and sediment.

Volatilisation from soil surfaces is expected to be low to moderate due to the vapour pressure of $2.1x10^{-3}$ Pa and a boiling temperature of 102 °C (at 0.01 mm Hg). Vapour-phase Phoxim will be rapidly degraded in the atmosphere; significant photodegradation of this substance was reported.

Bioaccumulation of Phoxim in the food web cannot be excluded due to the BCF of 1610. Data on ready biodegradability of Phoxim are not available. Hydrolysis half-life was reported to be more than 12 h at pH 5-9.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	0.0041	PhysProp 96, 1990
	0.0015	PPDB, 2013
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	$2.1x10^{-3}$ at 20°C	Robert and Hutson, 1999
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	$4.18x10^{-1}$ at 25 °C	PPDB, 2013
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC}) ($L.kg^{-1}$)	K_{OC} = 420 (estimated)	Robert and Hutson, 1999
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	No data	-

Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	3.38	Robert and Hutson, 1999
BCF (measured)	1610	PPDB, 2013

6.2 Abiotic and biotic degradations

			Master reference
Hydrolysis	DT_{50} =	26.7 d, pH 4;	Robert and Hutson, 1999
	DT_{50} =	7.2 d, pH 7;	
	DT_{50} =	3.1 d, pH 9	
Photolysis	DT_{50} (air) =	no data	-
Biodegradation	DT_{50} (water) =	no data	Nitokuno, 1977
	DT_{50} (sediment) =	no data	
	DT_{50} (whole system) =	no data	
	DT_{50} (soil) =	10 days – 2.5 weeks (field)	
	DT_{50} (soil) =	1 - 10 d (lab)	
	DT_{50} (soil) =	6 d	PPDB, 2013

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the PAN Pesticide Database (Kegley et al., 2010) and the internal ICS-Database of the German Federal Environmental Agency (UBA).

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute toxicity results are available from three species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Short-term results on amphibians supplement the base set. Furthermore, data on aquatic plants and sediment-dwelling organisms are missing. The invertebrates are considered to be the most sensitive organism group. Other taxa (algae and fish) appeared to be less sensitive.
The lowest short-term test result obtained with standard species was an EC_{50} of 0.68 µg.L^{-1} for *Daphnia magna*. Another test result (EC_{50} of 0.81 µg.L^{-1}) is available for *D. magna.* The geometric mean of these two values was used for MAC-QS-derivation. The tests performed with other (non-standard) species showed comparable results (see table acute effects).
Long-term results are available only for algae, which have not revealed the lowest L(E)C_{50} in the short-term tests. Therefore, the hazard assessment for long-term effects is based on the data of the most sensitive species determined in short-term tests and implies a high level of uncertainty.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Chlorella vulgaris* / 96 h EC_{50} : 1120	Wang et al.,1999
	Marine	*Phaeodactylum tricornutum* / 72 h EC_{50} : 1520	Tang and Li, 1999
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h LC_{50} : 0.68	ICS, PMW
		Daphnia magna / 48 h LC_{50} : 0.81	Finizio, 1998
		Anopheles freeborni / 24 h/ static EC_{50} : 0.67	Kegley et al, 2010
		Procambarus sp / 96 h/ static LC_{50} : 66	Kegley et al, 2010
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Lepomis macrochirus* / 96h / static LC_{50} : 82	Kegley et al, 2010
		Esox lucius / 96 h / flow through LC_{50} : 165	Kegley et al, 2010
		Brachydanio rerio / 96 h LC_{50} : 469	Zhang et al., 2010
		Ictalurus punctatus / 96 h / static LC_{50} : 1210	Kegley et al, 2010
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Amphibians ($\mu g.L^{-1}$)		*Rana limnocharis* / 48 h / static LC_{50} : 2600	Kegley et al, 2010
Echinozoa ($\mu g.L^{-1}$)	**Marine**	*Apostichopus japonicus* / 24 h LC_{50} : 329	Wang, L. et al., 2011

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)		*Scenedesmus subspicatus* / 72 h NOEC : 0.51	ICS, TAMW
		Scenedesmus subspicatus / 72 h NOEC : 1480	ICS, TAMW
	Marine	No data	-
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	No data	-
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	No data	-
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The lowest short-term result is the EC_{50} of 0.67 $\mu g.L^{-1}$ for invertebrates (*Anopheles freeborni).* However, *Anopheles freeborni* is not considered to be a standard test species and for this reason the data on *Daphnia magna* was used for the assessment. There are two EC_{50} values available for *Daphnia magna*: 0.68 $\mu g.L^{-1}$ and 0.81 $\mu g.L^{-1}$. The geometric mean (0.74 $\mu g.L^{-1}$) of these two values was used for MAC-QS-derivation.
An assessment factor of 10 was applied. This assessment factor was chosen as the base data set is complete and the specific mode of action of the substance is known. However there is still some uncertainty, since no data is available for benthic organisms.
The quality standard derivation results into a $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ value of 0.074 $\mu g.L^{-1}$.

Marine environment

One short-term test results for a saltwater algal species is available. However, the species do not represent an additional specific taxonomic group, thus an assessment factor of 100 was applied for $MAC\text{-}QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.0074 $\mu g.L^{-1}$.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater and marine environment

Long-term results are available only for algae. Thus, the chronic effects assessment implies a high level of uncertainty. The only available long-term results (NOECs) are from algae, which have not revealed the lowest $L(E)C_{50}$ in the short-term tests. Thus the hazard assessment for long-term effects is based on the data of the most sensitive species determined in short-term tests according to EC (2011). Assessment factors of 1000 and 10000 were applied for AA-$QS_{freshwater, eco}$ and AA-$QS_{saltwater, eco}$ derivation, respectively, following the Guidance Document No. 27 (EC 2011).
AA-$QS_{freshwater, eco}$ and AA-$QS_{saltwater, eco}$ resulted in 0.00074 µg.L^{-1} and 0.000074 µg.L^{-1}, respectively.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment for sediment effects are met. Though the organic carbon adsorption coefficient (K_{oc} = 420) is lower than the recommended threshold of 500–1000 L.kg^{-1}, the log K_{ow} exceeded the trigger value of K_{ow} 3.
As no data for sediment-dwelling organisms are available, the Equilibrium Partitioning (EqP) was used to estimate the $QS_{sediment}$ based on AA-QS_{fw} of 0.00074 µg.L^{-1} and K_{oc} of 420 L.kg^{-1}. $QS_{sediment, fw, EqP}$ of 0.017 µg.kg^{-1} (dw) and the $QS_{sediment, sw\ EqP}$ of 0.0017 µg.kg^{-1} (dw) were derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), equivalent to 0.0064 and 0.00064 µg.$kg_{sediment\ EqP\ ww}^{-1}$.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 48 h / static	10	0.074 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 0.68 µg.L^{-1} EC_{50} : 0.81 µg.L^{-1} Geometric mean: 0.74 µg.L^{-1}	100	0.0074 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 48 h / static	1000	0.00074 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 0.68 µg.L^{-1} EC_{50} : 0.81 µg.L^{-1} Geometric mean: 0.74 µg.L^{-1}	10 000	0.000074 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, freshwater}$	AA-QS_{fw} = 0.00074 µg.L^{-1}	EqP	0.0064 µg.kg^{-1}_{ww} 0.017 µg.kg^{-1}_{dw}
AA-$QS_{sediment, saltwater}$	AA-QS_{sw} = 0.000074 µg.L^{-1}	EqP	0.00064 µg.kg^{-1}_{ww} 0.0017 µg.kg^{-1}_{dw}

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Dog / Oral / 2-years / feeding study NOEL : 375 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EMA, 2013
	Rat / Oral / mortality and clinical signs LD_{50} : (male) 217 0000 µg.kg^{-1} (female) 1 976 000 µg.kg^{-1}	WHO, No.31
Avian oral toxicity	*Columbia livia* / Oral / mortality LD_{50} : 37 500 µg.kg$^{-1}_{bw}$	WHO, No.31

Bioaccumulation of Phoxim in food web cannot be excluded due to a BCF of 1610. The triggers requiring an assessment of secondary poisoning are met. The $QS_{biota, sec\ pois}$ -derivation was based on the data (NOAEL of 375 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}) used for the derivation of ADI, performed by the Committee for Medicinal Products for Veterinary Use (EMA, 2013). The $QS_{biota, sec\ pois}$ was derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The factor 40 was applied for conversion of NOAEL (dose) from mammalian toxicity study into NOEC (concentration), resulting in a NOEC of 15 000 µg.kg^{-1}.

The quality standard for biota was determined following the standard approach according to EC (2011). The assessment factor 30 was applied according to the chosen approach, resulting in a $QS_{biota, sec\ pois, fw}$ of 500 µg.kg^{-1}. To derive a quality standard for marine biota the default BMF of 1 was used in accordance to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), leading to a $QS_{biota, sec\ pois, sw}$ of 500 µg.kg^{-1}, corresponding to 0.31 µg.L^{-1} (fresh and marine waters).

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$QS_{biota, sec\ pois, fw}$	Dog / Oral / 2-years/ feeding study NOEL: 375 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	30	500 µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$ corresponding to 0.31 µg.L^{-1} (freshwater)
$QS_{biota, sec\ pois, sw}$		30	500 µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$ corresponding to 0.31 µg.L^{-1} (saltwater)

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	Dog / Oral / 2-years NOEL: 375 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EMA, 2013
CMR	Classified as Repr. 2, H361 f (suspected of damaging fertility) according to according to Regulation (EC) No 1272/2008 Annex VI	EC-ESIS

For humans, the derivation of a biota standard is triggered solely on the basis of the hazardous properties of the chemical. Bioaccumulation of Phoxim in food web cannot be excluded due to the BCF of 1610. The substance is harmful if swallowed (classified as Acute Tox. 4, H302) and suspected of damaging fertility, classified as Repr. 2, H361 f. Thus, an assessment for human health was performed and a tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$ was derived based on the available ADI (3.75 µg.kg$^{-1}_{bw}$) estimated by the Committee for Medicinal Products for Veterinary Use (EMA, 2013). As neither a BMF nor a BAF is available, the default BMF of 1 value was assumed according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2003). $QS_{biota,\ hh\ food}$ of 228.26 µg.kg^{-1}, corresponding to 0.142 µg.L^{-1} (fresh and saltwater), was derived applying defaults for human bw (70 kg) and for the consumption of fishery products (0.115 kg.d^{-1}), following the Guidance Document No. 27 (EC, 2003).

As neither an EU nor a WHO drinking water standard was available, the preferred regulatory standard of 0.1 µg.L^{-1} according to the European Drinking Water Directive was adopted.

No data for genotoxic and carcinogenic potential of Phoxim are publicly available.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$
Human health	3.75 µg.kg$^{-1}_{bw}$ (ADI)	-	228.26 µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$ 0.142 µg.L^{-1}

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EU, 1998
ADI	3.75 µg.kg$^{-1}_{bw}$	EMA, 2013

8.7 Mode of action

Phoxim is an acetylcholinesterase (AChE) inhibitor. Cholinesterase inhibition occurs after conversion to the oxygen analogue (P=O phoxim). In mammals it is rapidly hydrolysed to diethyl phosphoric acid.

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

Long-term test results are available only for algae. Thus, the chronic effects assessment implies a high level of uncertainty. The hazard assessment for long-term effects is based on the data of the most sensitive species determined in short-term tests. To provide a realistic hazard assessment and QS-derivation for long-term effects, new data has to be generated or confidential data has to be made available.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

EC (1998). Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

EC (2000). Water protection and management (Water Framework Directive). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.

EC (2011). Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No. 27. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC).

EC-ESIS. (European Chemical Substances Information System). Available at http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=cla.

ECHA European Chemicals Agency (2008). Guidance on information requirements and chemical safety assessment. European Chemicals Agency, Helsinki, Finland. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment. Available at http://guidance.echa.europa.eu/.

ECHA European Chemicals Agency (2012). Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

EMA (2013). European Medicines Agency. European Public MRL Assessment Report (EPMAR). Phoxim (extension to bovine species and harmonisation of MRLs), Committee for Medicinal Products for Veterinary Use (CVMP). EMA/CVMP/52331/2012.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

FAO and WHO (1983). Pesticide residues in food – 1983. Evaluations 1983. Data and recommendations of the joint meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Expert Group on Pesticide Residues Geneva, 5 - 14 December 1983. Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome 1985. Available at http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v83pr35.htm.

Finizio, A. (1998). Definizione di criteri di classificazione ambientale di prodotti fitosanitari con particolare riferimento agli effetti sugli organismi non bersaglio (Parte II). ANPA N. 97/58/RC050/75. Rapporto Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente. Roma, Italy. Cited by Villa, S.,Vighi, M., Casini, S. and Focardi, S. (2003). Pesticide risk assessment in a lagoon ecosystem. Part II: Effect assessment and risk characterisation. Environmental Toxicology and Chemistry 22 (4), 936–942.

ICS, PMW (2013). Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS). Database of the German Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt),Berlin, Germany.Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency).Berlin, Germany.

ICS, TAMW (2013). Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS). Database of the German Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt),Berlin, Germany.

JECFA (2000). FAO/WHO-Sachverständigenausschuss für Lebensmittelzusatzstoffe. Available at http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v43jec04.htm.

Kegley, S.E., Hill, B.R., Orme S., Choi A.H., *PAN Pesticide Database,* Pesticide Action Network, North America (San Francisco, CA, 2010), http:www.pesticideinfo.org. Available at http://www.pesticideinfo.org/List_AquireAll.jsp?Rec_Id=PC38095.

Klok, C., de Vries, P., Jongbloed, R. and Tamis, J. (2012). Literature review on the sensitivity and exposure of marine and estuarine organisms to pesticides in comparison to corresponding fresh water species. External scientific report. EFSA (European Food Safety Authority) supporting publications 2012: EN-357, 2012.

Nitokuno (1977). Residual analysis results of VolatonR (phoxim) in upland soil. Report No. 1058 (RA). (Unpublished). As cited at FAO and WHO 1983.

NLWKN (Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz). 2013. Pflanzenschutzmittelmonitoring in Oberflächengewässern innerhalb der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie.

PhysProp 96 (ISIS/Base, 1990). Cited by Helge, A. W., Dissertation: Kombinationswirkungen von Umweltchemikalien. Zur Analyse der milieuabhängigen Mischungstoxizität von Kontaminanten mit unbekanntem Wirkungsmechanismus in umweltrelevanten Konzentrationen, p. 60. Available at http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/02/02A2277/prom.pdf.

PPDB (2013). Pesticide Properties DataBase. Phoxim (Ref: OMS 1170) available at http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/Reports/524.htm Record last updated: Monday 29 July 2013.

Robert, T. and Hutson, D. (1999). Metabolic pathways of agrochemicals. Part two. The Royal Society of Chemistry. Available at http://books.google.de/books?id=_2x53jP2qtUC&pg=PA447&lpg=PA447&dq=mode+of+action+phoxim&source=bl&ots=Mxs6w1IDiB&sig=IYoaog2oQOpEjFQx5crm3iHZ0G8&hl=de&sa=X&ei=Crz_Ucy8M8KdtQaS0YAg&ved=0CFAQ6AEwAw#v=onepage&q=mode%20of%20action%20phoxim&f=false .

Svensson, E.P. (2011). Editor: Aquatic Toxicology Research Focus. Nova Science Publishers, Inc., 400 Oser Ave Suite 1600, Hauppauge NY 11788-3619, United States of America. ISBN: 978-1-60456-192-0.

Tang, X. and Li, Y. (1999). Difference in damage of active oxygen *on Phaeodactylum tricornutum* among three organophosphorous pesticides. Acta Science Circumstantiae, 5 (19), 579-581. Published in Svensson E.P. (2011).

Wang Cuihong Xu Jianhong Xing Xiaoyun Fan Wei Ma Xiaoyong Yang Lihong Zhang Shurong. (1999). Comparative study of the toxicity of six organophosphorous pesticides and three heavy metal ions to *Chlorella vulgaris.* Henan Science, 1999-S1. Published in Svensson E.P. (2011).

Wang, L.-M., Bao, P.-Y. et al. (2011). Acute toxicity of phoxim to sea cucumber *Apostichopus japonicus* juveniles. Fisheries Science 30 (1), 50-52. Cited by Klok, C., de Vries, P., Jongbloed, R. and Tamis, J. (2012). Literature review on the sensitivity and exposure of marine and estuarine organisms to pesticides in comparison to corresponding fresh water species. External scientific report. EFSA (European Food Safety Authority) supporting publications 2012: EN-357, 2012.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

WHO (World Health Organisation). Data Sheet on Pesticides No. 31. Phoxim. International Programme on Chemical Safety (IPCS) and the Canadian Centre for Occupational Health and Safety (CCOHS). IPCS INCHEM. (no date given), Available at http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest31_e.htm .

Zhang, Z. Y., Yu, X. Y., Wang, D. L., Yan, H .J. and Liu, X. J. (2010). Acute toxicity to zebrafish of two organophosphates and four pyrethroids and their binary mixtures. Pest Management Science 66, 84–89. Cited by EPA in Appendix A. Multi-Active Ingredients Product Analysis for Bifenthrin.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

ROXITHROMYCIN

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

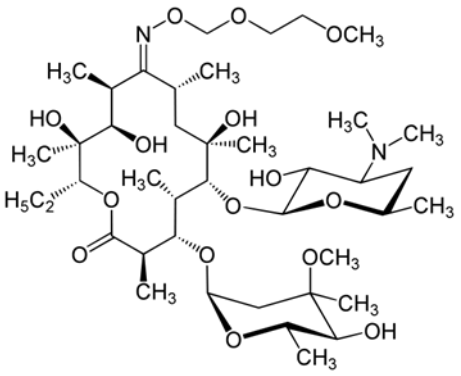
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard (QS) 11
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of uses and quantities 12
5.2 Summary of estimated environmental emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 12
6.1 Environmental distribution 13
6.2 Abiotic and biotic degradation 14
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 15
7.1 Estimated concentrations 15
7.2 Measured concentrations 15
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 16
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 16
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}, preliminary 18
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}, preliminary 18
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 19
8.5 Secondary poisoning 20
8.6 Human health 20
8.7 Mode of action 21
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 21
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 21
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 22

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
AF	Assessment Factor
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
TDI	Tolerable Daily Intake
TG	Trockengewicht
UBA	Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency)
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHO	World Health Organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Roxithromycin**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	(3R,4S,5S,6R,7R,9R,11S,12R,13S,14R)-6-{[(2S,3R,4S,6R)-4-(dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxy}-14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-{[(2R,4R,5S,6S)-5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyloxan-2-yl]oxy}-3,5,7,9,11,13-hexamethyl-10-(2,4,7-trioxa-1-azaoctan-1-ylidene)-1-oxacyclotetradecan-2-one
Chemische Klasse	Makrolidantibiotika
CAS Nummer	80214-83-1
EC Nummer	-
Summenformel	$C_{41}H_{76}N_2O_{15}$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	837,05 (Monohydrate)

Roxithromycin gehört zur Wirkstoffgruppe der Makrolidantibiotika. In seiner Zusammensetzung, chemischen Struktur und seinem Wirkmechanismus ist es dem Erythromycin, Azithromycin und Clarithromycin sehr ähnlich. Roxithromycin hemmt das Bakterienwachstum durch Hemmung der Proteinsynthese als Folge der Bindung an die 50S-Untereinheit der Ribosomen.
In Deutschland wurden im Jahr 2012 nach Angaben in der MIDAS® Pharma Datenbank 4,3 Tonnen Roxithromycin verkauft (MIDAS, 2013). In deutschen Oberflächengewässern wurde für die Periode 2009 - 2011 ein maximaler Mittelwerte von 0,296 µg.L^{-1} berichtet (Ebert and Hein 2013)

Verhalten in der aquatischen Umwelt

Den Haupteintragspfad in die Umwelt für Roxithromycin als Humanarzneimittel stellen die kommunalen Kläranlagen dar. Roxithromycin ist zurzeit in zwei Formen erhältlich, als Monohydrat und als wasserfreies Roxithromycin (Liebenberg et al., 2013). Die berechnete Wasserlöslichkeit von Roxithromycin beträgt 18,9 µg.L^{-1} bei 25 °C (US EPA, 2013). Die Berechnung erfolgte unter Verwendung des berechneten Log K_{ow} Wertes von 2,75. Das Molekül besitzt keine freien Hydroxylgruppen, woraus sich eine geringe Wasserlöslichkeit ergibt. Liebenberg et al. (2013) berichten jedoch von einer deutlich höheren Löslichkeit von Roxithromycin Monohydrat mit 370,0 ± 8,3 mg.L^{-1} in Acetat-Puffer (pH 4,5), als in Phosphat-Puffer (pH 6.8) mit

74,8 ± 5,1 mg.L^{-1} und in destilliertem Wasser mit 1,7 ± 0,6 mg.L^{-1}. Für diese Bestimmungen wurde Roxithromycin Monohydrate in den entsprechenden Pufferlösungen 24 h bei 37 °C inkubiert und nach Filtration (0.45 µm) mittels HPLC-UV (205 nm) analysiert.

Da die Angaben der berechneten und gemessenen Wasserlöslichkeiten stark schwanken, wird empfohlen Wasserlöslichkeitsstudien mit Roxithromycin in seiner kommerziell verwendeten Form zu initiieren.

Gemessene physikalisch-chemische Daten sind für Roxithromycin ebenfalls kaum zu erhalten. Die mittels Estimation Program Interface (EPI) Suite berechneten log K_{oc} Werte von 3,98 (MCI Methode) und 0,858 (K_{ow} Methode) lassen auf ein eher geringes Potential zur Adsorption an Schwebstoffe und Sediment schließen (US EPA, 2013). Eine Verflüchtigung von der Wasseroberfläche ist laut berechneter Henry's Law Konstante nicht zu erwarten.
Roxithromycin ist stabil in Wasser. Es wurde eine Halbwertszeit in Wasser von 180 Tagen berichtet (Choi et al. 2008). Wie die Henry's Law Konstante wurde im Rahmen dieser Bewertung auch der BCF von 30 mittels (EPI) Suite berechnet (US EPA, 2013). Der BCF-Wert der Substanz zeigt, dass die Substanz kein Bioakkumulationspotential besitzt.

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Für Roxithromycin sind nur wenige Daten erhältlich. In der frei verfügbaren Literatur wurden nur drei Artikel gefunden, die das Thema Ökotoxizität von Roxithromycin behandeln (Brian et al., 2004, Yang et al., 2008, Choi et al., 2008). Die beschriebenen Testverfahren wurden nach oder in Anlehnung an OECD bzw. ASTM Richtlinien durchgeführt. Eine Validierung der Testkonzentrationen mit chemischer Analytik wurde nicht durchgeführt.
Anhand der Löslichkeitsangaben von Liebenberg et al. (2013) zeigt sich, dass die untersuchten Testkonzentrationen im Bereich der Wasserlöslichkeit lagen. Choi et al. (2008) verwendeten für die Testung DMSO als Lösungsvermittler, wodurch Konzentrationsbereiche im oberen Bereich der möglichen Löslichkeit von Roxithromycin ermöglicht wurden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die präsentierten Daten als erste Information zur Abschätzung der Wirkung von Roxithromycin verwendet werden können. Allerdings fehlen Daten zu der vermutlich empfindlichsten Organismengruppe, den Cyanobakterien. Aufgrund der fehlenden analytischen Verifizierung der Testkonzentrationen und der Unsicherheiten bezüglich der Wasserlöslichkeit von Roxithromycin ergibt sich ein großer Unsicherheitsfaktor für die Verwendung der Ergebnisse. Diese Unsicherheiten schlagen bei der Ableitung der Qualitätsnormen in hohe Sicherheitsfaktoren und in der Kennzeichnung der Qualitätsnormen als „vorläufig“ nieder.

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt. Diese „kritische Qualitätsnorm“ wurde für Roxithromycin auf Basis einer „worst-case“ Abschätzung, aufgrund der mangelnden Datenlage, durchgeführt.
Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,047 µg.L^{-1}) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen. Die Gültigkeit dieser Qualitätsnorm muss durch Untersuchungen zur akuten und chronischen Wirkung von Roxithromycin auf Cyanobakterien validiert werden.
Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN Ableitung	Bewertungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	Daten für eine Bewertung unzureichend	-	-
$MAC_{saltwater, eco}$		-	-
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h EC_{50} : 47 µg.L^{-1}	1000	0,047 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		10 000	0,0047 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{sediment, saltwater}$			
$QS_{biota, sec pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

MAC-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen, vorläufig

Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt

Für drei Arten aus drei Trophiestufen (Fisch, Invertebraten und Grünalgen/Makrophyten) liegen Ergebnisse aus Kurzzeit-Toxizitätstests vor. Für eine worst-case Abschätzung wurden die Algen als empfindlichste Organismengruppe angenommen. Anhand der antimikrobiellen Wirkung von Roxithromycin ist von einer starken Wirkung auf Cyanobakterien auszugehen. Dies wird ebenfalls in einem der Bewertung beiliegenden Sicherheitsdatenblatt für Roxithromycin angemerkt (MSDS, 2008). Effekt-Konzentrationen werden in diesem Sicherheitsdatenblatt jedoch nicht angegeben.

Durch das Fehlen von Effektdaten zu der voraussichtlich empfindlichsten Organismengruppe, den Cyanobakterien, liegt kein vollständiger Basisdatensatz für Roxithromycin vor. Nach dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) kann in diesem Fall keine $MAC\text{-}QS_{freshwater, eco}$ abgeleitet werden.

Für eine verlässliche Ableitung eines Qualitätsstandards für Süßwasser und marine Systeme sind Effektkonzentrationen aus einem Wachstumshemmtest mit Algen bzw. Cyanobakterien mit analytischer Verifizierung der Testkonzentrationen erforderlich.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen, vorläufig

Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt

Langzeitergebnisse waren nur für eine Grünalgen- und eine Makrophytenart verfügbar. Aufgrund des spezifischen Wirktyps (antibakterielle Wirkung) reagieren Cyanobakterien empfindlicher auf Antibiotika als Grünalgen. Aufgrund dessen, dass für die vermutlich sensitivsten Organismen keine Ergebnisse aus Kurz- und Langzeit-Toxizitätstests vorliegen, wird nach dem

Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ein Bewertungsfaktor von 1000 auf die niedrigste EC_{50} aus den Kurzzeittests angewendet. Dieser hohe Faktor begründet sich auch durch die hohe Unsicherheit der Ergebnisse durch analytisch nicht verifizierte Testkonzentrationen und widersprüchliche Angaben zur Wasserlöslichkeit. Basierend auf dem vorhandenen Datensatz ist die 72 h-EC_{50} aus einem Versuch mit der Grünalge *Pseudokirchneriella subcapitata* die niedrigste Effektkonzentration, die für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ genutzt wird.
Mit dem Faktor 1000 ergibt sich eine Qualitätsnorm AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,047 µg.L^{-1} und unter Verwendung des Bewertungsfaktors 10 000 für den Bereich der Meeresumwelt entsprechend ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,0047 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Roxithromycin hat nur ein geringes Potential an Schwebstoffe und/oder Sediment zu adsorbieren und hat nur ein geringes Akkumulationspotential. Der log K_{ow} von 2,75 liegt unterhalb des Schwellenwertes von 3. Die Kriterien zur Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind somit nicht erfüllt. Eine $QS_{sediment}$ wurde nicht abgeleitet.

Ableitung der Biota Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

In Anbetracht des niedrigen Bioakkumulationspotentials wurde keine Bewertung für Biota durchgeführt. Es wurde keine $QS_{biota, sec\ pois}$ abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung eines Biota Standard für den Menschen ist ausschließlich auf den potentiell gefährlichen Eigenschaften der Chemikalie begründet. Roxithromycin besitzt ein geringes Bioakkumulationspotential und keine karzinogenen, mutagenen, reproduktionstoxischen oder toxischen Eigenschaften, durch die die Ableitung eines $QS_{biota, hh, food}$ nach dem TGD für UQN Ableitung (EC, 2011) erforderlich wird.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel-Richtlinie (91/414/EEC) **EC-Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT-Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt vP Kriterien (nach Verordnung (EU) No. 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 180 Tage (vP Schwellenwert > 60 Tage) DT_{50} (Boden) = >120 Tage (P Schwellenwert > 120 Tage) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 30.3 (berechnet) (P Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2).
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Keine Daten verfügbar.

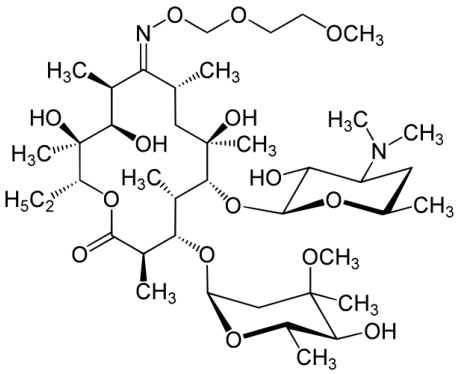
Die für Roxithromycin verfügbaren Daten und deren Qualität sind für eine Ableitung einer verlässlichen Qualitätsnormen nicht ausreichend. Gemessene physikalisch-chemische Parameter und Effektkonzentrationen aus Ökotoxizitätstests (speziell mit Cyanobakterien) mit analytisch verifizierten Testkonzentrationen sind dringend erforderlich.

Existierende UQN-Vorschläge

Trinkwasser-Standards für Roxithromycin gibt es von der Europäischen Union (EU, 1998). Nach der EU-Richtlinie 98/83/EG ergibt sich ein Trinkwassergrenzwert von 0,1 $\mu g.L^{-1}$.

Umweltqualitätsnormen anderer Länder für Roxithromycin liegen zurzeit nicht vor.

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Roxithromycin**
Chemical name (IUPAC)	(3R,4S,5S,6R,7R,9R,11S,12R,13S,14R)-6-{[(2S,3R,4S,6R)-4-(dimethylamino)-3-hydroxy-6-methyloxan-2-yl]oxy}-14-ethyl-7,12,13-trihydroxy-4-{[(2R,4R,5S,6S)-5-hydroxy-4-methoxy-4,6-dimethyloxan-2-yl]oxy}-3,5,7,9,11,13-hexamethyl-10-(2,4,7-trioxa-1-azaoctan-1-ylidene)-1-oxacyclotetradecan-2-one
Chemical class	Macrolide antibiotics
CAS number	80214-83-1
Molecular formula	$C_{41}H_{76}N_2O_{15}$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	837.05 (monohydrate)

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

There is a lack of ecotoxicological data for roxithromycin. Only little information was found in the available literature. The majority of the presented results were extracted from published articles or material safety data sheets. No ecotoxicological data from already performed assessments or peer reviewed reports were available.

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not included
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Not included
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils vP (according to Regulation (EU) No. 253/2011, Annex XIII (EU, 2011)) <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 180 d (threshold > 60 d) DT_{50} (soil) = >120 d (threshold > 120 d) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 30.3 (calculated) (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1A or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2).
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	No data available.

Existing EQS for roxithromycin

Existing EQSs for roxithromycin were not found in the literature.

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

Data on roxithromycin are very limited. Only two articles addressing the ecotoxicity of roxithromycin have been found in the open literature. The majority of the presented results were extracted from published articles or material safety data sheets. No assessments or peer reviewed reports were available.

The available data is considered to be insufficient for quality standards derivation.

An assessment of secondary poising was not performed as bioaccumulation of roxithromycin in the food web is not to be expected (log K_{ow} < 3). Roxithromycin is an antibiotic for mainly human use, an assessment regarding human health is not applicable in this case.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.047** **0.0047**	**Critical QS is QS$_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**No QS derived**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	**Unit**	**Value**	**Comments**
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.047	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.0047	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	Not required	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	Not required	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

“Roxithromycin is a semi-synthetic macrolide antibiotic. It is very similar in composition, chemical structure and mechanism of action to erythromycin, azithromycin, or clarithromycin. Roxithromycin prevents bacteria from growing, by interfering with their protein synthesis. Roxithromycin binds to the subunit 50S of the bacterial ribosome, and thus inhibits the translocation of peptides. Roxithromycin has similar antimicrobial spectrum as erythromycin, but is more effective against certain gram-negative bacteria, particularly *Legionella pneumophila*. It can treat respiratory tract, urinary and soft tissue infections”, (Drugbank, 2014).

UBA constantly compiles data on surface water monitoring generated by the Federal States in a water quality database for freshwater. These data are supplied by the Working Group of the Federal States on Water Issues (LAWA). The maximum mean concentration of roxithromycin in the period 2009 – 2011 was 0.296 µg.L^{-1} (Ebert and Hein, 2013). According to the MIDAS® Pharma database, 4.3 tonnes of roxithromycin were sold in Germany throughout the year 2012 (MIDAS, 2013).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Roxithromycin is currently available in two forms, namely anhydrous and monohydrate forms (Liebenberg et al., 2013). The calculation programme EPI Suite (US EPA, 2013) estimated the water solubility of pure roxithromycin to be 18.9 µg.L^{-1}, using the calculated log K_{ow} of 2.75. A low water solubility is expected from the molecular structure of roxithromycin, because it has no free hydroxyl groups. However, Liebenberg et al. (2013) investigated the solubility of roxithromycin monohydrate in different buffers and distilled water and established that the solubility of roxithromycin monohydrate raw material is 370.0 ± 8.3 mg.L^{-1} in acetate buffer (pH 4.5), 74.8 ± 5.1 mg.L^{-1} in phosphate buffer (pH 6.8) and 1.7 ± 0.6 mg.L^{-1} in distilled water at 37 °C. Roxithromycin monohydrate was incubated in the respective buffers for 24 hours and after filtration (0.45 µm) the filtrates were analysed by HPLC-UV (205 nm).

Due to the great differences between calculated and measured solubility data, probably related to the different forms of roxithromycin, it is recommended to initiate a reliable water solubility study with roxithromycin in its commercial form.

Measured physico-chemical data for roxithromycin are not available. If released into water, it may adsorb to suspended solids and sediment based upon the calculated log K_{oc} values of 3.98 (MCI method) and 0.858 (K_{ow} method) using the EPI Suite programme (US EPA, 2013). Based upon the estimated Henry's Law constant of 5.03 x 10^{-26} Pa.m^3.mol^{-1} volatilisation of roxithromycin from water surfaces is not likely to be an important fate process. The substance is very persistent in water, based on the half-life (DT_{50}) of 180 days reported by Choi et al. (2008). Henry's Law constant, organic carbon–water partition coefficient (K_{OC}) and BCF were calculated in this assessment using the Estimation Programs Interface (EPI) Suite (US EPA, 2013) to get a hint about the distribution of roxithromycin in the environment.

Released to soil, roxithromycin is likely to be mobile based upon the low estimated log K_{oc} value of 0.858 (K_{oc} 7.2 L.kg^{-1}). Volatilisation from moist soil surfaces is expected to be negligible.

"Only a slight decrease of the concentration was detectable even after 120 days. It was not possible to calculate a half-life. If soil is fertilised with sewage sludge which may contain this antibiotic, the soil will be contaminated with roxithromycin and the compound may persist in the environment" (Schlüsener, 2005).
No measured BCF was available. An estimated BCF using the (EPI) Suite program suggests a very low potential for bioconcentration of roxithromycin in aquatic organisms (BCF of 30).

Metabolites

"A total of 15 metabolites were found in bile, urine, and plasma by HPLC with ion trap mass spectrometric and electrochemical detection. These metabolites were identified as descladinose derivative of RXM (M1), erythromycin-oxime (M2), N-, O-, and N,O-di-demethylated derivatives of roxithromycin (M3, M4, and M6), and N-mono- and N-di-demethylated derivatives of erythromycin-oxime (M5 and M7), as well as the (Z)-isomers (M8-M15) of roxithromycin and metabolites M1 to M7, respectively. Structures of six major metabolites (M1-M4, M8, and M10) were established by chromatographic and mass spectrometric determination and comparison with synthesized standards" (Zhong et al., 2000).

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (µg.L^{-1})	18.9 at 25°C (estimated from Log K_{ow} 2.75)	Meylan, 1996
	18.7 at 25°C (estimated from log K_{ow} 2.75)	US EPA, 2013
	Roxithromycin monohydrate, 37 C acetate buffer, pH 4.5: 370 000 phosphate buffer, pH 6.8: 74 800 distilled water: 1 700	Liebenberg et al., 2013
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	No data	
Henry's Law constant (Pa.m3.mol-1)	5.03 x 10^{-26} (calculated using HenryWin v3.20)	US EPA, 2013
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	K_{oc} = 7.21 (calculated from Log K_{ow}, using KOCWIN v2.00) K_{oc} = 9632 (calculated, MCI method, using KOCWIN v2.00)	US EPA, 2013

Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	No data	
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	2.75 (estimated using KOWWIN v1.68)	US EPA, 2013 Choi et al., 2008
	1.7	Drugbank, 2014
BCF (measured)	No data	
BCF (calculated)	30.0 (calculated using BCFBAF v.3.01)	US EPA, 2013

6.2 Abiotic and biotic degradation

		Master reference
Hydrolysis	No data	
Photolysis	No data	
Biodegradation	DT_{50} (water) = 180 d DT_{50} (water/sediment, field) = no data DT_{50} (soil) = >120 d	Choi et al., 2008 Schlüsener, 2005

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater	Germany, maximum mean concentration (period 2009–2011) 0.296 µg.L^{-1}	Ebert and Hein, 2013
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the open literature and datasets. There is only little information regarding the ecotoxicity of roxithromycin in the available literature. The majority of the presented results were extracted from published articles or material safety data sheets. No assessment reports or peer reviewed reports were available.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and green algae/macrophytes).
According to the publications the tests reported by Brain et al. (2004), Yang et al. (2008) and Choi et al. (2008) were performed according to international guidelines (OECD or ASTM). However, in none of the studies the test concentrations were analytically verified.
Based on the solubility values for roxithromycin monohydrate (Liebenberg et al., 2013) the tested concentration ranges were within the range of solubility of roxithromycin.
Yang et al. (2008) used a stock solution of 100 mg roxithromycin in 1 L medium and did not report problems regarding solubility or turbidity. Choi et al. (2008) used DMSO (dimethyl sulfoxide) as carrier for roxithromycin allowing test concentrations at the upper limit of the reported possible solubilities.

In conclusion, the studies can be used as first information on the ecotoxicity of roxithromycin. Due to the missing analytical verification of the exposure concentrations and the contradictory information on the water solubility of roxithromycin the test results should be used with caution.

These circumstances indicate the existence of a material uncertainty regarding the derivation of environmental quality standards. This fact is taken into account by applying a high assessment factor and indicating the proposed quality standard as “preliminary” and worst-case assessment.

For a preliminary worst case assessment, the algae are considered to be the most sensitive organism group. As expected for an antimicrobial agent, significant antimicrobial activity towards bacteria and cyanobacteria was reported in the material safety data sheet (MSDS, 2008), however no effect concentrations were reported and were available in the available literature.

Long-term results were available only for green algae and macrophytes. However, no data for cyanobacteria are available, which are expected to be the most sensitive organism group towards antimicrobial active substances.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h E_yC_{50} : 47	Yang et al., 2008
		Lemna gibba / 7 d / frond number, wet weight EC_{50} : > 1000	Brain et al. 2004
	Marine	No data	
Invertebrates (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : 74 300 (52 100–96 500)	Choi et al., 2008
		Daphnia magna / 96 h EC_{50} : 7100 (5600–9100)	
		Moina macrocopa / 48 h EC_{50} : 75 600 (60 900–90 300)	
		Moina macrocopa / 96 h EC_{50} : 39 300 (28 700–49 300)	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Oryzias latipes* / 96 h LC_{50}: 288 300 (215 400–321 300)	Choi et al., 2008
		Lepomis macrochirus / 96 h LC_{50}: >100	MSDS, 2008
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50}: >100	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		No data	

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1}) nominal	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h NOEC : 10 LOEC : 40	Yang et al., 2008
		Lemna gibba / 7 d / frond number, wet weight NOEC : ≥ 1000	Brain et al. 2004
	Marine	No data	
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups (µg.L^{-1})	**Marine**	No data	

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$, preliminary

Freshwater and marine environment

Short-term toxicity results were available from freshwater species across three trophic levels (fish, invertebrates and green algae/macrophyte). However, data on cyanobacteria, considered to be the most sensitive organisms group are missing. According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) the base set on short-term data is insufficient for an assessment and therefore no MAC-QS$_{water}$ was derived.

For a reliable assessment test results obtained in algae and cyanobacteria growth inhibition test with analytical verification of the test concentrations are required.

8.3 Derivation of the AA-QS$_{WATER}$, preliminary

Freshwater and marine environment

Long-term results were available only for a green algal and a macrophyte species. However, no data for cyanobacteria are available, which are expected to be the most sensitive organism group towards antimicrobial active substances.

Since the only available long-term result is from a species which does not have the lowest $L(E)C_{50}$ from the short-term tests, applying an assessment factor of 100 is not regarded as protective of other more sensitive species. Thus the hazard assessment is based on the short-term data and an assessment factor of 1000 applied, according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) and due to the high uncertainty regarding the test quality.

.

An annual average quality standard AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.047 µg.L^{-1} was obtained. The application of an assessment factor of 10 000 on the short-term result resulted in an AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.0047 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

Depending on the calculated log K_{ow} values reported for roxithromycin, the criteria triggering an assessment for effects on sediment were not met. The calculated low K_{ow} value was 2.75 L.kg^{-1}, which is below the trigger value of 3. A derivation of a $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms was not necessary.

Generally, the available ecotoxicological data is insufficient for a reliable derivation of quality standards. Especially effects data on cyanobacteria are needed for a reliable assessment of the effects of roxithromycin on aquatic organisms.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	Data insufficient for an assessment	-	-
MAC-$QS_{saltwater, eco}$		-	-
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h nominal concentration	1000	0.047 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$	EC_{50} : 47 µg.L^{-1}	10 000	0.0047 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	-
AA-$QS_{sediment, saltwater}$			

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / oral / mortality LC_{50} : 830 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	MSDS, 2008
	Mouse / oral / mortality LC_{50} : 665 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	
Avian oral toxicity	No data	-

The criteria, the potential to bioaccumulate, triggering an assessment of secondary poisoning according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) is not met and the assessment regarding secondary poisoning is not required.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
Biota	Not required	-	-

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	No assessment required	-
CMR	No assessment required	-

No teratogenic and/or mutagenic effects were demonstrated in experimental animals (MSDS, 2008). Though Roxithromycin is a widely used drug, which is active against a wide spectrum of pathogens, an assessment for human health via consumption of fishery products was not performed within this project, due to the low potential for bioaccumulation. A $QS_{biota,\ hh\ food}$ derivation has not been carried out.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota,\ hh,\ food}$
Human health	No assessment required	-	-

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	0.1 µg.L^{-1} Generic drinking water standard	EU, 1998
ADI	Not applicable	-

8.7 Mode of action

“Roxithromycin is a semi-synthetic macrolide antibiotic. It is very similar in composition, chemical structure and mechanism of action to erythromycin, azithromycin, or clarithromycin. Roxithromycin prevents bacteria from growing by interfering with their protein synthesis. Roxithromycin binds to the subunit 50S of the bacterial ribosome, and thus inhibits the translocation of peptides. It has an antimicrobial spectrum similar to that of erythromycin, but is more effective against certain gram-negative bacteria, particularly *Legionella pneumophila*.” (Drugbank, 2014).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

There is a lack of data on fate and effects of roxithromycin. Data on cyanobacteria, the most sensitive organism group towards the exposure of antimicrobial active substances, are missing. No data on marine organisms were located in the available sources. Moreover, long-term data were available neither for cyanobacteria nor for invertebrates or fish. The available data are insufficient for a reliable assessment.

For a reliable assessment data obtained in ecotoxicity studies with analytical verification of the test concentrations are required, especially of cyanobacteria.

Furthermore, due to the great differences between calculated and measured solubility data, probably also related to the different forms of roxithromycin (monohydrate or anhydrous form), it is recommended to initiate a reliable water solubility study with roxithromycin in its commercial form.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Brain, R.A., Johnson, D.J., Richards, S.M., Sanderson, H., Sibley, P.K. and Solomon, K.R. (2004). Effects of 25 pharmaceutical compounds to Lemna gibba using a seven-day static-renewal test. Environmental Toxicology and Chemistry 23, (2), 371-382.

Choi, K., Kim, Y., Jung, J., Kim, M.-H., Kim, C.-S., Kim, N.-H. and Park, J. (2008). Occurrences and ecological risks of roxithromycin, trimethoprim, and chloramphenicol in the Han River, Korea. Environmental Toxicology and Chemistry 27 (3), 711–719.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Drugbank (2014). Roxithromycin. Accession Number DB00778 (APRD01305). Available at http://www.drugbank.ca/drugs/DB00778. Last access: 06.04.2014.

Ebert, I. and Hein, A. (2013) Pharmaceuticals in the Environment – A first Compilation of German Monitoring Data, Umweltbundesamt, IV 2.2.

EC (2003). European Commission. Review report for the active substance flufenacet. Flufenacet 7469/VI/98-Final. Finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 4 July 2003 in view of the inclusion of flufenacet in Annex I of Directive 91/414/EEC.

EC (2008). European Commission. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006.

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Liebenberger, W.and Aucamp, M. (2013). Amorphous Roxithromycin composition. Patent application title. United States Patent Application Publication, Pub. No. US 2013/0102550 A1. Pub. Date: Apr. 25, 2013.

MIDAS (2013). MIDAS® Pharma GmbH, Rheinstrasse 49, 55218 Ingelheim, Germany. Services. Interne Mitteilung des Umweltbundesamtes.

Meylan, w.M. et al. (1996). SRC PhysProp. Estimation. Cited in Drugbank (2014).

MSDS (2008). Roxithromycin sc-205845. Santa Cruz Biotechnology, Inc. Canada.

Schlüsener, M. (2005). Fate, pathways and methods for the determination of selected antibiotics and steroid hormones in the environment. Dissertation. University Duisburg/Essen.

US EPA (2013). EPI Suite: Estimation Program Interface Suite™ for Microsoft® Windows. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

Yang, L.-H., Ying, G.-G., Su, H.-C., Stauber, J. L., Adams, M. S. and Binet, M. T. (2008). Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. Environmental Toxicology and Chemistry 27, (5), 1201–1208.

Zhong, D., Li, X., Wang, A., Xu, Y. and Wu, S. (2000). Identification of the metabolites of roxithromycin in humans. Drug Metabolism and Disposition 28 (5) 552-559.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

SULCOTRIONE

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

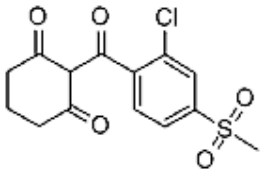
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard (QS) 12
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of uses and quantities 12
5.2 Summary of estimated environmental emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 Environmental distribution 14
6.2 Abiotic and biotic degradations 14
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 15
7.1 Estimated concentrations 15
7.2 Measured concentrations 15
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 16
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 16
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 19
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 19
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 19
8.5 Secondary poisoning 20
8.6 Human health 21
8.7 Mode of action 22
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 22
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 22
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 23

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
	European Chemicals Agency
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EFSA	European Food Safety Authority
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control.
LW_{TW} (BfR)	Trinkwasser-Leitwert des BfR, lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstkonzentration eines PSM-Wirkstoffes im Trinkwasser, abgeleitet aus einem ADI.
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota,\ hh\ food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products.
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators.
$QS_{fw,\ eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment,\ fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment,\ fw,\ EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment,\ sw\ EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment,\ sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw,\ eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006).
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHO	World Health Organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Sulcotrion**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	2-(2-chloro-4-mesylbenzoyl)cyclohexan-1,3-dion
CAS Name	2-[2-chloro-4-(methylsulfonyl)benzoyl]-1,3-cyclohexanedion
Stoffgruppe	Triketon
CAS Nummer	99105-77-8
EC Nummer	-
Summenformel	$C_{14}H_{13}ClO_5S$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	328,77

Sulcotrion ist ein Herbizid mit systemischer Wirkung, das zur chemischen Gruppe der Triketone gehört und gegen zweikeimblättriges Unkraut eingesetzt wird.

Eine ausführliche Risikobewertung für Sulcotrion wurde von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) unter der EU-Direktive 91/414/EEC durchgeführt und in DAR Berichten veröffentlicht (EFSA, 2006a-e, 2008). Die jüngste Risikobewertung wurde vom Ausschuss für Risikobeurteilung (Committee for Risk Assessment, RAC) der ECHA (Europäische Chemikalienagentur) angefertigt und im Bericht “Background document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at Community level of Sulcotrion” (ECHA, 2011) publiziert.
Diese Bewertungen und die zugehörigen Daten wurden bereits einem gründlichen Gutachterverfahren unterzogen und werden als valide betrachtet.

Verhalten in der Umwelt

Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Boden ergaben Halbwertszeiten (DT_{50}) von 25,3 Tagen (geometrisches Mittel) in Laborstudien und 4,3 Tage (geometrisches Mittel) in Freilandversuchen (EFSA, 2006b). Dies weist auf einen schnellen Abbau der Substanz im Boden hin. Der organische Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient K_{oc} liegt zwischen 17 und 58 L.kg^{-1} (EFSA, 2006b) und deutet auf eine hohe Mobilität der Substanz im Boden hin. Bei einer Freisetzung der Substanz in Boden werden ein schneller Abbau und/oder eine Auswaschung erwartet.

Die Wasserlöslichkeit von Sulcotrion ist vom pH abhängig und beträgt 0,13 g.L^{-1} bei einem pH von 3,6 und von > 60 g.L^{-1} bei einem pH von 9 (EFSA, 2006b). Die Substanz erwies sich als hydrolytisch stabil bei pH Werten von 5, 7 und 9. Es wurden Halbwertszeiten im Wasser (DT_{50}) von 9,5 Tagen und im Wasser/Sediment System von 63,9 Tagen berichtet (EFSA, 2006b). Bei einer Freisetzung in Gewässer wird eine geringe Bindung an Sediment und Schwebpartikel erwartet. Die photolytische Halbwertszeit in wässriger Phase wurde zwischen 4 Tagen im Sommer und 210 Tagen im Winter bei pH 7 berichtet (EFSA, 2006b).

Eine Verflüchtigung von Sulcotrion ist wegen des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry's Law Konstante ($5x10^{-6}$ Pa and $1,0x10^{-5}$ $Pa.m^3.mol^{-1}$, entsprechend) nicht zu erwarten. Es wurde eine photolytische Halbwertszeit von 100 Tagen berichtet.

Eine Anreicherung der Substanz in der Nahrungskette wird ebenfalls nicht erwartet. Obwohl keine gemessenen BCF Werte vorliegen, deutet der log P_{ow} < 3 auf ein sehr geringes Anreicherungspotential hin. Außerdem ist aus Studien zur Kinetik in Säugern bekannt, dass Sulcotrion schnell metabolisiert und ausgeschieden werden.

Metabolite
Als Hauptmetabolite im Wasser und Boden wurde 2- chlor- 4-(methylsulfonyl) benzoesäure (CMBA) identifiziert. „Er ist jedoch nicht herbizid wirksam im Sinn der Muttersubstanz und toxikologisch und ökotoxikologisch nicht relevant“ (BVL, 2012).

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt. Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,1 $\mu g.L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN-Ableitung**	**Bewertungs - faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 days E_bC_{50} : 51 E_rC_{50} : 560	10	5,1 $\mu g.L^{-1}$
$MAC_{saltwater, eco}$		50	1,0 $\mu g.L^{-1}$
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 days / biomass NOEC : 1,0	10	0,10 $\mu g.L^{-1}$
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0,01 $\mu g.L^{-1}$
$AA\text{-}QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$AA\text{-}QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$AA\text{-}QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$AA\text{-}QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, sec\ pois}$	-	-	Nicht erforderlich
$QS_{biota, hh\ food}$	0,4 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (ADI)	-	24,3 $\mu g.kg^{-1}_{biota\ ww}$ 10,5 $\mu g.L^{-1}$

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Für mindestens drei Arten aus drei Trophiestufen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Das niedrigste akute Ergebnis, die E_bC_{50} von 51 µg.L^{-1}, wurde für Wasserpflanze (*Lemna gibba*) bestimmt. Dieser Wert wurde für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ eingesetzt. Der Bewertungsfaktor von 10 wurde als angemessen angesehen, da der Datensatz für Kurzzeit-Toxizität vollständig, der spezifische Wirkmechanismus der Substanz bekannt und die empfindlichste Organismengruppe im Datensatz enthalten ist.
Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 5,1 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Für die Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen liegen die Daten für drei Arten aus drei Trophiestufen der Süßwasserstudien und das Ergebnis (IC_{50}) einer Kurzzeitstudie für eine zusätzliche marine taxonomische Gruppe vor. Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ wurde das niedrigste akute Ergebnis, die E_bC_{50} von 51 µg.L^{-1}, für Wasserpflanze (*Lemna gibba*), herangezogen. Dieser Wert wurde mit einem Bewertungsfaktor 50 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ eingesetzt. Es ergibt sich ein Qualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 1,0 µg.L^{-1}.

AA-QS_{water} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Die niedrigste, ermittelte Konzentration einer Langzeitstudie bei der keine Wirkung auf den Testorganismus beobachtet wurde (NOEC), stammt aus einer Studie mit der Wasserpflanze *Lemna gibba* und lag bei 1,0 µg.L^{-1}. Dieser Wert wurde für die AA-QS Ableitung herangezogen. Langzeitergebnisse (NOECs) für drei Spezies aus drei Trophiestufen (Fische, Daphnien und Algen) liegen zur Ableitung vor. Ein Bewertungsfaktor von 10 wurde für die Ableitung des AA-$QS_{freshwater, eco}$ gewählt.
Es ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,10 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Es liegen nur Langzeitdaten für Süßwasserarten vor, die allerdings drei Trophiestufen präsentieren. Ein Bewertungsfaktor von 100 wurde auf den niedrigsten NOEC-Wert von 1,0 µg.L^{-1} für *Lemna gibba* angewandt.
Daraus ergibt sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,01 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Es wurde keine Qualitätsnorm für den Sedimentbereich abgeleitet, da eine Exposition des Sediments aufgrund der vorhandenen Datenlage zu vernachlässigen ist. Der auf organischen Kohlenstoff normierte Adsorptionskoeffizient (K_{oc}) für Sulcotrion liegt zwischen 17 und 58. Der log K_{ow} befindet sich zwischen 0,2 und -2,0 (in Abhängigkeit des pH Wertes) und ist somit niedriger als der Schwellenwert von 3 (EC, 2011). Nach dem TGD für UQN (EC, 2011) sind die Kriterien für eine Bewertung für Sedimentorganismen somit nicht erfüllt.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höhere Trophiestufen

Es liegt kein gemessene BCF Wert vor, allerdings deutet der ermittelte log K_{ow} von < 3 auf ein sehr geringes Potential zur Bioakkumulation in der Nahrungskette hin. Außerdem ist aus den biokinetischen Studien mit Säugetieren bekannt, dass Sulcotrion schnell metabolisiert und ausgeschieden wird. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz der Organismen höherer Trophiestufen sind nicht erfüllt. Ein $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde nicht abgeleitet.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung eines Biota Standard für den Menschen ist ausschließlich auf den potentiell gefährlichen Eigenschaften der Chemikalie begründet. Sulcotrion erfüllt die Kriterien für die Einstufung als „STOT RE Kategorie 2“ für Spezifische Zielorgan-Toxizität (Niere) nach wiederholter Exposition und als reproduktionstoxisch (Repr, Kategorie 2). Somit wurde eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt und eine vorläufige $QS_{biota,\ hh\ food}$ auf Grundlage des verfügbaren ADI-Wertes (0,4 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$), der von der EFSA (2008) abgeleitet wurde, berechnet.
Da weder BMF noch BAF zur Verfügung standen, wurde ein BMF von 1 gemäß dem TGD für UQN (EC, 2011) angenommen (log K_{ow} < 4,5). Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 24,3 $\mu g.kg^{-1}$ wurde auf Basis folgender Annahmen abgeleitet: 70 kg Körpergewicht, 0,115 $kg.d^{-1}$ Verbrauch von Fischereierzeugnissen und gemessener BCF von 2,31. Die $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 24,3 $\mu g.kg^{-1}$ entspricht einer Wasserkonzentration von 10,5 $\mu g.L^{-1}$ (Süß-und Meerwasser).

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Anhang I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 9,5 d (P Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Sediment) = 63,9 (P Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Boden) = 25,3 d (P Schwellenwert > 120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 2,31 (Schwellenwert > 2000) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B) oder mutagen (Kategorie 1 oder 1B) gemäß CLP (2008). Folgende Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: - Substanz ist eingestuft als STOT RE Kategorie 2 für Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholter Exposition und reproduktionstoxisch (Kategorie 2). - Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	F2
Endokrine Wirkung	Keine Daten

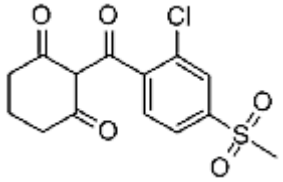
Existierende UQN-Vorschläge

Da weder Standardwerte für das Trinkwasser von der EU noch der WHO verfügbar waren, wurde der bevorzugte Regulierungsstandard von 0,10 µg.L^{-1} gemäß der europäischen Trinkwasserrichtlinie übernommen.

MTR[1]	13 µg.L^{-1}	RIVM, 2014

[1] MTR – OPPERVLAKTEWATER ad hoc MTR (maximaal toelaatba ar risiconiveau = tolerable risk level) For concentration in water compartment (comparable to AA-$QS_{freshwater, eco}$)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Sulcotrione**
Chemical name (IUPAC)	2-(2-chloro-4-mesylbenzoyl)cyclohexane-1,3-dione
CAS name	2-[2-chloro-4-(methylsulfonyl)benzoyl]-1,3-cyclohexanedione
Chemical class	Triketone
CAS number	99105-77-8
EC number	-
Molecular formula	$C_{14}H_{13}ClO_5S$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	328.77

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Detailed evaluation of sulcotrione was performed under EC Directive 91/414/EEC according to it an evaluation report was prepared and published by European Food Safety Authority (EFSA, 2006a-e, 2008) The most recent evaluation was performed by Committee for Risk Assessment (RAC) ECHA and published in "Background document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at Community level of Sulcotrione" (ECHA, 2011).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils T criterion (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)) <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 9.5 d, (P threshold > 40 d) DT_{50} (sediment) = 63.9d (P threshold > 120 d) DT_{50} (soil) = 25.3 d (P threshold > 120 d) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 2.31 (calculated), (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B) or germ cell mutagenic (category 1 or 1B) according to CLP (2008). Substance is classified for specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 2) and as toxic for reproduction (Repr. category 2). T-criterion fulfilled: Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 10 $\mu g.L^{-1}$ for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Herbicide Resistance Classification (HRAC)	F2
Endocrine disrupter	No data

Existing EQS for nicosulfuron

MTR[1]	13 µg.L^{-1}	RIVM, 2014

[1] MTR – OPPERVLAKTEWATER ad hoc MTR (maximaal toelaatba ar risiconiveau = tolerable risk level) For concentration in water compartment (comparable to AA-$QS_{freshwater, eco}$)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ for freshwater is selected as the "critical QS" for the derivation of an Environmental Quality Standard.

Acute and long-term toxicity results are available from three species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Sulcotrione is of low acute toxicity to fish and aquatic invertebrates. The short- and long-term results for aquatic plants reveal the most critical values, thus the macrophytes were considered the most sensitive species. Thus, data for *Lemna gibba* was used for AA-QS and MAC-QS derivation.

No assessment for a $QS_{sediment}$ was performed since the trigger of log K_{ow} or the log K_{oc} ≥ 3 is not fulfilled.

No biota assessment has been performed as no risks are expected from biomagnification.

Sulcotrione is classified as toxic for reproduction (category 2) and shows a specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 2). Thus, an assessment for human health was performed and tentative $QS_{biota, hh\ food}$ was derived based on the available ADI value estimated by EFSA (2008).

Aiming to protect aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of the raw water foreseen for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.10** **0.01**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**5.1** **1.0**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.10	See section 8.3
Pelagic community (marine waters)	[µg.L^{-1}]	0.01	
Benthic community (freshwater)	-	Not required	See section 8.4
Benthic community (marine)	-	Not required	
Predators (secondary poisoning)	-	Not required	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.kg^{-1} $_{biota\ ww}$] [µg.L^{-1}]	24,3 10,5	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.10	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Sulcotrione is a herbicidal active substance belonging to the chemical group of triketones for selective post-emergence use in broad leaved weeds (EFSA, 2008).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of sulcotrione is expected to be into the soil, caused by its main use in plant protection products. The low K_{oc} ranging between 17 and 58 $L.kg^{-1}$ indicates high mobility of sulcotrione in the soil. Biodegradation in soil DT_{50} of 25.3 days (geometric mean from laboratory studies) and 4.3 days (geometric mean) under the field conditions, were reported in EFSA (2006b), indicating short life of the substance in soil compartment. Released to soil, sulcotrione is supposed to be rapidly degraded or removed to aquatic compartment.

Water solubility of sulcotrione depends on pH. Sulcotrione is slightly soluble in unbuffered water systems (0.13 $g.L^{-1}$) with a final pH of 3.6 and well soluble > 60 $g.L^{-1}$ in buffered water system at a pH of 9.0 (EFSA, 2006b). If released into water, the adsorption of sulcotrione to suspended solids and sediment is not expected. No significant hydrolysis will occur as the substance is reviled to be stable at pH 5, 7 and 9. Aqueous photolysis half-live is ranging between 4 days in summer and 210 days in winter at pH of 7 (EFSA, 2006b). No readily biodegradability study is available. Consequently a possible risk to aquatic organisms was identified and was addressed in this assessment.

Volatilisation of sulcotrione is not likely to occur due to the low vapour pressure and Henry's Law constant ($5x10^{-6}$ Pa and $1.0x10^{-5}$ $Pa.m^3.mol^{-1}$, respectively). No rapid degradation via photolysis is expected, since the half-life in the air was determined to be 100 days (EFSA, 2006b).

No significant bioaccumulation of sulcotrione in the food web is expected. Though, no measured BCF is available, the log P_{ow} < 3 indicates no potential for bioaccumulation. Moreover, sulcotrione proved to be rapidly metabolised and excreted based on biokinetics studies in mammals.

Metabolites

The major metabolite in water and soil is 2-chloro-4-(methylsulfonyl)-benzoic acid (CMBA). „The major aquatic and soil metabolite CMBA has a log Pow of -0.2 and a bioconcentration in prey like fish and earthworm is […] unlikely" EFSA (2006e).

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (µg.L^{-1})	0.13 unbuffered, final pH 3.6 1.67 buffered, pH 4.8 > 60 buffered, pH 9, drifting at 20°C	EFSA, 2006b
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	5x10^{-6} at 25°C extrapolated from measurements between 90 and 130°C	EFSA, 2006b
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	1.0x10^{-5}	EFSA, 2006b
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	K_{OC} 17 – 58 L.kg^{-1} K_{OC} (mean) = 36 L.kg^{-1}	EFSA, 2006b
Suspended matter – water partition coefficient ($_{Ksusp-water}$)	-	
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	0.2 pH 4, 20°C -1.7 pH 7, 20°C -2.0 pH 9, 20°C	EFSA, 2006b
BCF	2.31 (calculated, Kowwin v.1.68)	

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	Stable at pH 5, 7 and 9; no DT_{50} determined	EFSA, 2006b
Photolysis	DT_{50} (aqueous) 2 d summer – 110 d winter, pH 4 DT_{50} (aqueous) 4 d summer – 210 d winter, pH 7 DT_{50} (aqueous) 6.6 d summer – 340 d winter, pH 9 DT_{50} (air) = 100 d	EFSA, 2006b
Biodegradation	DT_{50} (water) = 9.5 d DT_{50} (sediment) = no data DT_{50} (whole system) = 63.9 d DT_{50} (soil) = 25.3 d, geom. mean DT_{50} (soil) = 3.6 - 4.3 d, geom. mean (field study)	EFSA, 2006b

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from Draft Assessment Reports (DAR) performed and published by the European Food Safety Authority (EFSA, 2006a-e, 2008). The assessments and the associated data had already undergone thorough peer review and are considered as valid.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short-term and long-term toxicity results are available from three species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). Aquatic plants are considered to be the most sensitive organisms.
The lowest long-term test result (NOEC/EC_{10}) for the most sensitive species *Lemna gibba* is NOEC of 1 µg.L^{-1}. This value was used for the AA-QS derivation.

From the acute data the lowest short-term result for aquatic plants (*Lemna gibba*) are an E_bC_{50} of 51 µg.L^{-1} and E_rC_{50} of 77 µg.L^{-1} estimated in two different tests. Other taxa (Invertebrates and fish) appeared to be less sensitive in acute and long-term tests.

The value E_bC_{50} of 51 µg.L^{-1} for *Lemna gibba* has been used for MAC-QS derivation.

There are no studies on the sediment and no long-term data for saltwater taxonomic groups available.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Anabaena flos aquae* / 72 h E_bC_{50} : 22 000 E_rC_{50} : 54 000	Seyfried, 2002
		Pseudokirchneriella subcapitata / 96 h E_bC_{50} : 1200 E_rC_{50} : 3500	Smyth et al. 1992
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h E_rC_{50} : 5100	ICS, 2013
		Lemna gibba / 7 days / dry weight E_rC_{50} : 77	ICS, 2013
		Lemna gibba / 7 days E_bC_{50} : 51 E_rC_{50} : 560	Bätscher, 2002
	Marine	No data	-

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Invertebrates (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h /static EC_{50} : >848 000	ICS, 2013
	Marine	No data	-
	Sediment		
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Salmo gairdneri* / 96 h / static LC_{50} : 227 000	Tapp et al., 1989a
		Cyprinus carpio / 96 h / static LC_{50} : 240 000	Tapp et al., 1989b
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Bacteria (µg.L^{-1})	**Marine**	*Vibrio fischeri* / 15 min IC_{50} : 194 600 ± 13 800	Bonnet et al., 2008
Other taxonomic groups (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Tetrahymena pyriformis* / 9 h / population growth rate IC_{50} : 4 691 200 ± 702 100	Bonnet et al., 2008

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Anabaena flosaquae* / 72 h / static NOEC: 4600	ICS, 2013
		Selenastrum capricornutum / 96 h / static NOEC : 190 LOEC : 370	Smyth et al. 1992
		Lemna gibba / 7 days / biomass NOEC : 1	ICS, 2013
		Lemna gibba / 7 days / static NOEC : 6.2 (biomass) NOEC : 62 (growth rate)	Bätscher, 2002
	Marine	No data	-
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d / semi-static NOEC : 75 000	Dorgerloh, 2001
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / 28 d /semi-static NOEC : 3200	Sankey et al., 1994
	Marine	No data	-
	Sediment	No data	-
Other taxonomic groups (µg.L^{-1})		No data	-

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

From the acute data the lowest short-term result for aquatic plants (*Lemna gibba*) is an E_bC_{50} of 51 µg.L^{-1}. This data is used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10. This assessment factor was chosen as the mode of toxic action of the substance is known and representative species for most sensitive taxonomic group are included in data set. The quality standard derivation results into MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 5.1 µg.L^{-1}.

Marine environment

There are at least one short-term L(E)C_{50} from each of three trophic levels of the base set (fish, crustaceans and algae) for freshwater organisms and one short-term IC_{50} from an additional specific saltwater taxonomic group available, thus the assessment factor 50 was applied for MAC-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in quality standard of 1.0 µg.L^{-1}.

A study on marine bacteria (*Vibrio fischeri*) is available, as there was pH influence on IC_{50} the half maximal inhibitory concentration in the neutralised medium was considered in this assessment. Showing an IC_{50} of 194.6 ± 13.8 the marine bacteria *Vibrio fischeri* is considered to be less sensitive in comparison to the other species.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

The lowest long-term test result was assessed for aquatic plants (NOEC of 1 µg.L^{-1} for *Lemna gibba)*. Based on available data, aquatic plants are considered to be the most sensitive species. The NOEC value for aquatic plants was used for the AA-QS derivation. The assessment factor of 10 was applied as the long-term results (NOECs) are available for all three species (fish, invertebrates and algae) representing three trophic levels.
This leads to an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.10 µg.L^{-1}.

Marine environment

Since no long-term data on saltwater organisms is available, the assessment factor of 100 was applied to the fresh water long-term NOEC, resulting into an AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.01 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criteria triggering an assessment for effects on sediment are not met. A log K_{ow} between 0.2 and -2.0 (depending on pH) was reported, which is below the threshold value of 3 (EC, 2011). Moreover, there is no evidence of high toxicity to benthic organisms.
According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) no assessment for sediment effects is required.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 days E_bC_{50} : 51 E_rC_{50} : 560	10	5.1 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$		50	1.0 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Lemna gibba* / 7 days / biomass NOEC : 1.0	10	0.10 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0.01 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, freshwater}$	-	-	Not required
AA-$QS_{sediment, saltwater}$	-	-	Not required

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral / mortality LD_{50} : >5 000 000 µg.kg^{-1}	Morgan, 1988
	Rat / dietary / 2 years / mortality and clinical signs NOAEL: 2000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (males), 2200 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (female)	Pavkov and Taylor,1990
	Rat / dietary / 2 years / two-generation reproduction study NOAEL: 600 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	Minor and Morrissey, 1990
Avian oral toxicity	*Colinus virginianus* / Oral / 14 days / mortality and clinical signs LD_{50} : >2 111 000 µg.kg^{-1}_{bw}	Johnson et al., 1987
	Anas platyrhynchos/ Oral / 14 days/ mortality LD_{50} : >1 350 000 µg.kg^{-1}_{bw}	Grimes J., 1990

For the reason of the low bioaccumulation potential of sulcotrione based on the BCF of 2.31 (calculated), the assessment for biota was not performed. No $QS_{biota, sec\ pois}$ was derived.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
Biota	Not required	-	-

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rat / dietary / 2 years / two-generation reproduction study NOAEL: 600 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	Minor and Morrissey, 1990
CMR	Substance is classified for specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 2) and toxic for reproduction (Repr. category 2). No potential for carcinogenicity or genotoxicity was found.	EFSA, 2008 ECHA, 2011

Sulcotrione is classified for specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 2) and toxic for the reproduction (category 2). An assessment with respect to the protection of human health via consumption of fishery products was performed following the Guidance Document No. 27 (EC, 2011).
A tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$ was derived based on the available ADI of 0.4 µg.kg$^{-1}_{bw}$. As neither a BMF nor a BAF was available, the default BMF of 1 value (log K_{ow} < 4.5) was used according to the Guidance (EC, 2011). A $QS_{biota,\ hh\ food}$ of 24.3 µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$ was derived using following defaults values: 70 kg for human body weight and 0.115 kg.d^{-1} for the consumption of fishery products. Based on the BCF of 2.31 a corresponding water concentration of 10.5 µg.L^{-1} was calculated (freshwater and marine waters).

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$**
Human health	0.4 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} (ADI)	-	24.3 µg.kg$^{-1}_{biota\ ww}$ 10.5 µg.L^{-1}

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)	0.1 µg.L^{-1} (preferred regulatory standard)	EU, 1998
	1 µg.L^{-1} (TWL Trinkwasser-Leitwert, drinking water guidance value)	BfR, 2012
ADI	0.4 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1}	EFSA, 2008

8.7 Mode of action

“Sulcotrione is a herbicide of the triketone family. Its mode of action in both plants and animals is inhibition of the 4- hydroxyphenyl pyruvic acid dioxygenase (HPPD) enzyme, a key enzyme in a tyrosine catabolic pathway but also involved in the metabolism of other ketoacids derived for example, from methionine (2-oxo-5-thiahexanoic acid) or leucine (alpha- ketoisocaproate). Administration of an HPPD inhibitor such as sulcotrione results in increased systemic tyrosine concentrations, likely due to a competition of tyrosine and the accumulating substrate of HPPD, 4-hydroxyphenyl pyruvate (4-HPP), for the tyrosine transaminase enzyme (TAT) which can convert 4-HPP to 4-hydroxybenzaldehyde or re-convert it to tyrosine. Alternative (“emergency exit”) but normally inactive tyrosine catabolic pathways involve transformation of 4-HPP to 4-hadroxyphenyl lactic acid (4-HPLA), or of tyrosine itself to either N-acetyl tyrosine or 4-hydroxyphenyl acetic acid (4-HPAA). These metabolites are then excreted in urine.” (EFSA, 2006a).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Bätscher, R. (2002). Toxicity of Sulcotrione to the aquatic higher plant Lemna gibba in a 7-day static growth inhibition test. Bayer CropScience AG, unpublished Report No: 826007. As cited by EFSA (2006e).

BfR (2012). The Federal Institute for Risk Assessment. Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte. Aktualisierte Information Nr. 039/2012.

Bonnet, J. L., F. Bonnemoy, F., Dusser, M. and Bohatier, J. (2008). Toxicity Assessment of the Herbicides Sulcotrione and Mesotrione Toward Two Reference Environmental Microorganisms: Tetrahymena pyriformis and Vibrio fischeri. Arch Environ Contam Toxicol 55: 576–583.

BVL (2012). Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. PSM-Zulassungsbericht (Registration Report) MAC 93200 H, 006952-00/00, Wirkstoff(e): Sulcotrion.

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Dorgerloh, M. (2001). Influence of ICIA0051 (tech.) on the Reproduction rate of Water Fleas in a static renewal laboratory test system. Bayer CropScience AG, unpublished Report No: DOM 21048. As cited by EFSA (2006e).

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2011). European Chemicals Agency. Background document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at Community level of Sulcotrione. ECHA/RAC/CLH-O-0000002100-96-01/A1. EC number: N/A. CAS number: 99105-77-8. Adopted 27 October 2011.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

EFSA (2006a). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state Germany for existing active substance sulcotrione of the third stage (part B) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 1.

EFSA (2006b). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state Germany for existing active substance sulcotrione of the third stage (part B) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.1 – B.5.

EFSA (2006c). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state Germany for existing active substance sulcotrione of the third stage (part B) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.6.

EFSA (2006d). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state Germany for existing active substance sulcotrione of the third stage (part B) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.8

EFSA (2006e). European Food Safety Authority. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member state Germany for existing active substance sulcotrione of the third stage (part B) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.9.

EFSA (2008). European Food Safety Authority. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance sulcotrione. EFSA Scientific Report (2008) 150: 1-86.

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Grimes J., Hoxter, K. and Jaber, M. (1990). ICIA0051: An acute oral toxicity study with the mallard. Bayer CropScience AG, unpublished report No: 123-149. As cited by EFSA (2006e).

ICS (2013). Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS). Database of Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency).Berlin, Germany. Cited in ETOX: Information System Ecotoxicology and Environmental Quality Targets. Last access November 2013 (http://webetox.uba.de/webETOX/index.do).

Johnson, M., Grimes, J. and Jaber, M. (1987). SC-0051: An acute oral toxicity study with the bobwhite. Bayer CropScience AG, unpublished report No: T-13094. As cited by EFSA (2006e).

Minor J.L. and Morrissey R.L. (1990). A two-generation reproduction study in rats with ICIA-0051. REP. NO.: T-13219. ICI Americas Inc, unpublished. As cited by EFSA (2006c).

Morgan, R.L. (1988). Acute toxicity tests – Oral and dermal toxicity, skin and ocular irritation for ICIA-0051 technical. ICI Americas Inc., Richmond Toxicological Laboratory.; unpublished report no. T-13151, date: 1988-08-22. (date of work: March, 24, 1987 – July 5, 1987). As cited by EFSA, 2006c.

Pavkov, K.L and Taylor, D.O.N. (1990). T-12900C: 2-year chronic toxicity study with ICIA-0051 in rats. ICI Americas Inc., Richmond Toxicological Laboratory.; unpublished report no. T-12900C, date: 1990-08-09. (date of work: May 19, 1986 – May 27, 1988). As cited by EFSA, 2006c.

RIVM (2014). Voor de stoffen in deze tabel kunnen ook andere normen beschikbaar zijn, zie de website Risico's van Stoffen (http://www.rivm.nl/rvs/).

Sankey S.A., Kent, S.J., Caunter, J.E. and Stanley, R.D. (1994). ICIA0051: the 28 Day LC50 to Rainbow Trout (Oncorhynchus mykiss). Bayer CropScience AG. Unpublished Report No: BL5290/B. As cited by EFSA (2006e).

Seyfried, B. (2002). Toxicity of Sulcotrione to *Anabaena flos-aquae* (Cyanophyta) in a 72-hour algal growth inhibition test. As cited by EFSA (2006e).

Smyth, D.V., Sankey, S.A., Holland, M.M. and Penwell, A.J. (1992). ICIA0051: toxicity to the Green Alga Selenastrum capricornutum. Bayer CropScience AG. Unpublished Report No: BL4575/B. As cited by EFSA (2006e).

Tapp, J.F., Sankey, S.A., Caunter, J.E. and Comber, M.H.I (1989a). ICIA0051: Determination of acute Toxicity to Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*). Bayer CropScience AG. Unpublished Report No: BL/B/3560; WAT 94-00904. As cited by EFSA (2006e).

Tapp, J.F., Sankey, S.A., Caunter, J.E. and Comber, M.H.I (1989b). ICIA0051: Determination of acute Toxicity to Mirror Carp (*Cyprinus carpio*). Bayer CropScience AG. Unpublished Report No: BL/B/3575; WAT 94-00903. As cited by EFSA (2006e).

PPBD (2013). The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, 2006-2013. Record last updated: Sunday, 26 May 2013. Available at: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

SULFAMETHOXAZOLE

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany
FKZ 3712 28 232

Monika Nendza
Analytisches Laboratorium AL-Luhnstedt
Bahnhofstr. 1
24816 Luhnstedt
Germany

May 2014

Contents

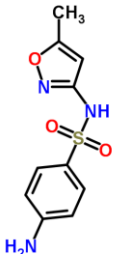
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 8
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 9
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 11
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 11
4.2 Specific Quality Standard (QS) 11
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of uses and quantities 12
5.2 Summary of estimated environmental emissions 12
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 13
6.1 Environmental distribution 13
6.2 Abiotic and biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 16
7.2 Measured concentrations 17
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 18
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 18
8.2 Derivation of the MAC-QS_{water} 23
8.3 Derivation of the AA-QS_{water} 23
8.4 Derivation of the $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 24
8.5 Secondary poisoning 24
8.6 Human health 25
8.7 Mode of action 25
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 25
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 25
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 26

ABBREVIATIONS

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota,\ hh\ food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw,\ eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw,\ eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Sulfamethoxazol**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	4-Amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl) benzensulfonamid
CAS Name	Sulfamethoxazol
Chemische Klasse	Sulfonamid
CAS Nummer	723-46-6
EC Nummer	211-963-3
Summenformel	$C_{10}H_{11}N_3O_3S_1$
SMILES	CC1=CC(=NO1)NS(=O)(=O)C2=CC=C(C=C2)N
Strukturformel	
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	253,28

Sulfamethoxazol ist ein Arzneistoff aus der Gruppe der Sulfonamid-Antibiotika und wird zur systemischen Therapie von Infektionskrankheiten durch gram-positive und gram-negative Erreger verwendet. Sulfamethoxazol wird als Antibiotikum in der Human- und Veterinär Medizin eingesetzt.

Der Arzneistoff Sulfamethoxazol wird in Deutschland häufig in Kombination mit Trimethoprim (Verhältnis 5:1) eingesetzt. 2005 wurden 26,9 Tonnen Sulfamethoxazol verwendet (Kümmerer et al. 2009). 2012 wurden in Deutschland 26,1 Tonnen Sulfamethoxazol verkauft (Ebert and Hein 2013). Anhand technischer Herstellerinformationen schätzten Kümmerer et al. (2009), dass jährlich 6,5 Tonnen Sulfamethoxazol als nicht-metabolisierte Ausgangssubstanz und 20,4 Tonnen in metabolisierter Form ausgeschieden werden. Die jährliche Produktionsmenge in der EU ist 245 Tonnen (Kümmerer 2003).
Ebert and Hein (2013) berichten, dass Sulfamethoxazol ubiquitär in von Abwasser beeinflussten Gewässern gefunden wird. In Oberflächengewässern wurden von der LAWA Konzentrationen von 0,007 $\mu g.L^{-1}$ bis 1,2 $\mu g.L^{-1}$ mit einem maximalen Mittelwert von 0,423 $\mu g.L^{-1}$ zwischen 2009 und 2011 mitgeteilt (Ebert and Hein 2013). Sulfamethoxazolkonzentrationen sind 0,41 $\mu g.L^{-1}$ (Uferfiltration) und 0,47 $\mu g.L^{-1}$ im Grundwasser und 0,023 $\mu g.L^{-1}$ im Trinkwasser (Ebert and Hein 2013).

Bewertungen und regulatorische Informationen

Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht anwendbar
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt in Anhang I Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I
PBT Substanzen	Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Anhang XIII (European Union 2011)) <u>Persistenz</u> Nicht abbaubar (Schwellenwert >120 d) <u>Bioakkumulation</u> BCF <100 (Schwellenwert >2000) <u>Toxizität</u> (nach Verordnung (EC) No 1272/2008 Anhang VI): aquatische NOEC Werte <10 µg.L^{-1}: z.B. Cyanobakterien, *Synechococcus leopolensis* Wachstum 96 h NOEC = 5,9 µg.L^{-1} (Ferrari et al. 2004). Die Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifizierung als Karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), Mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder Reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (European Commission 2008).
Substanz mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nicht untersucht, basierend auf den verfügbaren Informationen
Wassergefährdungsklasse (WGK)	2

Verhalten in der Umwelt

Kommunale Kläranlagen stellen den Haupteintragspfad für Sulfamethoxazol in die Umwelt dar. Sulfamethoxazol ist wasserlöslich (0,6 g.L^{-1}) und wird mäßig an Sediment und Klärschlamm adsorbiert (K_{oc} = 35 – 610 l.kg^{-1}). K_{oc}-Werte für Sulfamethoxazol für Schwebstoffe liegen wesentlich höher (log K_{oc} ~ 3). Sehr starke Sorption wurde an Kolloide beobachtet, die eine Senke für Sulfamethoxazol in der Umwelt darstellen können (Maskaoui and Zhou 2010).

Sulfamethoxazol wird bei üblicher Abwasserbehandlung nicht vollständig abgebaut. Zwei Abbauprodukte des persistenten Sulfamethoxazol unter denitrifizierenden Bedingungen, 4-nitro-N-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzensulfonamid und N-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzensulfonamid, wurden im Experiment und in Umweltproben festgestellt. Allerdings wurde unter anoxischen

Bedingungen auch eine Rücktransformation zum Sulfamethoxazol beobachtet (Nödler et al. 2012).

Im Boden ist für Sulfamethoxazol eine mittlere Mobilität zu erwarten (K_{oc} = 200 – 600 L.kg^{-1}). Experimentelle Informationen zur Abbaubarkeit von Sulfamethoxazol in Boden liegen kaum vor, allerdings weisen Schätzwerte auf eine geringe Bioabbaubarkeit hin und damit auf mögliche Persistenz (Ortiz de Garcia et al. 2013).

Weil Sulfamethoxazol nicht flüchtig ist, ist ein möglicher atmosphärischer Abbau (US EPA 2012a) nicht relevant.

Sulfamethoxazol weist vermutlich ein geringes Bioakkumulationspotential auf. Aus dem niedrigen log K_{ow} (0,89) wird auch nur ein geringer BCF abgeschätzt.

Sulfamethoxazol wird vorwiegend durch Hydroxylierung, Acetylierung und Konjugation mit Glucuronsäure metabolisiert. Im Menschen wird als Hauptmetabolit N-4-Acetylsulfamethoxazol gebildet. Kümmerer et al. (2009) führen fünf Hauptmetabolite auf:

- Sulfamethoxazolhydroxylamin [CAS 114438-33-4]
- 4-Nitrososulfamethoxazol [CAS 131549-85-4]
- N-Acetoxysulfamethoxazol [CAS 169306-48-3]
- N-1-Acetylsulfamethoxazol [CAS 18607-98-2]
- N-4-Acetylsulfamethoxazol [CAS 21312-10-7]

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0,6 µg.L^{-1}) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Die zur Ableitung der Umweltqualitätsnormen herangezogenen Daten werden als valide angesehen. Diese Daten sind in peer-reviewten Quellen publiziert und im Rahmen einer Studie zur Ausarbeitung von Vorschlägen für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen (Oekotoxzentrum 2013) als Klimisch 2 (valide mit (geringen) Einschränkungen (Klimisch et al. 1997)]) beurteilt.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	Cyanobakterien *Synechococcus leopolensis* Wachstum EC_{50} = 26,8 µg.L^{-1} (Ferrari et al. 2004)	10	2,7 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,27 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	Cyanobakterien *Synechococcus leopolensis* Wachstum 96 h NOEC = 5,9 µg.L^{-1} (Ferrari et al. 2004)	10	0,6 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,06 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, freshwater}$	---	---	Nicht erforderlich
AA-$QS_{sediment, saltwater}$	---	---	Nicht erforderlich

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Daten zur akuten Toxizität liegen für mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor. Die empfindlichsten Arten sind Algen und aquatische Pflanzen. Fische, Kleinkrebse und Bakterien sind weniger empfindlich. Das niedrigste akute Ergebnis ist die EC_{50} von 26.8 µg.L^{-1} für Cyanobakterien (*Synechococcus leopolensis* (Ferrari et al. 2004)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 2,7 µg.L^{-1} ergibt.

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Kurzzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,27 µg.L^{-1}.

AA-QS_{WATER} Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Langzeitergebnisse liegen für repräsentative Arten (Fische, wirbellose Tiere und Algen) aus 3 trophischen Ebenen vor. Algen und aquatische Pflanzen erweisen sich gegenüber Sulfamethoxazol als empfindlicher im Vergleich zu Kleinkrebsen und Fischen. Das niedrigste chronische Ergebnis ist die NOEC von 5,9 µg.L^{-1} für Cyanobakterien (*Synechococcus leopolensis* (Ferrari et al. 2004)), das mit einem Bewertungsfaktor von 10 eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,6 µg.L^{-1} ergibt.

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen sind keine Langzeit-Testergebnisse verfügbar, so dass der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ angewendet wird. Daraus ergibt sich ein Qualitätsstandard von 0,06 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung zum Schutz benthischer Organismen sind nicht erfüllt. $QS_{sediment, fw}$ und $QS_{sediment, sw}$ wurden nicht bestimmt.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf Nahrungsnetze oder die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Sulfamethoxazol die entsprechenden Kriterien nicht erfüllt sind. Ein $QS_{biota, sec pois}$ wurde nicht bestimmt.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung des Biota Standards zum Schutz menschliche Gesundheit wird allein durch die intrinsischen toxischen Eigenschaften der Substanz gesteuert. Für Sulfamethoxazol wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt. Die

Substanz ist nicht als giftig bei oraler Aufname klassifiziert und erfüllt damit nicht die Anforderungen des TGD für UQN (EC, 2011) zur Ableitung eines Biota Standards für den Schutz der menschlichen Gesundheit, da keine Sekundärvergiftung für Menschen durch den Verzehr von Fischerei-Produkten zu erwarten ist. Ein $QS_{biota,\ hh\ food}$ wurde nicht bestimmt.

Existierende UQN Vorschläge für Sulfamethoxazol

AA-QS	0,6 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag (Oekotoxzentrum 2013)
MAC-QS	2,7 µg.L^{-1}	Schweiz, Vorschlag (Oekotoxzentrum 2013)
AQL QN-V	0,15 µg.L^{-1}	Deutschland, Vorschlag (Jahnel and et al. 2006)
Zielwert (Trinkwassergewinnung)	0,1 µg.L^{-1}	Niederlande (van der Aa et al. 2011)
Trinkwasser	75 – 455 µg.L^{-1}	Niederlande (van der Aa et al. 2011)
Fischverzehr	120 µg.L^{-1}	Niederlande (van der Aa et al. 2011)

UQN Vorschläge anderer Länder liegen zurzeit nicht vor.

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Sulfamethoxazole**
Chemical name (IUPAC)	4-Amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl) benzenesulfonamide
CAS name	Sulfamethoxazole
Chemical class	Sulfonamide
CAS number	723-46-6
EC number	211-963-3
Molecular formula	$C_{10}H_{11}N_3O_3S_1$
SMILES	CC1=CC(=NO1)NS(=O)(=O)C2=CC=C(C=C2)N
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol-1)	253.28

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included in Annex I Not included
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not designated as PBT substance (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (European Union 2011)) Persistence No degradation (threshold > 120 d) Bioaccumulation BCF <100 $L.kg^{-1}$ (calculated) (threshold < 2000) Toxicity (according to Reg. (EC) No 1272/2008 Annex VI): aquatic NOEC <10 $\mu g.L^{-1}$, e.g. cyanobacteria (*Synechococcus leopolensis*) growth 96 h NOEC = 5.9 $\mu g.L^{-1}$ (Ferrari et al. 2004). Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (European Commission 2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2).
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Not investigated based on available information
Water hazard class (WGK Germany)	2

Existing EQS for sulfamethoxazole

	Value	**Source**
AA-QS	0.6 µg.L^{-1}	Switzerland, proposal (Oekotoxzentrum 2013)
MAC-QS	2.7 µg.L^{-1}	Switzerland, proposal (Oekotoxzentrum 2013)
AQL QN-V	0.15 µg.L^{-1}	Germany, proposal (Jahnel and et al. 2006)
Target value for pharmaceuticals in surface water for abstraction of drinking water	0.1 µg.L^{-1}	The Netherlands (van der Aa et al. 2011)
Drinking water limits	75 – 455 µg.L^{-1}	The Netherlands (van der Aa et al. 2011)
ERL human fish consumption	120 µg.L^{-1}	The Netherlands (van der Aa et al. 2011)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for saltwater [µg.L^{-1}]**	**0.6** **0.06**	**Critical QS is AA-$QS_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for saltwater [µg.L^{-1}]**	**2.7** **0.27**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective [1]	**Unit**	**Value**	**Comments**
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.6	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.06	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	Not relevant	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	Not relevant	
Predators (secondary poisoning)	[µg.l^{-1}]	Not relevant	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not relevant	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	Not relevant	See section 8.6

Long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The cyanobacteria NOEC of 5.9 µg.L^{-1} (Ferrari et al. 2004) was used for the AA-QS derivation applying an assessment factor of 10 resulting in a quality standard of 0.6 µg.L^{-1}. There are no long-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for AA-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.06 µg.L^{-1}.

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The cyanobacteria EC_{50} of 26.8 µg.L^{-1} (Ferrari et al. 2004) was used for the MAC-$QS_{freshwater, eco}$

[1] Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS, "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

derivation applying an assessment factor of 10 to propose a MAC-EQS for freshwater of 2.7 µg.L^{-1}.
There are no short-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for MAC-$QS_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.27 µg.L^{-1}.

Because sulfamethoxazole does not meet the criteria triggering an assessment for effects on sediments, secondary poisoning and human health, the respective assessments were not performed and $QS_{sediment}$, $QS_{biota, sec pois}$ and $QS_{biota, hh food}$ were not derived.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Sulfamethoxazole is a pharmaceutical active ingredient from the group of sulfonamide antibiotics and is used for the systemic treatment of infections caused by gram-positive and gram-negative pathogens. Sulfamethoxazole is often used in combination with trimethoprim (5:1) as an antibiotic. Sulfamethoxazole is used in human and veterinary medicine.

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Sulfamethoxazole has been used in Germany in combination with trimethoprim (5:1) in a total amount of 26.9 tonnes in 2005 (Kümmerer et al. 2009). Sales of sulfamethoxazole in Germany were 26.1 tonnes in 2012 (Ebert and Hein 2013). Based on technical information of the pharmaceutical manufacturers, Kümmerer et al. (2009) estimated 6.5 tonnes per year to be excreted as non-metabolized parent compound and 20.4 tonnes per year in metabolised form. The annual EU production volume is 245 tonnes (Kümmerer 2003).

Ebert and Hein (2013) report that sulfamethoxazole has been found to occur nearly ubiquitous in water bodies which are influenced by waste water. Data on concentrations measured in surface water are supplied by the Working Group of the Federal States on Water Issues (LAWA) with a range of all measuring points from 0.007 µg.L^{-1} to 1.2 µg.L^{-1} and a maximum mean concentration in the period 2009 – 2011 of 0.423 µg.L^{-1} (Ebert and Hein 2013). Maximum sulfamethoxazole concentrations measured in groundwater are 0.41 µg.L^{-1} (bank filtration) and 0.47 µg.L^{-1} (irrigation), and in drinking water 0.023 µg.L^{-1} (Ebert and Hein 2013).

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

The main release of sulfamethoxazole is expected to be into surface water via sewage treatment plants (STP) due to its use as human pharmaceutical. Furthermore, sulfamethoxazole is used as veterinary medicine. Sulfamethoxazole is fairly soluble in water (0.6 $g.L^{-1}$). If released into water, sulfamethoxazole is expected to moderately adsorb to sediment and sludge (K_{oc} = 35 – 610 $l.kg^{-1}$). K_{oc} values for sulfamethoxazole for suspended matter are much higher (log K_{oc} ~ 3). Even more sorption is reported for colloids (log K_{oc} ~ 7 $L.kg^{-1}$). Mass balance calculations further confirmed that aquatic colloids may act as a sink of sulfamethoxazole in the environment. It is, therefore, important that aquatic colloids are considered in environmental fate studies and pharmaceutical risk assessment of sulfamethoxazole (Maskaoui and Zhou 2010).

Sulfamethoxazole cannot be completely eliminated by the typical state-of-the-art wastewater treatment technology and it is frequently detected in the water cycle. Two transformation products (TPs) of the persistent sulfamethoxazole under denitrifying conditions, 4-nitro-N-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzenesulfonamide and N-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzenesulfonamide, were confirmed and quantified in denitrifying water/sediment batch experiments and in environmental samples. However, retransformation to sulfamethoxazole was observed under anoxic conditions in the absence of nitrate as electron acceptor (Nödler et al. 2012).

Released to soil, sulfamethoxazole is expected to have a moderate mobility due to K_{oc} values ranging between 200 – 600 $L.kg^{-1}$. Information on biodegradation of sulfamethoxazole in soil are limited, persistence is likely due to lack of degradation. Estimates indicate a lack of ready biodegradability (Ortiz de Garcia et al. 2013).

Volatilisation of sulfamethoxazole from soil or water is not expected due to the low vapour pressure and Henry's Law constant. Degradation of sulfamethoxazole in the atmosphere is thus irrelevant. Furthermore, atmospheric oxidation may be reduced due to sorption to airborne particulates (US EPA 2012a).

Information on bioaccumulation of sulfamethoxazole is limited, however, an experimental log K_{ow} of 0.89 indicates a low bioaccumulation potential. Due to the low log K_{ow} also estimated BCF values are low (<100).

Metabolites

Sulfamethoxazole is metabolised mainly by hydroxylation, acetylation and conjugation with glucuronic acid. The main metabolite formed in humans is N-4-acetylsulfamethoxazole. Kümmerer et al. (2009) have listed five major metabolites:

- Sulfamethoxazole hydroxylamine [CAS 114438-33-4]
- 4-Nitrososulfamethoxazole [CAS 131549-85-4]
- N-Acetoxysulfamethoxazole [CAS 169306-48-3]
- N-1-Acetylsulfamethoxazole [CAS 18607-98-2]
- N-4-Acetylsulfamethoxazole [CAS 21312-10-7]

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	0.61 $g.L^{-1}$ (experimental, 37 °C)	(US EPA 2012a)
	0.37 $g.L^{-1}$	(Klasmeier et al. 2011)

Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	1.74 x 10^{-5} Pa at 25°C (calculated)	(US EPA 2012a)
	9.2 x 10^{-6} Pa	(Kümmerer 2003)
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	9.69 x 10^{-8} (calculated)	(US EPA 2012a)
Adsorption		
	K_D = 114 – 400 $L.kg^{-1}$, K_D = 256 ± 169 $L.kg^{-1}$	(LANUV NRW 2007)
	Soil K_d = 28.8 ± 3.2 $L.kg^{-1}$	(Barron et al. 2008)
	Sludge K_d = 21.6 ± 1.3 $L.kg^{-1}$	(Barron et al. 2008)
	Accumulation in deep soil layers by electrostatic adsorption in clay-rich Bt horizons (after leaching from soil surface horizons)	(Tamtam et al. 2011)
Organic carbon – water partition coefficient (K_{oc})	Soil K_{oc} = 218 $L.kg_{oc}^{-1}$	(Barron et al. 2009)
	Soil (high organic content) K_{oc} = 607 ± 32 $L.kg_{oc}^{-1}$	(Drillia et al. 2005)
	K_{oc} = 4.44 at pH 7	(Park and Choi 2008)
	Sludge K_{oc} = 35 $L.kg_{oc}^{-1}$	(Barron et al. 2009)
	Digested sludge log K_{oc} = 2.06 – 3.47 $L.kg^{-1}$	(Carballa et al. 2008)
	K_{oc} = 34 – 260 $L.kg^{-1}$ (calculated)	(US EPA 2012a)
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp\text{-}water}$)	SPM/filtrate log K_{oc} = 3.22 ± 3.17 $L.kg^{-1}$ SPM/permeate log K_{oc} = 3.14 ± 2.90 $L.kg^{-1}$ Colloid/permeate log K_{oc} = 7.17 $L.kg^{-1}$	(Maskaoui and Zhou 2010)
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (log K_{ow})	0.89 (experimental)	(US EPA 2012a)
	1.18 (calculated)	(US EPA 2012b)
	0.48 – 0.89	(LANUV NRW 2007)
BCF (measured)	No data	
BCF (calculated)	1.5 – 3.2 $L.kg^{-1}$	(US EPA 2012a)
	11.4 $L.kg^{-1}$	(US EPA 2012b)
	<100 $L.kg^{-1}$	(van der Aa et al. 2011)

Note: There is more significant binding by colloids than by suspended particulate matter (SPM). Mass balance calculations further confirmed that aquatic colloids may act as a sink of sulfamethoxazole in the environment. It is, therefore, important that aquatic colloids should be considered in environmental fate studies and pharmaceutical risk assessment (Maskaoui and Zhou 2010).

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	Cannot be estimated	(US EPA 2012a)
Photolysis	Reduced atmospheric oxidation due to sorption to airborne particulates	(US EPA 2012a)
	Surface water treatment: sulfamethoxazole is removed 40-100% by UV treatment	(van der Aa et al. 2011)
Biodegradation	Not readily biodegradable	(US EPA 2012a)
	Biodegradation: 0 – 22 %, no degradation: persistent	(LANUV NRW 2007)
	No degradation in sewage treatment	(Park and Choi 2008)
	High level of concern regarding persistence (based on estimated biodegradation (US EPA 2009))	(Ortiz de Garcia et al. 2013)

Sulfamethoxazole is removed from the wastewater in an STP in the range from 20% to 70% (Sundstøl Eriksen et al. 2009). The degree of elimination of sulfamethoxazole in STP is 10 – 90 % after conventional treatment and >90 % after ozonation (LANUV NRW 2007).

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater	Surface water: 0.0513 µg.L^{-1}	(van der Aa et al. 2011)
	Surface water (human metabolism and intermediate elimination in STP): 0.32 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	0.38 µg.L^{-1} (based on total consumption), 0.15 µg.L^{-1} (based on total consumption corrected for excreted fraction)	(Besse et al. 2008)
	1.113 µg.L^{-1}	(Kümmerer 2003)
Marine waters (coastal and/or transitional)	No data	
WWTP effluent	EUSES: 8.1 µg.L^{-1}, EMEA: 7.2 µg.L^{-1}	(Kümmerer 2003)
	STP water: 1 µg.L^{-1}, Sewage sludge: 64 µg.kg^{-1}	(Sundstøl Eriksen et al. 2009)
Sediment	EUSES: 1.5 µg. kg^{-1} dm, TOXSWA: 3.8 µg. kg^{-1} dm, EMEA: 1.6 µg. kg^{-1} dm	(Kümmerer 2003)
Biota (freshwater)	No data	
Biota (marine)	No data	
Biota (marine predators)	No data	

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater	Surface water: 0.04-1.0 µg.L^{-1} Dutch surface water: <0.01-0.07 µg.L^{-1}	(KIWA 2000)
	The overall average of the 90th percentile concentration in Dutch sampling points of RIWA over 2010: 0.03 µg.L^{-1}	(van der Aa et al. 2011)
	Surface waters: 0.012 – 0.76 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	Groundwater: 0.02 – 0.41 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	River Main: 0.011 – 0.11 µg.L^{-1}, River Danube: <0.002 – 0.05 µg.L^{-1}	(Klasmeier et al. 2011)
	River Ruhr: 0.024 – 0.131 µg.L^{-1} (max 0.32 µg.L^{-1})	(LANUV NRW 2007)
	River Haihe, China: average 0.114 µg.L^{-1} (median: 0.137 µg.L^{-1}, max: 0.201 µg.L^{-1})	(Gao et al. 2012)
Marine waters (coastal and/or transitional)	San Francisco Bay, Ca, USA: 0.0024 – 0.0667 µg.L^{-1} (median: 0.0063 µg.L^{-1})	(Klosterhaus et al. 2013)
WWTP effluent	STP effluent: 0.4 µg.L^{-1} Dutch STP effluents: 0.01-0.07 µg.L^{-1}	(KIWA 2000)
	Concentrations in STP effluents: average: 0.19 µg.L^{-1}, 90th percentile: 0.28 µg.L^{-1}, maximum: 0.35 µg.L^{-1}	(van der Aa et al. 2011)
	Concentrations in Bavarian STP effluents: 0.05 – 1.7 µg.L^{-1}	(Klasmeier et al. 2011)
	STP influent: 0.02 – 9 µg.L^{-1}, STP effluent: 0.06 – 2.5 µg.L^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	STP effluent: 0.21 – 1.1 µg.L^{-1}	(Kümmerer 2003)
Sediment	Sewage sludge: 68 ±20 µg.kg^{-1}	(LANUV NRW 2007)
	Sediment, San Francisco Bay, Ca, USA: max: 0.0007 µg.kg$^{-1}_{dw}$	(Klosterhaus et al. 2013)
Biota	Mussels (ribbed horsemussel *Geukensia demissa*), San Francisco Bay, Ca, USA: < reporting limit	(Klosterhaus et al. 2013)
Biota (marine predators)	No data	

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data were extracted from the open literature. The data had already undergone thorough peer review and are considered valid for the derivation of EQS. The critical data have been quality-assessed as Klimisch 2 (valid with (some) restrictions (Klimisch et al. 1997) within a study aiming to derive proposals for acute and chronic quality standards for selected swiss-relevant substances (Oekotoxzentrum 2013).

Sulfamethoxazole metabolites (sulfamethoxazole hydroxylamine [CAS 114438-33-4], 4-nitrososulfamethoxazole [CAS 131549-85-4], N-acetoxysulfamethoxazole [CAS 169306-48-3], N-1-acetylsulfamethoxazole [CAS 18607-98-2], N-4-acetylsulfamethoxazole [CAS 21312-10-7]) were included in the literature search for aquatic ecotoxicity data to assess their ecotoxicological relevance. Data on aquatic effects of sulfamethoxazole metabolites were not available. Mammalian toxicity in the same order as the parent compound has been indicated for N-4-acetylsulfamethoxazole (Kümmerer et al. 2009). Fenner et al. (2011) have extrapolated a similar relative risk for effects on aquatic organisms of N-4-acetylsulfamethoxazole as the parent compound, though with major uncertainties.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute and long-term toxicity results are available from species across three trophic levels (fish, invertebrates, algae/aquatic plants/cyanobacteria). Short-term data are additionally available for bacteria.

Algae and aquatic plants are more sensitive organisms in acute tests with sulfamethoxazole compared to fish, crustaceans and bacteria. From the acute data the lowest short-term result is the EyC_{50} of 26.8 $\mu g.L^{-1}$ for the cyanobacterium *Synechococcus leopolensis* (Ferrari et al. 2004). Similar sensitivities are observed for algae (*Pseudokirchneriella subcapitata* EC 50 = 146 $\mu g.L^{-1}$ (Ferrari et al. 2004)) and aquatic plant (*Lemna gibba* EC 50 = 81 $\mu g.L^{-1}$ (Brain et al. 2004)).
The value of 26.8 $\mu g.L^{-1}$ for the cyanobacterium *Synechococcus leopolensis* has been used for $MAC\text{-}QS_{freshwater}$ derivation.

The most sensitive long-term endpoint is inhibition of growth (yield) of cyanobacteria (*Synechococcus leopolensis* NOEC = 5.9 $\mu g.L^{-1}$ (Ferrari et al. 2004)). Aquatic plants (*Lemna gibba* EC 10 = 11 $\mu g.L^{-1}$ (frond number), EC 10 = 17 $\mu g.L^{-1}$ (wet weight) (Brain et al. 2004)) are similarly sensitive. Other algae and crustaceans are less sensitive (*Ceriodaphnia dubia* NOEC = 250 $\mu g.L^{-1}$ (Ferrari et al. 2004)). Fish (*Danio rerio*) are clearly least sensitive with NOEC >80 000 $\mu g.L^{-1}$ (Ferrari et al. 2004).
The lowest long-term test result, the cyanobacteria (*Synechococcus leopolensis*) NOEC of 5.9 $\mu g.L^{-1}$, was used for the AA-QS derivation.

There are no studies with marine species available.

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants & cyanobacteria	**Freshwater**	Cyanobacteria, *Synechococcus leopolensis* growth yield 96 h EyC 50 = 26.8 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
		Cyanobacteria, *Anabaena flos-aquae* growth rate 72 h ErC 50 = 73900 µg.L^{-1}	(Maletzki et al. 2014)
		Cyanobacteria, *Anabaena flos-aquae* growth yield 72 h ErC 50 = 21610 µg.L^{-1}	(Maletzki et al. 2014)
		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* growth biomass 72 h EbC 50 = 1530 µg.L^{-1}	(Eguchi et al. 2004)
		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* growth yield 72 h EyC 50 = 520 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* growth yield 72 h EyC 50 = 1900 µg.L^{-1}	(Yang et al. 2008)
		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* growth yield 96 h EyC 50 = 146 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth biomass 72 h EbC 50 = 3160 µg.L^{-1}	(Liebig 2005)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth biomass 96 h EbC 50 = 3210 µg.L^{-1}	(Liebig 2005)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth rate 72 h ErC 50 = 6600 µg.L^{-1}	(Liebig 2005)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth rate 96 h ErC 50 = 4960 µg.L^{-1}	(Liebig 2005)
		Diatom, *Cyclotella meneghiniana* growth yield 96 h EyC 50 = 2400 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
		Aquatic plant, *Lemna gibba* wet weight 7 d EC 50 = 81 µg.L^{-1}	(Brain et al. 2004)
		Aquatic plant, *Lemna gibba* frond number 7 d EC 50 = 249 µg.L^{-1}	(Brain et al. 2004)
	Marine	No data	

ACUTE EFFECTS			Master reference
Invertebrates	**Freshwater**	Rotifer, *Brachionus calyciflorus* mortality 24 h LC 50 = 26270 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Rotifer, *Brachionus calyciflorus* mortality 48 h EC 50 = 9630 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Daphnia magna* mortality 48 h LC 50 > 100000 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 24 h EC 50 = 25200 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 48 h EC 50 = 189200 µg.L^{-1}	(Kim and Carlson 2007)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 96 h EC 50 = 177300 µg.L^{-1}	(Kim and Carlson 2007)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 24 h EC 50 > 200000 µg.L^{-1}	(Park and Choi 2008)
		Crustacean, *Daphnia magna* immobilisation 48 h EC 50 = 123100 µg.L^{-1}	(Park and Choi 2008)
		Crustacean, *Moina macropoda* immobilisation 24 h EC 50 = 84900 µg.L^{-1}	(Park and Choi 2008)
		Crustacean, *Moina macropoda* immobilisation 48 h EC 50 = 70400 µg.L^{-1}	(Park and Choi 2008)
		Crustacean, *Thamnocephalus platyrus* immobilisation 24 h EC 50 = 35360 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* immobilisation 48 h EC 50 = 15510 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* mortality 48 h LC 50 > 100000 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	

ACUTE EFFECTS			Master reference
Fish	**Freshwater**	*Danio rerio* mortality 96 h LC 50 >100000 µg.L^{-1}	(Liebig 2005)
		Danio rerio embryo heart rate 48 h LC 50 >100000 µg.L^{-1}	(Liebig 2005)
		Danio rerio mortality 96 h LC 50 >1000000 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Oryzias latipes mortality 48 h LC 50 >750000 µg.L^{-1}	(Kim et al. 2007)
		Oryzias latipes mortality 96 h LC 50 = 562500 µg.L^{-1}	(Kim et al. 2007)
		Pimephales promelas mortality 96 h LC 50 = 890000 µg.L^{-1}	(Sanderson et al. 2003)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		Bacteria, *Vibrio fischeri* 30 Min. EC 50 = 23300 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Bacteria, *Vibrio fischeri* 30 Min. EC 50 > 84000 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
		Bacteria, *Vibrio fischeri* 5 Min. EC 50 = 74200 µg.L^{-1}	(Kim et al. 2007)
		Bacteria, *Vibrio fischeri* 15 Min. EC 50 = 78100 µg.L^{-1}	(Kim et al. 2007)

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants & cyanobacteria	**Freshwater**	Cyanobacteria, *Synechococcus leopolensis* growth yield 96 h NOEC = 5.9 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
		Cyanobacteria, *Anabaena flos-aquae* growth rate 72 h NOEC = 100 µg.L^{-1}	(Maletzki et al. 2014)
		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* growth yield 96 h NOEC = 90 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
		Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* growth 72 h NOEC < 500 µg.L^{-1}	(Yang et al. 2008)
		Algae, *Pseudokirchneriella*	(Eguchi et al. 2004)

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
		subcapitata growth biomass 72 h NOEC = 614 µg.L^{-1}	
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth 96 h NOEC < 2500 µg.L^{-1}	(Liebig 2005)
		Algae, *Desmodesmus subspicatus* growth 96 h LOEC = 2500 µg.L^{-1}	(Liebig 2005)
		Diatom, *Cyclotella meneghiniana* growth yield 96 h NOEC = 1250 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
		Aquatic plant, *Lemna gibba* wet weight 7 d EC 10 = 17 µg.L^{-1}	(Brain et al. 2004)
		Aquatic plant, *Lemna gibba* frond number 7 d EC 10 = 11 µg.L^{-1}	(Brain et al. 2004)
	Marine	No data	
Invertebrates	**Freshwater**	Rotifer, *Brachionus calyciflorus* reproduction 48 h NOEC = 25000 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
		Cnidarian, *Hydra attenuata* morphological changes NOEC = 5000 µg.L^{-1}	(Quinn et al. 2008)
		Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* population growth 7 d EC 50 = 210 µg.L^{-1}	(Isidori et al. 2005)
		Crustacean, *Ceriodaphnia dubia* population growth 7 d NOEC = 250 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish	**Freshwater**	*Danio rerio* blood circulation 48 h NOEC = 400000 µg.L^{-1}	(Kehrer 2008)
		Danio rerio mortality 10 d NOEC >8000 µg.L^{-1}	(Ferrari et al. 2004)
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		No data	

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{water}$

Freshwater environment

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The acute effect concentrations for the most sensitive species, algae and aquatic plants are about one order of magnitude lower compared to the data from other trophic levels.
From the acute data the lowest short-term result is the EC_{50} of 26.8 µg.L^{-1} for the cyanobacterium *Synechococcus leopolensis* (Ferrari et al. 2004), closely followed by the data for the algae (*Pseudokirchneriella subcapitata* EC 50 = 146 µg.L^{-1} (Ferrari et al. 2004)) and aquatic plant (*Lemna gibba* EC 50 = 81 µg.L^{-1} (Brain et al. 2004)). The cyanobacteria EC_{50} was used for the MAC-QS $_{freshwater, eco}$ derivation applying an assessment factor of 10. An AF of 10 could be used, as the mode of action is known, and the most sensitive taxonomic group is included in the data set.
The assessment results in a MAC-QS$_{freshwater, eco}$ value of 2.7 µg.L^{-1}.

Marine environment

There are no short-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for MAC-QS$_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.27 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS$_{water}$

Freshwater environment

Long-term results from at least three species representing three trophic levels are available. Algae and aquatic plants are more sensitive towards long-term exposure with sulfamethoxazole than crustaceans and fish. For fish only subchronic fish tests are available. However, cyanobacteria are known to be very sensitive to antibiotics therefore an AF of 10 can be used. The lowest long-term test result, the cyanobacteria (*Synechococcus leopolensis*) NOEC of 5.9 µg.L^{-1} (Ferrari et al. 2004) was used for the AA-QS derivation applying an assessment factor of 10.
The assessment results in an AA-QS$_{freshwater, eco}$ value of 0.6 µg.L^{-1}.

Marine environment

There are no long-term studies on marine species available, thus the assessment factor 100 was applied for AA-QS$_{saltwater, eco}$ resulting in a quality standard of 0.06 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of the $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

Freshwater and marine environment

The criteria triggering an assessment for sediment effects are not met. The organic carbon adsorption coefficients vary (K_{oc} = 2 – 600, average <200) but do not exceed the trigger value of 1000 L.kg^{-1}. As well, the log K_{ow} (0.89) is clearly below the trigger value of 3.
An assessment for sediments was not performed. $QS_{sediment}$ was not derived.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	Cyanobacteria, *Synechococcus leopolensis* growth, yield 96 h E_yC_{50} : 26.8 µg.L^{-1}	10	2.7 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0.27 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	Cyanobacteria, *Synechococcus leopolensis* growth, yield 96 h NOEC : 5.9 µg.L^{-1}	10	0.6 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater, eco}$		100	0.06 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	---	---	Not relevant
$QS_{sediment, saltwater}$	---	---	Not relevant

8.5 Secondary poisoning

The criteria triggering an assessment for secondary poisoning are not met. The calculated BCF-values are low (<100) and the log K_{ow} (0.89) is below the trigger value of 3.
An assessment for secondary poisoning was not performed. A $QS_{biota, sec\ pois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$QS_{biota, sec\ pois}$	---	---	Not relevant

8.6 Human health

Sulfamethoxazole does not meet the criteria for classification and labelling for carcinogenic, mutagenic, reproduction and/or high chronic toxicity.

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Tolerable Daily Intake (TDI): 0.13 $mg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	(Schriks et al. 2010)
CMR	---	

A $QS_{biota,\ hh\ food}$ assessment was not undertaken within this project.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$**
Human health	Not required	-	-

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)	drinking water (provisional) guideline value: 440 $\mu g.L^{-1}$	(Schriks et al. 2010)
	ERL drinking water: 75 – 455 $\mu g.L^{-1}$	(Smit and Wuijts 2012)
	Generic drinking water standard: 0,1 $\mu g.L^{-1}$	(European Commission 1998)
TDI	0.13 $mg.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	(Schriks et al. 2010)

8.7 Mode of action

Sulfamethoxazole is a sulfonamide bacteriostatic antibiotic against grampositive and gramnegative bacteria. Sulfonamides are structural analogs and competitive antagonists of para-aminobenzoic acid (PABA). They inhibit normal bacterial utilization of PABA for the synthesis of folic acid, an important metabolite in DNA synthesis. (Smit and Wuijts 2012)

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Barron, L., J. Havel, M. Purcell, M. Szpak, B. Kelleher, and B. Paull. 2009. Predicting sorption of pharmaceuticals and personal care products onto soil and digested sludge using artificial neural networks. Analyst **134**:663-670.

Barron, L., J. Havel, M. Szpak, M. Purcell, and B. Paull. 2008. Using artificial neural networks to predict the fate of pharmaceuticals and personal care products in the soil environment.

Besse, J. P., C. Kausch Barreto, and J. Garric. 2008. Exposure assessment of pharmaceuticals and their metabolites in the aquatic environment: application to the French situation and preliminary prioritization. J.Human Ecol.Risk Assessm. **14**:665-695.

Brain, R. A., D. J. Johnson, S. M. Richards, H. Sanderson, P. K. Sibley, and K. R. Solomon. 2004. Effects of 25 pharmaceutical compounds to Lemna gibba using a seven-day static revewal test. Environ.Toxicol.Chem. **23**:371-382.

Carballa, M., G. Fink, F. Omil, L. M. Lema, and T. Ternes. 2008. Determination of the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. Water Res. **42**:287-295.

Drillia, P., K. Stamatelatou, and G. Lyberatos. 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. Chemosphere **60**:1034-1044.

Ebert, I., and A. Hein. 2013. Pharmaceuticals in the Environment – A first Compilation of German Monitoring Data. Umweltbundesamt, IV 2.2.

Eguchi, K., H. Nagase, M. Ozawa, Y. S. Endoh, K. Goto, K. Hirata, K. Miyamoto, and H. Yoshimura. 2004. Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae. Chemosphere **57**:1733-1738.

European Commission. 1998. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption (Drinking Water Directive).

European Commission. 2008. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

European Union. 2011. Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

Fenner, K., S. Kern, J. Neuwöhner, J. Hollender, H. Singer, M. Schärer, R. Muralt, M. Reinhardt, and B. I. Escher. 2011. Transformationsprodukte von organischen Mikroverunreinigungen. gwa **5**:335-345.

Ferrari, B., R. Mons, B. Vollat, B. Fraysse, N. Pax,us, R. Lo Giudice, A. Pollio, and J. Garric. 2004. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? Environ.Toxicol.Chem. **23**:1344-1354.

Gao, L., Y. Shi, W. Li, J. Liub, and Y. Cai. 2012. Occurrence, distribution and bioaccumulation of antibiotics in the Haihe River in China. J.Environ.Monit. **14**:1248-1255.

Isidori, M., M. Lavorgna, A. Nardelli, L. Pascarella, and A. Parrella. 2005. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. Sci.Total Environ. **346**:87-98.

Jahnel, J., and et al. 2006. Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern für flussgebietsspezifische Stoffe, Teil 2. LAWA.

Kehrer, A. 2008. Die Wirkung von Pharmaka und Pestiziden einzeln und in Kombination auf die Embryonalentwicklung des Zebrabärblings (Danio rerio). Technische Universität Dresden, Dresden, Germany.

Kim, S. C., and K. Carlson. 2007. Quantification of human and veterinary antibiotics in water and sediment using SPE/LC/MS/MS. Analytical and Bioanalytical Chemistry **387**:1301-1315.

Kim, Y., K. Choi, J. Y. Jung, S. Park, P. Kim, and J. Park. 2007. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. Environ.Int. **33**:370-375.

KIWA. 2000. Inventory on the presence of pharmaceuticals in dutch water.

Klasmeier, J., N. Kehrein, J. Berlekamp, and M. Matthies. 2011. Mikroverunreinigungen in oberirdischen Gewässern: Ermittlung des Handlungsbedarfs bei kommunalen Kläranlagen. Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück, Osnabrück.

Klimisch, H. J., E. Andreae, and U. Tillmann. 1997. A systematic approach for evaluating the quality of experimental and ecotoxicological data. Regul.Toxicol.Pharmacol. **25**:1-5.

Klosterhaus, S. L., R. Grace, C. Hamilton, and D. Yee. 2013. Method validation and reconnaissance of pharmaceuticals, personal care products, and alkylphenols in surface waters, sediments, and mussels in an urban estuary. Environment International **54**:92-99.

Kümmerer, K. 2003. Eintrag von Antibiotika in die aquatische Umwelt: Prüfung der biologischen Abbaubarkeit ausgewählter Antibiotika, ihr Vorkommen im Abwasser und ihr möglicher Einfluss auf die Reinigungsleistung kommunaler Kläranlagen - Identifizierung von Risikofeldern. Freiburg.

Kümmerer, K., A. Schuster, A. Längin, O. Happel, K. Schneider, and S. Gartiser. 2009. Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf. Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene (IUK) Universitätsklinikum Freiburg (UKF).

LANUV NRW. 2007. Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt Literaturstudie. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NordrheinWestfalen, Düsseldorf.

Liebig, M. 2005. Untersuchungen zu Umweltrisikoabschätzungen von Humanpharmaka und Inhaltsstoffen von Körperpflegeprodukten vor dem Hintergrund europäischer Bewertungskonzepte.

Maletzki, D., F. Sacher, and A. Coors. 2014. Annex I-C1, Sulfamethoxazole: A Study on the Toxicity to Cyanobacteria 2013-0053-AAAf. Umweltbundesamt, In: Coors, A. (2016): Kombinationswirkungen von Arzneimittelwirkstoffen und Industriechemikalien aus Kläranlagenabläufen - Prüfung von Konzepten zur Risikobewertung mit Hilfe experimenteller Szenarien. UFORDAT, FKZ 3712 64 419, Periode 01.08.2012-31.03.2016 (unpublished).

Maskaoui, K., and J. L. Zhou. 2010. Colloids as a sink for certain pharmaceuticals in the aquatic environment. Environ.Sci.Pollut.Res. **17**:898-907.

Nödler, K., T. Licha, M. Barbieri, and S. Pérez. 2012. Evidence for the microbially mediated abiotic formation of reversible and non-reversible sulfamethoxazole transformation products during denitrification. Water Research **46**:2131-2139.

Oekotoxzentrum. 2013. Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen.

Ortiz de Garcia, S., G. P. Pinto, P. A. Garcia-Encina, and R. I. Mata. 2013. Ranking of concern, based on environmental indexes, for pharmaceutical and personal care products: An application to the Spanish case. Journal of Environmental Management **129**:384-397.

Park, S., and K. Choi. 2008. Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems. Ecotoxicology **17**:526-538.

Quinn, B., F. Gagn,, and C. Blaise. 2008. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, Hydra attenuata. Sci.Total Environ. **389**:306-314.

Sanderson, H., D. J. Johnson, C. J. Wilson, R. A. Brain, and K. R. Solomon. 2003. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. Toxicology Letters **144**:383-395.

Schriks, M., M. B. Heringa, M. M. E. van der Kooi, P. de Voogt, and A. P. van Wezel. 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. Water Res. **44**:461-476.

Smit, C. E., and S. Wuijts. 2012. Bijlage 3 bij RIVM-rapport 601714022 Specifeke verontreinigende en drink-water relevante stofen onder de Kaderrichtlijn water. RIVM Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, The Netherlands.

Sundstøl Eriksen, G., C. E. Amundsen, A. Bernhoft, T. Eggen, K. Grave, B. Halling-S›rensen, T. Källqvist, T. Sogn, and L. Sverdrup. 2009. Risk assessment of contaminants in sewage sludge applied on Norwegian soils. Norwegian ScientificCommittee for Food Safety.

Tamtam, F., F. van Oort, B. Le Bot, T. Dinh, S. Mompelat, M. Chevreuil, I. Lamy, and M. Thiry. 2011. Assessing the fate of antibiotic contaminants in metal contaminated soils four years after cessation of long-term waste water irrigation. Sci.Total Environ. **409**:540-547.

US EPA. 2009. EPI Suite v4.0. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC.

US EPA. 2012a. EPI Suite v4.11. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC.

US EPA. 2012b. T.E.S.T. v4.1.

van der Aa, N. F. G. M., P. L. A. van Vlaardingen, L. C. van Leeuwen, and M. Post. 2011. Assessment of potential risks of 11 pharmaceuticals for the environment using environmental information from public databases. Bilthoven, The Netherlands.

Yang, L. H., G. G. Ying, H. C. Su, J. L. Stauber, M. S. Adams, and M. T. Binet. 2008. Growth inhibition effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga Pseudokirchneriella subcapitata Environ.Toxicol.Chem. **27**:1201-1208.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

TETRABUTYLTIN

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

Contents

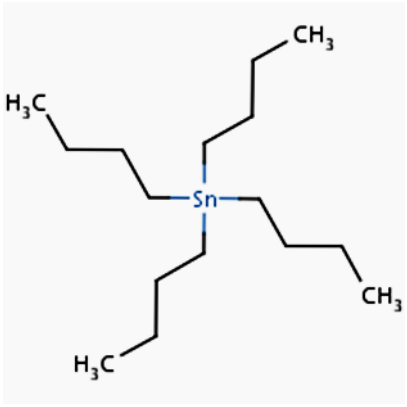
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 9
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 10
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 12
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 12
4.2 Specific Quality Standard (QS) 13
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 13
5.1 Summary of uses and quantities 13
5.2 Summary of estimated environmental emissions 13
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 14
6.1 Environmental distribution 15
6.2 Abiotic and biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 16
7.2 Measured concentrations 16
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 17
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 17
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 19
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 19
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 20
8.5 Secondary poisoning 20
8.6 Human health 21
8.7 Mode of action 22
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 22
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 22
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 23

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
a.s.	active substance
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
DT_{50}	half-life
dw	dry weight
EFSA	European Food Safety Authority
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K_{oc}	C org.Wasser-Verteilungs-koeffizient
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PSM	Pflanzenschutzmittel (plant protection agents)
QN	Qualitätsnorm
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
RPA	Risk and Policy Analysts Limited
TG	Trockengewicht
UBA	Umweltbundesamt
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Tetrabutylzinn**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Tetrabutylzinn, Tetrabutylstannan, Stannan, tetrabutyl
Andere Namen	Tetrabutylstannan, Zinntetrabutyl, Tetra-n-butylzinn
Chemische Klasse	Zinnorganische Verbindungen
CAS Nummer	1461-25-2
EC Nummer	215-960-8
Summenformel	$C_{16}H_{36}Sn$
Strukturformel	
Molekulare Masse (g.mol^{-1})	347,1693

Laut Bericht von Risk & Policy Analysts Limited (RPA) wird Tetrabutylzinn in Europa ausschließlich als Zwischenprodukt bei der Synthese anderer organischer Chemikalien verwendet (RPA, 2005).

Verhalten in der aquatischen Umwelt

Tetrabutylzinn besitzt eine geringe Wasserlöslichkeit (< 9,64 x 10^{-5} g.L^{-1} bei 20 °C). Der K_{oc} von 1,014 x 10^{5} L.kg^{-1} lässt auf ein großes Potential zur Adsorption an Schwebstoffe und Sediment schließen. Tetrabutylzinn ist beständig gegenüber Hydrolyse (Crompton Corp., 2004) und ist biologisch nicht leicht abbaubar. Im Test nach OECD 301 D wurden nach 28 Tagen 2 % der Substanz abgebaut (ECHA, 2013). Die Verflüchtigung von der Wasseroberfläche soll laut berechneter Henry's Law Konstante zu einer wesentlichen Abgabe an die Atmosphäre führen. Die Halbwertszeit im Wasser beträgt 208 Stunden.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Zum Schutz aquatischer Organismen wurde nach der Wasserrahmenrichtlinie, Anhang 5 (WFD 2000/60/EC) eine Qualitätsnorm AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ 0,14 µg.L^{-1} abgeleitet.

Zum Schutz von Tierarten, die sich von Fischen und anderen Wasserorganismen ernähren (secondary poisoning) wurde eine $QS_{biota,\ sec\ pois,\ fw}$ von 16,7 µg.kg^{-1} abgeleitet, die, mit einem BCF von 1200 L.kg^{-1} auf die Wasserphase übertragen, sowohl für Süß- als auch Meerwasser

eine AA-UQN von 0,014 µg.L^{-1} ergibt. Diese wird als 'Gesamt' UQN für den Jahresmittelwert vorgeschlagen.

Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie zur QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Skeletonema costatum* / 72 h (marine diatom) E_yC_{50} : 17 µg.L^{-1}	50	0,34 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$		100	0,17 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 21 d / reproduction NOEC : 14 µg.L^{-1}	100	0,14 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		1000	0,014 µg.L^{-1}
$QS_{sediment, freshwater}$	QS_{fw} = 0,14 µg.L^{-1}	EqP	273 µg.kg^{-1}_{ww} 710 µg.kg^{-1}_{dw}
$QS_{sediment, saltwater}$	QS_{sw} = 0,014 µg.L^{-1}	EqP	27,3 µg.kg^{-1}_{ww} 71 µg.kg^{-1}_{dw}
AA-$QS_{biota, sec pois}$	Ratte / Oral / Reproduktion NOEC : 5000 µg.kg^{-1}_{food}	300	16,7 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 0,014 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh food}$	-	-	Nicht erforderlich

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Kurzzeitergebnisse sind für Arten der drei Trophiestufen Fisch, wirbellose Tiere und Algen verfügbar. Für die Ableitung der zum Schutz der pelagischen Organismen maximal zulässigen Umweltkonzentration (MAC-QS) wurde ein E_yC_{50} von 17 µg.L^{-1} für marine Diatomeen (*Skeletonema costatum*) verwendet. Mit einem Bewertungsfaktor von 50 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,34 µg.L^{-1}. Der Bewertungsfaktor von 50 wurde gewählt, da aufgrund der großen Schwankungsbreite der Daphnien- und Fischtestergebnisse nicht sichergestellt ist, dass die empfindlichste Spezies berücksicht wurde.

Meeresumwelt

Kurzzeitergebnisse sind für Salzwasser-Diatomeen verfügbar. Da diese keine zusätzliche spezifische taxonomische Gruppe darstellen, wurde für die MAC-$QS_{saltwater, eco}$-Ableitung der Bewertungsfaktor 100 angewendet. Daraus ergibt sich ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,17 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer und Meeresumwelt

Zuverlässige Langzeitergebnisse liegen nur für Krebstiere vor. Das niedrigste Langzeitergebnis ist ein 21-d NOEC von 14 µg.L^{-1} für *Daphnia magna*. Da nur für Spezies einer Trophiestufe Daten vorliegen, wurden die Bewertungsfaktoren 100 für Süßwasser und 1000 für den marinen Bereich herangezogen. Daraus ergibt sich eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,14 µg.L^{-1} und eine AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,014 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung im Hinblick auf den Schutz benthischer Organismen sind erfüllt; es wird ein berechneter Adsorptionskoeffizient von 1,014 x 10^5 L.kg^{-1} berichtet (ECHA, 2013).

Da für Sedimentorganismen keine Testergebnisse vorliegen, wurde zur Ermittlung der Qualitätsnormen der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten-Ansatz (Equilibrium Partitioning, EqP) gewählt. Gemäß dem Guidance Document No. 27 (EC, 2011) wurde mit einem K_{oc} von 101 400 L.$kg.^{-1}$ un den entsprechenden AA-QS Konzentrationen ein $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 710 µg.kg^{-1} (TG) und ein $QS_{sediment, sw, EqP}$ von 71 µg.kg^{-1} (TG) abgeleitet.

Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Bei einem BCF von 1200 ± 300 kann eine Bioakkumulation von Tetrabutylzinn in der Nahrungskette nicht ausgeschlossen werden. Die Kriterien für die Durchführung einer Bewertung im Hinblick auf den Schutz vor einer sekundären Vergiftung innerhalb der Nahrungskette sind damit erfüllt. Für die Ableitung von $QS_{biota, sec pois}$ wurde der niedrigste NOAEL von 500 µg.$kg^{-1}{}_{bw}$.d^{-1} aus der Studie „Combined Repeated Dose Toxicity Study with the Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test“ (ECHA, 2013) herangezogen. Die Ableitung der $QS_{biota, sec pois}$ wurde nach dem „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, Guidance Document No. 27” (EC, 2011) durchgeführt. Dabei wurde für die Umrechnung der NOAEL (Dosis) aus dem Säugetierversuch in NOEC (Konzentration) der Umrechnungsfaktor 10 angewandt. Daraus ergab sich ein NOEC von 5000 µg.$kg^{-1}{}_{food}$.

Die Qualitätsnorm für Biota wurde auf Basis des Standardansatzesdes TGD für UQN (EC, 2011) bestimmt. Nach dem gewählten Ansatz wurde der Bewertungsfaktor 300 angewandt, wodurch sich sich ein $QS_{biota, sec pois, fw}$ von 16,7 µg.$kg^{-1}{}_{biota\ ww}$ ergab.

Für die Ableitung der entsprechenden Gewässer-Qualitätsnorm wurde ein Default-BMF von 1 gemäß der Leitlinie verwendet und unter Berücksichtigung des höchsten BCFs von 1200 für *Chironomus* ein $QS_{biota, sec pois}$ von 0,014 µg.L^{-1} für Süß- und Salzwasserorganismen berechnet .

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Die Ableitung eines Biota Standard für den Menschen ist ausschließlich auf den potentiell gefährlichen Eigenschaften der Chemikalie begründet. Tetrabutylzinn besitzt keine karzinogenen, mutagenen, reproduktionstoxischen oder toxischen Eigenschaften, durch die die Ableitung eines $QS_{biota, hh food}$ nach dem TGD für UQN Ableitung (EC, 2011) erforderlich wird. Deshalb wurde kein Qualitätsstandard zum Schutz des Menschen vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

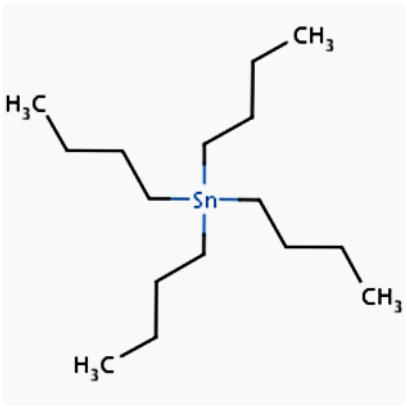
Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Aufgeführt
Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt im Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Tetrabutylzinn wird als eine mit PBT verunreinigte und PBT-Stoffe bildende Substanz betrachtet. (PBT Working Group, 2008). Erfüllt das T-Kriterium für Toxizität <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 208 h (P Schwellenwert > 40 Tage) DT_{50} (Wasser/Sediment) = 20 – 40 Tage (P Schwellenwert$_{Sediment}$ > 120 Tage) DT_{50} (Boden) = 416 h (Schwellenwert > 120 Tage) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 1200 ± 300 (*Chironomus*) (Schwellenwert < 2000) <u>Toxizität</u> “Der Stoff ist nicht klassifiziert gemäß der Richtlinie 67/548/EEC” (PBT Working group, 2008) Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1 oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte sind < 10 µg.L^{-1}
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Ja. Langzeitversuche mit der Schnecke *Nucella lapillus* deuten auf endokrine Wirkung.

Existierende UQN-Vorschläge

OPPERVLAKTEWATER wettelijk MTR[1] (totaal)	1,6 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
OPPERVLAKTEWATER streefwaarde (totaal)	0,016 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
GRONDWATER streefwaarde (opgelost)	0,016 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
ZWEVEND STOF MTR	156 µg.kg^{-1} droge stof	RIVM, 2014
SEDIMENT (droge stof) MTR	78 µg.kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
SEDIMENT + GROND (droge stof) streefwaarde	0,8 µg.kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
OPPERVLAKTEWATER wettelijk MTR (totaal)	0,017 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
OPPERVLAKTEWATER streefwaarde (totaal)	0,0002 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
ZWEVEND STOF MTR	0,016 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
SEDIMENT (droge stof) MTR	0,8 µg.kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
SEDIMENT + GROND (droge stof) streefwaarde	0,008 µg.kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
EQS (tentative)	0,002 µg $Sn.L^{-1}$ 0,006 µg $TBT.L^{-1}$	Moltmann et al., 2007

[1] MTR - Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau, (MTR = MTT + Cb: MTT: Maximaal Toelaatbare Toevoeging (als gevolg van antropogene emissies), Cb: achtergrondconcentratie)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	Tetrabutyltin
Chemical name (IUPAC)	Tetrabutyltin, tetrabutylstannane, stannane, tetrabutyl-
Other names	TeBT, TTBT (abbreviation); Stannane, tetrabutyl-; Tetra-n-butyltin; Tetrabutylstannane; Tin, tetrabutyl-
Chemical class	Organotin compounds
CAS number	1461-25-2
EC number	215-960-8
Molecular formula	$C_{16}H_{36}Sn$
Molecular structure	
Molecular weight (g.mol^{-1})	347.1693

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Included
Pesticides (91/414/EEC)/ **EC Directive 1107/2009**	Not included
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Tetrabutyltin is considered as a substance containing a PBT impurity and as a substance forming a PBT substance. (PBT Working group, 2008). Fulfills T criteria <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 208 h (threshold > 40 d) DT_{50} (water/sediment) = 20 - 40 d (threshold sediment > 120 d) DT_{50} (soil) = 416 h (threshold > 120 d) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 1200 ± 300 (*Chironomus*) (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2) Toxicity criteria is met as follows: Long-term results (NOEC) < 10 $\mu g.L^{-1}$ for aquatic organisms.
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	Yes. The lowest long-term result was available for the snail *Nucella lapillus,* based on endocrine effects.

Existing EQS for tetrabutyltin

OPPERVLAKTEWATER wettelijk MTR[1] (totaal)	1.6 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
OPPERVLAKTEWATER streefwaarde (totaal)	0.016 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
GRONDWATER streefwaarde (opgelost)	0.016 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
ZWEVEND STOF MTR	156 µg.kg^{-1} droge stof	RIVM, 2014
SEDIMENT (droge stof) MTR	78 µg kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
SEDIMENT + GROND (droge stof) streefwaarde	0.8 µg kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
OPPERVLAKTEWATER wettelijk MTR (totaal)	0.017 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
OPPERVLAKTEWATER streefwaarde (totaal)	0.0002 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
ZWEVEND STOF MTR	0.016 µg.L^{-1}	RIVM, 2014
SEDIMENT (droge stof) MTR	0.8 µg.kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
SEDIMENT + GROND (droge stof) streefwaarde	0.008 µg.kg^{-1} s.b.	RIVM, 2014
EQS (tentative)	0.002 µg Sn.L^{-1} 0.006 µg TBT.L^{-1}	Moltmann et al., 2007

[1] MTR - Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau, (MTR = MTT + Cb: MTT: Maximaal Toelaatbare Toevoeging (als gevolg van antropogene emissies), Cb: achtergrondconcentratie)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The $QS_{biota\ sec\ pois}$ of 0.014 µg.L^{-1} is the "critical QS" for the derivation of an Environmental Quality Standard.

Short-term toxicity results were available for species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae), whereas long-term results were available only for invertebrates. The lowest long-term result was available for the snail *Nucella lapillus,* based on endocrine effects. For algae, aquatic plants and fish long-term data were not available.

An assessment of secondary poising was performed as bioaccumulation of tetrabutyltin in food web cannot be excluded. A quality standard was derived based on the data of a combined repeated dose toxicity study in rat.

No human health assessment was performed as no data triggering it were available.

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest ($QS_{biota,\ sec\ pois}$ = 0.014 µg.L^{-1}) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for biota and the protection of raw water used for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed $QS_{biota,\ sec\ pois}$ for [freshwater] [µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$]	**16.7**	**Critical QS is $QS_{biota,\ sec\ pois}$**
Corresponding AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.014**	
Proposed $QS_{biota,\ sec\ pois}$ for [saltwater] [µg. $kg^{-1}_{biota\ ww}$]	**16.7**	**See section 8.5**
Corresponding AA-EQS for saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.014**	
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.014**	**See section 8.3**
Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.014**	
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]	**0.34**	**See section 8.2**
Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]	**0.17**	

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.14	See section 8.1
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.014	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	710	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg$_{dw}^{-1}$]	71	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}]	0.014	See section 8.5
Predators (secondary poisoning)	[µg.kg^{-1} ww]	16.7	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not required	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	Not required	

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

According to the RPA 2005 tetrabutyltin compounds in Europe are only used as intermediates in synthesis of other organic chemicals (RPA, 2005).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Not concerned.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), “EQSs […] are not reported for ‘transitional and marine waters’, but either for freshwater or marine waters”. If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

“Pure tetrabutyltin is considered as a PBT substance based on screening data. The substance fulfils the screening P/vP criteria, the screening B criterion and the screening T criterion. However, based on an experimental bioaccumulation study, in combination with a weight of evidence approach taking into account molecular size and solubility, it can be concluded that tetrabutyltin itself is most probably not meeting the B criterion. Tetrabutyltin forms tributyltin, which is a PBT substance […]. Furthermore, technical grade tetrabutyltin contains tributyltin in a concentration of 15 - 30 %”. (PBT Working group, 2008).

Tetrabutyltin is insoluble in water (< 9.64 x 10^{-5} g.L^{-1} at 20°C). If released into water, it is expected to adsorb to suspended solids and sediment based upon the estimated K_{oc} of 1.014 x 10^{5} L.kg^{-1}. Tetrabutyltin is not readily biodegradable. 2 % degradation after 28 d was observed in an OECD 301 D test. Moreover it is proved to be hydrolytically stable (Crompton Corp., 2004).
However, volatilization of tetrabutyltin from water surfaces is expected to be an important fate process based upon the estimated Henry's Law constant. The half-life DT_{50} of 208 h in water was determined. Furthermore, tetrabutyltin is likely to adsorb to suspended solids and sediment in the water column. The half-life DT_{50} = 20 - 40 d in water/sediment was reported.

“Based on this Henry's Law constant, the volatilization half-life from a model river (1 m deep, flowing 1 m/sec, wind velocity of 3 m/sec) (Lyman et al., 1990) is estimated as 5 hours […]. The volatilization half-life from a model lake (1 m deep, flowing 0.05 m/sec, wind velocity of 0.5 m/sec) (Lyman etal., 1990) is estimated as 7 days (SRC). However, volatilization from water surfaces is expected to be attenuated by adsorption to suspended solids and sediment in the water column. The estimated volatilization half-life from a model pond is 2.5 yrs if adsorption is considered (US EPA, 1987)” HSDB, 2005.

Henry's Law constant was calculated using the Estimation Program Interface (EPI) Suite (US EPA, 2013) to get a hint about the distribution of tetrabutyltin in the environment.

Released to soil, tetrabutyltin is expected to be immobile based upon a high estimated K_{oc} value. Volatilisation from moist soil surfaces is expected to be an important fate process due to an estimated Henry's Law constant of 6.12 x 10^{5} Pa.m^{3}.mol^{-1}. The half-life DT_{50} of 416 h was reported for the soil compartment (ECHA, 2013).

If released to air, the vapour pressure of 0.14 – 0.26 Pa at 25 °C indicates that tetrabutyltin will evaporate in the ambient atmosphere. Its vapour-phase will rapidly disappear from the atmosphere via photochemical degradation; the half-life < 7 h was reported.

A measured BCF 1200 ± 300 was reported by Looser P.W.(2000), suggesting a potential for bioconcentration of tetrabutyltin in aquatic organisms.

Metabolites

Tetrabutyltin undergoes dealkylation and degrades to tri-, di- and monobutyltins and finally to inorganic tin.

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	< 9.64 x 10^{-5} at 20°C	Crompton Corp., 2004
	6.4 x 10^{-8} at 20°C	ECHA, 2013
Volatilization		
Vapour pressure (Pa)	0.26 at 25°C 0.14 at 25°C	ECHA, 2013
Henry's Law constant (Pa.m3.mol-1)	6.12 x 10^5 at 25°C (estimated using HenryWin v3.20)	US EPA, 2013
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	1.014 x 10^5 L/kg (calculated), corrected log K_{oc} = 5.0062	ECHA, 2013
Suspended matter – water partition coefficient ($_{Ksusp-water)}$	No data	
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (log K_{ow})	calculated (ClogPv5): 10.01 calculated (KOWWIN v 1.6v):9.37	PBT Working group, 2008 ECHA, 2013
	>5.07 (measured)	ECHA, 2013
BCF (measured)	38 – 97, log BCF = 1.58-1.99 (fish)	ECHA, 2013
	127 – 310, log BCF = 2.10-2.49 (fish)	ECHA, 2013
	1200 ± 300 (*Chironomus*)	Looser, 2000
BCF (calculated)	4017, log BCF = 3.604	ECHA, 2013

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	stable	Crompton Corp., 2004
Photolysis	DT_{50} (air) = 6.8 h	PBT Working group, 2008
	DT_{50} (air) = 4.5 h	ECHA, 2013
Biodegradation	Not readily biodegradable. 2 % degradation after 28 d according to the OECD 301 D. DT_{50} (water) = 208 h (likely due to volatilization) DT_{50} (water/sediment, field) 20 - 40 d DT_{50} (soil) = 416 h (likely due to volatilization)	PBT Working group, 2008 ECHA, 2013 PBT Working group, 2008 ECHA, 2013

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted environmental concentration (PEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
Sediment		
Biota (freshwater)		
Biota (marine)		
Biota (marine predators)		

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater		
Marine waters (coastal and/or transitional)		
WWTP effluent		
Sediment		
Biota		
Biota (marine predators)		

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the open literature and datasets.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Short-term toxicity results were available from species across three trophic levels (fish, invertebrates and algae). The test results vary widely within the taxonomic groups of daphnids and fish.

Long-term results were available only for invertebrates. The lowest reliable NOEC of 14 µg.L^{-1} was determined in a 21 d reproduction study for *Daphnia magna*. This value was used for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. Studies on sediment organisms are missing.

Tetrabuytltin has a endocrine disrupting potential. The lowest long-term result was available for the snail *Nucella lapillus.* After 14 d exposure the development of imposex was observed.

ACUTE EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Scenedesmus subspicatus* / 72 h E_yC_{50} : 36	Amann, et al., 1986
		Scenedesmus subspicatus / 96 h E_yC_{50} : 42	Amann, et al., 1986
	Marine	*Skeletonema costatum* / 72 h (marine diatom) E_yC_{50} : 17	Walsh et al., 1985
Invertebrates (µg. L^{-1})	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 24 h EC_{50} : 2	Steinhäuser et al., 1985
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 1300	Schering AG, 1995
		Daphnia magna / 24 h EC_{50} : 1550	Vighi and Calamari, 1985
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Leuciscus idus* / 96 h LC_{50}: 9	Steinhäuser et al., 1985
		Pimephales promelas / 96 h EC/LC_{50}: 45.2	Geiger et al., 1990
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50}: 185	Princeton Aqua Science, 1982

ACUTE EFFECTS			Master reference
		Oryzias latipes / 48 h LC_{50}: 5210	Nagase et al., 1991
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups		No data	

CHRONIC EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d / reproduction NOEC : 14	ECHA, 2013
	Marine	*Nucella lapillus* / 14 d / imposex LOEC : 0.2 Sn $\mu g.L^{-1}$ LOEC : 0.58 $\mu g.L^{-1}$	Bryan et al., 1988
	Sediment	No data	
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups ($\mu g.L^{-1}$)	**Marine**	No data	

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

The test results vary widely within the taxonomic groups of daphnids and fish. From the acute data the lowest reliable short-term result is the 72-h E_yC_{50} of 17 µg.L^{-1} for the marine diatom *Skeletonema costatum*, closely followed by the green algae *Scenedesmus subspicatus* with a 72-h E_yC_{50} of 36 µg.L^{-1} and a 96-h E_yC_{50} of 42 µg.L^{-1}.

The value of 17 µg.L^{-1} for *Skeletonema costatum* was used for the MAC-$QS_{freshwater}$ derivation. The assessment factor 50 was applied since the mode of toxic action is known; however, there is still some uncertainty that representative species for the most sensitive taxonomic group are included in the data set.
The test results vary widely within the taxonomic groups. A 24-h EC_{50} of 2 µg.L^{-1} for *Daphnia magna* and a 96-h LC_{50} of 9 µg.L^{-1} for *Leuciscus idus* were located in the literature (Steinhäuser et al., 1985) representing the lowest effect concentrations. These values were not considered for the evaluation, because the high toxicity in these test might be partly attributed to tributyltin-oxide impurities. Other tests with *Daphnia magna* showed less critical 48-h EC_{50} and 24-h EC_{50} values (1300 and 1550 µg.L^{-1}), however these values are far above the water solubility.

Therefore, using the algal 72-h E_yC_{50} of 17 µg.L^{-1} and a factor of 50, the quality standard derivation results into a MAC-$QS_{freshwater, eco}$ value of 0.34 µg.L^{-1}.

Marine environment

A short-term result for marine diatom is available, however, no additional specific saltwater taxonomic group was presented. Thus, the assessment factor 100 was applied for the MAC-$QS_{saltwater, eco}$ derivation, resulting in a quality standard of 0.17 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

The lowest reliable NOEC of 14 µg.L^{-1} was determined in a 21 d reproduction study for *Daphnia magna*. This value was used for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. An assessment factor of 100 was applied for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation following the Guidance Document No. 27 (EC 2011). Though two long-term results (NOEC and LOEC) are available, the investigated species represent one trophic level.

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ resulted in 0.14 µg.L^{-1}. The uncertainty remains high as no long-term data for other taxonomic groups were available.

A long-term result (LOEC of 0.2 µg Sn.L^{-1}) for the snail *Nucella lapillus* was located in the literature. This value was not used for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation as the study was performed only at one test concentration and the cumulative impact after the exposure to the field conditions could not be excluded.

Marine environment

An assessment factor of 1000 was applied for the AA-$QS_{saltwater, eco}$ derivation, as only one reliable long-term result is available from freshwater crustacean reproduction study. The AA-$QS_{saltwater, eco}$ of 0.014 µg.L^{-1} was derived following the Guidance Document No. 27 (EC 2011).

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

The criterium triggering an assessment for sediment effects, is met. The measured log K_{ow} >5.07 was reported, which is > 3, a trigger value for a sediment effects assessment.
As no data for sediment-dwelling organisms are available, Equilibrium Partitioning (EqP) was used to estimate the $QS_{sediment}$ based on the QS_{fw} of 0.14 µg.L^{-1} and the estimated K_{oc} of 101400 L.kg^{-1}. The $QS_{sediment, fw\ EqP}$ of 273 µg.kg^{-1} (ww) and 710 µg.kg^{-1} (dw) were derived according to the Guidance Document No. 27.
For the marine environment AA-$QS_{saltwater, sed.}$ of 27.3 µg.kg^{-1} (ww) and 71 µg.kg^{-1} (dw) were calculated.

Tentative QS_{water}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Skeletonema costatum* / 72 h (marine diatom) E_yC_{50} : 17 µg.L^{-1}	50	0.34 µg.L^{-1}
MAC-$QS_{saltwater, eco}$		100	0.17 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Daphnia magna* / 21 d / reproduction NOEC : 14 µg.L^{-1}	100	0.14 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		1000	0.014 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, fw.}$	AA-QS_{fw} = 0.14 µg.L^{-1}	EqP	273 µg.kg^{-1}_{ww} 710 µg.kg^{-1}_{dw}
AA-$QS_{sediment, sw.}$	AA-QS_{sw} = 0.014 µg.L^{-1}	EqP	27.3 µg.kg^{-1}_{ww} 71 µg.kg^{-1}_{dw}

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rat / Oral / Combined Repeated Dose Toxicity Study with the Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test NOAEL : 500 - 800 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (F) NOAEL: 600 - 700 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (M)	ECHA, 2013
Avian oral toxicity	No data	

Bioaccumulation of tetrabutyltin in food web cannot be excluded due to a BCF of 1200 ± 300. The triggers requiring an assessment of secondary poisoning are met. The $QS_{biota, sec\ pois}$ - derivation was based on the data of the "Combined Repeated Dose Toxicity Study with the Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test" (NOAEL of 500 µg.kg^{-1} bw.day^{-1}). The $QS_{biota, sec\ pois}$ was derived according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011). The factor 10 was applied for the conversion of the NOAEL (dose) derived from the mammalian toxicity study into a NOEC (concentration) resulting in a NOEC of 5000 µg.kg^{-1}.

The quality standard for biota was determined following the standard approach described in the Guidance Documnet (EC, 2011). The assessment factor 300 was applied as conservative value, although the study duration was >28 and <90 days. A $QS_{biota, sec\ pois}$ of 16.7 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ was derived if using the highest BCF of 1200 for *Chironomus*.

To derive a respective quality standard for the aquatic environment, the default BMF of 1 was used in accordance to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), leading to a $QS_{biota,\ sec\ pois}$ of 0.014 µg.L^{-1} (fresh and marine waters).
Using the same data (NOAEL of 500 µg.kg^{-1} bw.day^{-1}), following the same approach for the $QS_{biota,\ sec\ pois}$ derivation described above but applying the highest BCF measured in fish (320), the $QS_{biota,\ sec\ pois}$ is calculated to be of 0.05 µg.L^{-1}.

The worst ase $QS_{biota,\ sec\ pois}$ of 0.014 µg.L^{-1} was proposed as a tentative QS as the most protective concentration.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	Rat / Oral / Combined Repeated Dose Toxicity Study with the Reproduction / Developmental Toxicity Screening Test NOAEL: 500 - 800 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (F) NOAEL: 600 - 700 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ (M)	300	0.014 µg.L^{-1}

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Not required	-
CMR	The substance is not classified under Directive 67/548/EEC	(PBT Working group, 2008)

„Not classifiable as a human carcinogen. /Tin, organic cmpd, as Sn/ [American Conference of Governmental Industrial Hygienists TLVs and BEIs. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. Cincinnati, OH, 2008, p. 57“, as cited in HSDB, 2005].

According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) „for humans, the derivation of a biota standard is triggered solely on the basis of the hazardous properties of the chemical of interest“. Since no specific triggers were met, no assessment concerning protection of humans from consuming fishery products was performed.

A $QS_{dw,\ hh}$ derivation was not undertaken within this project.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota,\ hh}$**
Human health	-	-	Not required

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	No data	-
ADI	No data	-

8.7 Mode of action

“Butyltin compounds inhibited the activity of purified yeast glucose-6-phosphate dehydrogenase in an in vitro system. The order of inhibitory effects was tetrabutyltin, dibutyltin, tributyltin and monobutyltin. The concentration of tetrabutyltin giving 50 % inhibition of the yeast enzyme was 4.3ited by tributyltin but not by monobutyltin, dibutyltin or tetrabutyltin. Inhibition of glucose-6-phosphate dehydrogenase of yeast by tributyltin and tetrabutyltin was prevented by the addition of bovine serum albumin; inhibition of activity of the erythrocyte enzyme by tributyltin was not affected. Addition of albumin to the once inactivated enzyme did not restore enzyme activity. Cysteine slightly protected yeast enzyme from inhibition by dibutyltin but did not affect inhibition by tributyltin and tetrabutyltin” (Kanetoshi et al., 1981).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

Data on tetrabutyltin is very few. No data on sediment organisms could be located in the publically available sources. Moreover, no long-term data for algae, aquatic plants and fish were available. The performed assessment for chronic effects implies a high level of uncertainty.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Amann, W. and Steinhäuser K.G. (1986). Bewertung Wassergefährdender Stoffe. Zusammenfassender Zwischenbericht. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft. Forschungsvorhaben Nr. 82-102 05 308 (Umweltbundesamt).

Bryan, G. W., Gibbs, P. E. and Burt, G. R. (1988). A comparison of the effectiveness of Tri-N-butyltin chloride and five other organotin compounds in promoting the development of imposex in the dog-whelk, *Nucella Lapillus*. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 68, 733-744. doi:10.1017/S0025315400028836. Cited by Moltmann et al. (2007).

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

Crompton Corp. (2004). Cited by PBT Working group. (2008) and ECHA (2013).

EC (2011). European Communities. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards.

EC (2008). Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Available at: http://guidance.echa.europa.eu/

ECHA (2013). Database on registered substances. Available at: http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances. [last access 24.09.2013].

Geiger et al. (1990), Cited by PBT Working group (2008).

HSDB (2005). Hazardous Substances Data Bank. Tetra-n-Butyltin CASRN: 1461-25-2. Complete update on 2005-06-23 available at: http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~aNHhpJ:1

Kanetoshi, A. and Omyama, T. (1981). Eisei Kagahu 27 (3) 163-168. Cited by HSDB (2005).

Looser, P. W. (2000). Dissertation ETH No. 13'661. Bioaccumulation of triorganotin compounds by a sediment-dwelling organism (*Chironomus riparius*): Assessment of bioavailability, uptake and elimination processes.

Lyman, W.J., Rheehl, W.F., Rosenblatt, D.H., et al. (1990). Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Washington, DC: Amer Chem Soc pp. 4-9 to 15-29. As cited by HSDB (2005).

Moltmann, J. F., Liebig, M., Knacker, T., Keller, M., Scheurer, M. and Ternes, T. (2007). Gewässerrelevanz endokriner Stoffe und Arzneimittel. UBA-FB 205 24 205.

Nagase et al. (1991). Cited by PBT Working group, 2008.

PBT Working group (2008). PBT List No. 88. Available at: http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/PBT-evaluation/PBT_sum088_CAS_1461-25-2.pdf

Princeton Aqua Science. (1982). As cited by PBT Working group (2008).

RIVM (2014). In de tabel vindt u de gegevens uit normen, milieukwaliteit. Tetrabutyltin-verbindingen http://www.rivm.nl/rvs/Normen/Eindresultaat?groep=normen&waarde=1461-25-2%281%29&lijst=milieukwaliteit&veld=casnumber_tagged

RPA (2005). Risk & Policy Analysts Limited. Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Final report prepared for the European Commission.

Schering AG. (1995). Cited by PBT Working group (2008).

Steinhäuser, K. G., Amann, W., Späth, A. and Polenz, A. (1985). Untersuchungen zur aquatischen Toxizität zinnorganischer Verbindungen. Vom Wasser, 65: 203-214. Cited by PBT Working group (2008).

US EPA (1987) EXAMS II Computer Simulation. As cited by HSDB (2005).

US EPA (2013). United States Environmental Protection Agency. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows.

Vighi and Calamari. (1985). Cited by PBT Working group (2008).

Walsh et al. (1985). Cited by ECHA (2013).

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

TRICLOSAN

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

Karsten Schlich, Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology (IME)
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

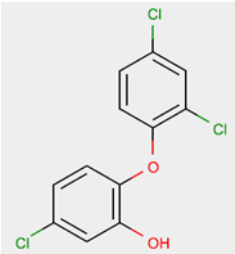
1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 11
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 11
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 14
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 14
4.2 Specific Quality Standard (QS) 15
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 16
5.1 Summary of uses and quantities 16
5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions 16
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 17
6.1 Environmental distribution 18
6.2 Abiotic and biotic degradation 19
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 21
7.1 Estimated concentrations 21
7.2 Measured concentrations 21
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 22
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 22
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 28
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 29
8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms 31
8.5 Secondary poisoning 33
8.6 Human health 35
8.7 Mode of action 36
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 36
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 36
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 37

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
BAF	Bioaccumulation factor
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
bw	body weight
dw	dry weight
ECHA	European Chemical Agency
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
FG	Frischgewicht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAWA	is the German Working Group on water issues of the Federal States and the Federal Government represented by the Federal Environment Ministry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: the lowest tested concentration at which the observed effect is significantly different to the controls
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NICNAS	National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: The highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
POP	Persistent Organic Pollutants
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
SSD	Species Sensitivity Distribution
TDI	Tolerable Daily Intake
UK-TAG	United Kingdom Technical Advisery Group
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
US EPA	United States Environmental Protection Agency
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHO	World Health Organisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Triclosan**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol
CAS Name	2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether
Chemikalienklasse	chlorierte Biphenylether
CAS Nummer	3380-34-5
EC Nummer	222-182-2
Summenformel	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
Strukturformel	
Molare Masse (g.mol^{-1})	289,55

Triclosan ist ein Biozid aus der Gruppe der chlorierter Biphenylether und wird wegen seiner Breitbandwirkung gegen Bakterien, Schimmelpilze und Hefen (Hemmung der Lipid Biosynthese) in verschiedenen medizinischen und nichtmedizinischen Produkten verwendet. Dazu gehören unter anderem Hygieneprodukte wie Mundspülungen, Zahnpasta und Deodorants, dekorative Kosmetik wie Augenmakeup, Textilien wie Sportsocken, außerdem Kissen, Handtücher und Polstermöbel, Plastikprodukte wie Toilettensitze und Zahnbürsten und PVC Teppiche, medizinische Desinfektionsmittel, Pickelcremes und Gele zur Behandlung von Verbrennungen (Health & Environment Canada, 2012).

Für Triclosan wurde, zur Ableitung einer Umweltqualitätsnorm, von dem LAWA-Expertenkreis „Stoffe“ ein Stoffdatenblatt (LAWA, 2010) erstellt. Ebenso wurde in der Schweiz ein Stoffdatenblatt für Triclosan mit abgeleiteten Umweltqualitätsnormen angefertigt (Oekotoxzentrum, 2013). In diesem Gutachten wurden verschiedene Studien zur Wirkung von Triclosan in der Umwelt geprüft und veröffentlicht. Weiterhin liegt ein Bewertungsbericht der UK Technical Advisory Group on the Water Framework Directive zur Erstellung von Umweltqualitätsnormen für spezifische Schadstoffe u.a. Triclosan vor (Aldous et al.). In Kanada wurde ein Bewertungsbericht für Triclosan durch Health Canada und Environment Canada erstellt (Health & Environment Canada, 2012). Des Weiteren liegt ein Bericht zum Verbleib von Triclosan in der Umwelt von US Environmental Protection Agency vor (US EPA, 2008a) und es wurden Daten aus der ECHA Datenbank (ECHA, 2013) für die QS Ableitung genutzt.

Verhalten in der Umwelt

Die chlororganische, phenolische Verbindung ist nur mäßig persistent und nur gering bioakkumulierend, aber aufgrund der Toxizität gegenüber aquatischen Organismen in der EU als „umweltgefährlich“ eingestuft. Durch den Einsatz von Triclosan in verschiedenen Produkten wie z.B. Hygieneprodukten erreicht Triclosan letztlich die Kläranlage. Hier wird Triclosan zu großen Teilen (95%) mit dem Klärschlamm entfernt, verlässt die Kläranlage in geringen Konzentrationen aber auch über den Kläranlagenauslauf in das Oberflächengewässer (Health & Environ-

ment Canada, 2012). Triclosan gelangt somit sowohl über den Abwasserpfad in Oberflächengewässer als auch mit dem Klärschlamm im Rahmen der Düngung von landwirtschaftlichen Flächen auf Boden und kann dann ins Gewässer gelangen (Health & Environment Canada, 2012).

Triclosan ist in wässrigem Milieu bei pH Werten von 4, 7 und 9 und einer Temperatur von 50 C stabil (US EPA, 2008a). Ebenso ist Triclosan gegenüber starken Säuren und Basen stabil (Singer et al., 2002). Die Henry Konstante von Triclosan liegt zwischen 1.5 x 10^{-7} atm/(mol.m^{-3}) (US EPA, 2008b) und 4.99 x 10^{-9} atm/(mol.m^{-3}) (US EPA, 2008b). Aufgrund der geringen Henry Konstante und einer geringen Wasserlöslichkeit von 1,7 – 17 mg.L^{-1} ist das Potential einer Verflüchtigung aus Oberflächengewässern gering.

In Gewässern mit einem pH < 8.0 adsorbiert Triclosan basierend auf einem geschätzten K_{oc} von 9200 (berechnet aus einem log K_{ow} von 4,76) an Schwebstoffe und Sedimentpartikel. Auf Grundlage der berichteten Biokonzentrationsfaktoren für Triclosan ist eine signifikante Bioakkumulation im Nahrungsnetz zu erwarten. Der geschätzte Biokonzentrationsfaktor von 44 bis 4200 stützt diese Hypothese.

Triclosan ist unter aeroben Bedingungen nicht persistent in Luft, Wasser, Boden oder Sediment. Aquatische Metabolismusstudien unter aeroben Bedingungen führten zu einer Halbwertszeit beim Abbau (DT_{50}) zwischen 1,2 – 1,4 Tagen in Wasser und 57,3 – 60,3 Tagen in Sediment. Die berichteten Werte deuten auf einen raschen Abbau von Triclosan im wässrigen Kompartiment hin. Die in dieser Studie betrachtete biologische Abbaubarkeit von Triclosan belegt, dass, basierend auf den Kriterien der Richtlinien für Persistenzen und Bioakkumulation (DT_{50} in Wasser ≥ 182 Tage), Triclosan nicht persistent in Wasser ist (Health & Environment Canada, 2012).

Triclosan hat einen pKa von 7,9 – 8,1 und wird leicht bei Umgebungs-pH ionisiert. Vorwiegend in seiner neutralen Form tritt Triclosan bei einem pH von 7,0, in seiner ionisierten Form bei 8,5 auf. Für organische Moleküle hat sich gezeigt, dass Lipidmembranen seltener passiert werden, wenn sie in ihrer ionisierten Form vorliegen. Dies steht im Einklang mit der hohen Bioakkumulation, die für aquatische Organismen gefunden wurde, die Triclosan bei einem pH unterhalb des pKa ausgesetzt waren. In Gewässern mit einem pH Wert über 8, in dem Triclosan vorwiegend in seiner ionisierten Form vorliegt, war die Bioakkumulation von Triclosan in aquatischen Organismen geringer (UK TAG, 2013).

Ableitung der Qualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Die Qualitätsnorm für den jährlichen Mittelwert (annual average) AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ für Süßwasser wurde als „kritische Qualitätsnorm“ für die Ableitung der Umweltqualitätsnormen bestimmt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ 0,02 µg.L^{-1}) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	Relevante Studie für QN-Ableitung	Bewer-tungs-faktor	Vorläufige QN
$MAC_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 96 h E_rC_{50} : 1,61 µg.L^{-1}	10	0,16 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 96 h E_rC_{50} : 1,61 µg.L^{-1}	100	0,016 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h NOEC : 0,2 µg.L^{-1}	10	0,02 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0,002 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, fw}$	*Chironomus riparius* / 28 d NOEC : 100 000 µg.kg^{-1}	50	2000 µg.kg^{-1}_{dw} 769 µg.kg^{-1}_{ww}
AA-$QS_{sediment, fw, EqP}$	AA-$QS_{sediment, fw}$: 2000 µg.kg^{-1} TG	-	0,85 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, fw, EqP}$	*Hyalella azteca* / 10 d NOEC : 5 µg.L^{-1}	50	235 µg.kg^{-1}_{dw} 90,4 µg.kg^{-1}_{ww}
AA-$QS_{sediment, sw}$	*Chironomus riparius* / 28 d NOEC : 100 000 µg.kg^{-1}	1000	100 µg.kg^{-1}_{dw} 38,5 µg.kg^{-1}_{ww}
$QS_{biota, sec pois}$	Maus / oral / 90 d / wiederholte Verabreichung LOAEL : 25 000 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ NOEC : 125 000 µg.kg^{-1}_{food}	30	4167 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 0,48 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh food}$	RfD-Wert : 300 µg.$kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$	-	18 300 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 2,1 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen-/ Oberflächengewässer

Es wurde eine Bewertung zum Schutz der pelagischen Organismen durchgeführt. Für Arten aus mindestens drei Trophieebenen sind Kurzzeit-Toxizitätsdaten verfügbar. Das niedrigste akute Ergebnis ist die E_BC_{50} von 0,53 µg.L^{-1} für Algen (*Pseudokirchneriella subcapitata*). Der hierbei angegebene EC_{50} bezieht sich auf die Biomasse. Im Rahmen der QS Ableitung sollen, falls vorhanden, Effektkonzentrationen genutzt werden, die sich auf die Wachstumsrate beziehen. Daher wurde für die QS Ableitung für Triclosan ein E_rC_{50} von 1,61 µg.L^{-1} aus einem Versuch mit *Desmodesmus subspicatus* über 96 h herangezogen (ECHA, 2013). Dieser Wert wurde mit einem Bewertungsfaktor von 10 für die MAC-$QS_{freshwater, eco}$ Herleitung verwendet. Dieser Bewertungsfaktor wurde gewählt, da ein Grunddatensatz an Studien vorliegt und der spezifische Wirkmechanismus von Triclosan als Biozid bekannt ist. Mit dem Bewertungsfaktor 10 ergibt sich ein Kurzzeit-Qualitätskriterium MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,16 µg.L^{-1}.

Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen lagen Kurzzeit-Toxizitätsdaten zu mindestens drei Arten aus drei Trophieebenen vor, die aber keine zusätzlichen taxonomischen Gruppen präsentieren. Somit wurde der Bewertungsfaktor 100 für die Ableitung von MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ auf die E_rC_{50} von 1,61 µg.L^{-1} aus dem Versuch mit *Desmodesmus subspicatus* über 96 h angewendet. Daraus ergibt sich ein Umweltqualitätsstandard MAC-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,016 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen-/ Oberflächengewässer

Ergebnisse aus Studien zur chronischen Wirkung von Triclosan sind für Fische, Kleinkrebse, Insekten, Algen und Amphibien verfügbar. Weiterhin sind Informationen über Effekte von Triclosan auf die Lebensgemeinschaft eines künstlichen Fließgewässers (stream mesocosm) erhältlich (NOEC: 0,10 µg.L^{-1}). In den Einzelspeziestests erwiesen sich die Algen (vertreten durch *Pseudokirchneriella subcapitata*) als die empfindlichste identifizierte Organismengruppe, bestätigt durch die niedrigsten akuten Daten. Das niedrigste belastbare Langzeittestergebnis für *Pseudokirchneriella subcapitata* ist die NOEC von 0,2 µg.L^{-1}. Dieser Wert wurde für die AA-QS Ableitung verwendet.
Da Langzeitergebnisse (NOECs) für drei trophische Ebenen (Fisch, Invertebraten und Algen) verfügbar sind, wurde ein Bewertungsfaktor von 10 angewandt. Die Algen wurden in den akuten Tests eindeutig als die empfindlichste taxonomische Gruppe identifiziert (um einen von Faktor von ca. 200 sensitiver als Fische und wirbellose Tiere), und es kann aufgrund des vermeintlichen spezifischen Wirktyps von Triclosan als Biozid davon ausgegangen werden, dass mit den Algen die sensitivste Organismengruppe in der Langzeittestung enthalten war. Bei Verwendung des Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich ein AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,02 µg.L^{-1}.
Die NOEC von 0,1 µg.L^{-1} aus der Fließgewässer Mesokosmos Studie (Nietch et al. 2013), aus der sich unter Verwendung eines Bewertungsfaktors von 5 eine AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 0,02 µg.L^{-1} ableiten lässt, stützt zusätzlich die Ableitung auf Grundlage von Einzelspeziestests.

Meeresumwelt

Für Salzwasserorganismen lagen lediglich Langzeitdaten aus Versuchen mit zwei Algenarten vor, die weniger sensitiv reagierten als die Süßwasseralgen. Es wurde der Bewertungsfaktor 100 auf die Algen-Süßwasser NOEC von 0,2 µg.L^{-1} angewandt und eine AA-$QS_{saltwater,\ eco}$ von 0,002 µg.L^{-1} abgeleitet.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Binnen-/ Oberflächengewässer

Weiterhin wurde eine Bewertung zum Schutz der Sedimentorganismen durchgeführt. Verschiedene Langzeit-Toxizitätsdaten lagen der Ableitung einer AA-$QS_{sediment,\ eco}$ zugrunde. Eine NOEC von 100 000 µg.kg^{-1} TG ergab sich in einem Versuch mit *Chironomus riparius* über 28 Tage in dem das Sediment mit Triclosan versetzt wurde (Memmert, 2006). Zusätzlich lagen NOEC Werte aus Studien mit *Chironomus tentans* und *Hyalella azteca* vor, in denen die Organismen über 10 Tage über die Wasserphase mit Triclosan exponiert wurden (Dussault et al., 2008). Die NOEC lag bei 20 µg.L^{-1} in dem Versuch mit *Chironomus tentans* und 5 µg.L^{-1} in dem Versuch mit *Hyalella azteca*.

Auf Grundlage der chronischen Daten aus zwei verschiedenen trophischen Ebenen wurde ein Bewertungsfaktor von 50 für die AA-QS Ableitung verwendet. Zunächst wurde ein AA-QS auf

Basis der Daten der Toxizität gegenüber Sedimentorganismen bei sedimentbürtiger Exposition bestimmt. Der NOEC lag hier bei 100 000 µg.kg^{-1} TG, wodurch sich unter Anwendung des Bewertungsfaktors von 50 ein AA-$QS_{sediment, fw}$ von 2000 µg.kg^{-1} TG (769 µg.kg^{-1} FG) ergibt. Daraus berechnet sich anhand der Gleichgewichtsverteilung (Gleichungen 6 - 8 aus EC, 2011) unter Berücksichtigung eines K_{oc} Wertes von 47 000 L.kg^{-1} eine $QS_{sediment, fw, EqP}$ von 0,85 µg.L^{-1}.

Aufgrund der stärkeren Toxizität bei Exposition über die Wasserphase wurde ebenfalls eine AA-$QS_{sediment, fw, EqP}$ für diesen Expositionspfad bestimmt. Die Konzentrationen im Sediment und im Wasser wurden anhand der Gleichgewichtsverteilung (EC, 2011) ineinander umgerechnet. Mit der NOEC von 5 µg.L^{-1} aus einem 10 Tage Test (Dussault et al., 2008) mit *Hyalella azteca* und unter der Annahme eines K_{oc} von 47 000 ergibt sich eine NOEC für die Triclosan-Wirkung in Sediment von 11 758 µg.kg^{-1} TG (4522 µg.kg^{-1} FG). Unter Anwendung des Bewertungsfaktors von 50 ergibt sich ein AA-$QS_{sediment, fw}$ von 235 µg.kg^{-1} TG (90,4 µg.kg^{-1} FG).

Bezüglich der Gewässerkonzentration werden die die Sedimentorganismen werden durch die niedrigere „kritische UQN“, den AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,02 µg.L^{-1}, geschützt.
Für den Schutz benthischer Organismen wird der Qualitätsstandard AA-$QS_{sediment, fw}$ von 2000 µg.kg^{-1} TG vorgeschlagen, der aus dem Test mit Sedimentexposition abgeleitet wurde, da dieser den Expositionspfad Sediment - Organismus direkt widerspiegelt.

Meeresumwelt

Zur Beurteilung der Wirkung auf Salzwasserorganismen wurde ebenfalls der Versuch mit *Chironomus riparius* genutzt. In diesem Fall wurde ein Bewertungsfaktor von 1000 verwendet, und es ergab sich eine AA-QS von 100 µg.kg^{-1} Trockenmasse Sediment.

Ableitung der Biota-Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Auch eine Biota-Bewertung war für Triclosan erforderlich, da die Gefahr einer Sekundärvergiftung für Tiere beim Fressen kontaminierter Beute zu erwarten ist. Die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) für Fische weisen jedoch eine große Spannweite (2.7 bis 8700) und sind vom pH-Wert abhängig (Aldous et al., 2013). Es wurde ein $QS_{biota, sec pois}$ abgeleitet. Anhand der vorliegenden Studien mit Mäusen, Hamstern, Kaninchen, Hunden und Pavianen konnte gezeigt werden, dass Mäuse am sensitivsten auf Triclosan reagieren (NICNAS, 2009).

In einer Studie über 13 Wochen wurde eine Toxizität bei Mäusen (hämatologische Parameter, Lebergewicht und Gesamtcholesterin) mit einem NOAEL von 25 000 µg.kg^{-1} $_{dw}$.d^{-1} bestimmt (NICNAS, 2009). Vögel reagierten weniger stark auf Triclosan. In einer 5tägigen Studie, in der Wachteln Triclosan über Futter aufnahmen, ergab sich ein NOAEL von 179 000 µg.kg^{-1} $_{bw}$ .d^{-1} für den Endpunkt Mortalität (NICNAS, 2009). Im Fall der Untersuchungen mit Vögeln lagen hierbei Werte für die beiden bevorzugt zu untersuchenden Arten *Anas Platyrhynchos* und *Colinus virginianus* vor. Die Ergebnisse dieser Studien ergaben, dass Triclosan relativ gering toxisch auf Vögel wirkt.

Für die Ableitung des QS_{biota} wurde gemäß des Draft Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards (EC, 2011) der LOAEL von 25 000 µg.kg^{-1}$_{bw}$ einer Studie mit Mäusen (NICNAS, 2009), die über 90 Tage oral mit Triclosan exponiert wurden, mit einem Faktor 5 in eine NOEC umgewandelt und im Anschluss mit einem Bewertungsfaktor von 30 (90 Tage Studie) in einen $QS_{biota, sec pois}$ von 4167 µg.kg^{-1}$_{biota\ ww}$ umgerechnet.
Unter Verwendung eines maximalen BCF von 8700 kann eine korrespondierende Wasserkonzentration $QS_{biota, sec pois}$ von 0,48 µg.L^{-1} berechnet werden.

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Triclosan weist ein nicht vernachlässigbares Akkumulationspotential in der Nahrungskette auf. Bei einem gemessenen BCF von 44 - 8700 ergibt sich eine klare Tendenz zur Bioakkumulation. Zusätzlich führt die Substanz bei Kontakt zu Irritationen der Haut und der Augen (klassifiziert als H315 und H319). Es wurde eine Bewertung für die menschliche Gesundheit durchgeführt und ein vorläufiger $QS_{biota,\ hh\ food}$, basierend auf dem verfügbaren RfD-Wert von 300 $\mu g.kg^{-1}{}_{bw}.d^{-1}$ (US EPA, 2008 a) abgeleitet. Die $QS_{biota,\ human}$ lag in diesem Fall bei 18 300 $\mu g.kg^{-1}$. Unter Verwendung eines maximalen BCF von 8700 kann eine korrespondierende Wasserkonzentration $QS_{biota,\ hh\ food}$ von 2,1 $\mu g.L^{-1}$ berechnet werden.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

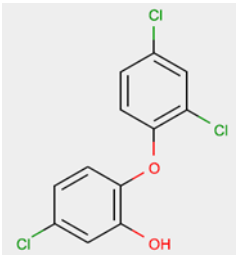
Anhang III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt
Pflanzenschutzmittelrichtlinie (91/414/EEC) **EC Richtlinie 1107/2009**	Nicht aufgeführt als aktive Substanz in Anhang I der Richtlinie 91/414/EEC Nicht aufgeführt
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Anhang I der Richtlinie
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt B und T Kriterien (nach Verordnung (EU) No. 253/2011, Anhang XIII (EU, 2011)) <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser) = 1.2 – 1.4 d (Schwellenwert > 40 d) DT_{50} (Sediment) = 53.7 – 137 d (Schwellenwert > 120 d) DT_{50} (Wasser-Sediment) = 39.8 – 193.7 d (Schwellenwert Wasser > 40 d P; > 60 d vP) <u>Bioakkumulation</u> BCF = 2.7 - 8700 (Schwellenwert > 2000) Log K_{ow} = 4.66 - 5.19 (Schwellenwert > 4.5) <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Es gibt keine Hinweise der chronischen Toxizität oder Spezifische Zielorgan-Toxizität nach wiederholte Exposition (STOT RE Kategorie 1 oder 2). Kriterien für „T Substanz“ erfüllt: Aquatische NOEC Werte < 10 $\mu g.L^{-1}$
Substanzen mit besonderer Besorgnis (SVHC) (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokriner Disruptor	Es gibt Anzeichen auf endokrine Wirkung. Vermutung, dass Triclosan Schilddrüsenhormone von Amphibien beeinflusst

Existierende UQN Vorschläge

Es liegen keine abgeleiteten EU- oder WHO-Trinkwasser-Standards vor; der bevorzugte Regulierungsstandard von 0,1 µg.L^{-1} wurde übernommen. Für Triclosan wurden keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt.

AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,02 µg.L^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,02 µg.L^{-1}	Switzerland (Oekotoxzentrum, 2013)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,05 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,058 µg.L^{-1}	NICNAS (2009)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,10 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
AA-EQS (Coastal water)	0,002 µg.L^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
AA-EQS (Coastal water)	0,005 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
AA-EQS (Saltwater)	0,10 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
AA-EQS (Sediment, Freshwater)	24 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
AA-EQS (Sediment, Coastal water)	2,4 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,02 µg.L^{-1}	Switzerland (Oekotoxzentrum, 2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,28 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,53 µg.L^{-1}	NICNAS (2009)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0,5 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Coastal water)	0,05 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Saltwater)	0,28 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
MAC-EQS (Sedimet, Freshwater)	24 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Sedimet, Coastal waters)	240 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
$EQS_{sediment, fw}$ (Benthic, Freshwater)	2000 µg.kg^{-1} $_{dw}$	LAWA expert group (LAWA, 2010)
$EQS_{sediment, sw}$ (Benthic, Marine)	1000 µg.kg^{-1} $_{dw}$	LAWA expert group (LAWA, 2010)
$EQS_{biota, sec\ pois}$ (Secondary Poisoning)	4000 µg.kg^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
EQS (Secondary Poisoning)	3,8 µg.L^{-1} 33 000 mg.kg^{-1}	Aldous et al. (2013)
$EQS_{biota, hh\ food}$ (fish consumption)	18 300 µg.kg^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
$EQS_{biota, hh\ food}$ (fish consumption)	15 000 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
EQS_{dw} (Drinking water regulation)	0,1 µg.L^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Triclosan**
Chemical name (IUPAC)	5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol
CAS name	2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy-diphenyl-ether
Chemical class	Chlorinated diphenyl ethers
CAS number	3380-34-5
EC number	222-182-2
Molecular formula	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
Molecular structure	
Molecular weight ($g.mol^{-1}$)	289.55

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Triclosan is an antibacterial agent belonging to the chlorinated diphenyl ethers which is added to a wide range of consumer products to offer long lasting protection against bacteria, moulds and yeasts. The majority of its usage is associated with household and personal care products (e.g. toothpastes, mouthwashes, soaps and deodorants). These uses result in the substance being released to the sewerage system where there is the potential for release to the aquatic environment (NICNAS, 2009).
Actually there is a lack of knowledge about the mode of action of triclosan. For *E. coli* McMurry et al. (1998) have shown that triclosan blocks lipid synthesis by a specific inhibition of the enzyme "enoyl-acyl carrier reductase" (ENR). The structure elucidation of this specific inhibition was done by Levy et al. (1999). The results of Franz et al. (2008) suggest that triclosan could also have a decoupling effect in algae (Oekotoxzentrum, 2013).
Triclosan is irritating to the eyes and skin. It can be absorbed through the skin and is classified as a contact allergen. Triclosan is potentially mutagenic and can potentially damage the liver (LAWA, 2010).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not applicable
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included as active substance in Annex I to Directive 91/414/EEC
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils the B and T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)) <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = 1.2 – 1.4 d (P threshold > 40 d) DT_{50} (sediment) = 53.7 – 136.5 d (P threshold > 120 d) DT_{50} (water-sediment) = 39.8 – 193.7 d (threshold water > 40 d P; > 60 d vP) <u>Bioaccumulation</u> BCF = 44 - > 5000 (threshold > 2000) Log K_{ow} = 4.66 - 5.19 (threshold > 4.5) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B), or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). There is no evidence of chronic toxicity or specific target organ toxicity after repeated exposure (STOT RE category 1 or 2) Toxicity criteria is met as follows: Long-term results (NOEC, EC_{10}) < 10 µg.L^{-1} for freshwater organisms
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	There is some evidence of endocrine potential. Probably affecting thyroid hormones of amphibians.

Proposed EQS for triclosan

AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0.02 µg.L^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0.02 µg.L^{-1}	Switzerland (Oekotoxzentrum, 2013)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0.05 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0.058 µg.L^{-1}	NICNAS (2009)
AA-EQS (Aquatic, Freshwater)	0.10 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
AA-EQS (Coastal water)	0.002 µg.L^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
AA-EQS (Coastal water)	0.005 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
AA-EQS (Saltwater)	0.10 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
AA-EQS (Sediment, Freshwater)	24 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
AA-EQS (Sediment, Coastal water)	2.4 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0.02 µg.L^{-1}	Switzerland (Oekotoxzentrum, 2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0.28 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0.5 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Coastal water)	0.05 µg.L^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Saltwater)	0.28 µg.L^{-1}	Aldous et al. (2013)
MAC-EQS (Aquatic, Freshwater)	0.53 µg.L^{-1}	NICNAS (2009)
MAC-EQS (Sediment, Freshwater)	24 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
MAC-EQS (Sediment, Coastal water)	240 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
$EQS_{sediment, fw}$ (Benthic, Freshwater)	2000 µg.kg^{-1}_{dw}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
$EQS_{sediment, sw}$ (Benthic, Marine)	1000 µg.kg^{-1}_{dw}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
$EQS_{biota\_Top\ Predators}$ (Secondary Poisoning)	4000 µg.kg^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
EQS (Secondary Poisoning)	3.8 µg.L^{-1} 33 000 mg.kg^{-1}	Aldous et al. (2013)
$EQS_{biota, hh\ food}$ (fish consumption)	18 µg.kg^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)
$EQS_{biota, hh\ food}$ (fish consumption)	15000 µg.kg^{-1}	Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013)
EQS_{dw} (Drinking water regulation)	0.1 µg.L^{-1}	LAWA expert group (LAWA, 2010)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

AA-$QS_{freshwater, eco}$ is the “critical QS” for the derivation of an Environmental Quality Standard.

An assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of triclosan was undertaken. Acute and long-term toxicity results were available from species across at least three trophic levels (fish, crustacean, insects, algae, protozoa, amphibian and stream mesocosm community). Algae, *Pseudokirchneriella subcapitata* in terms of biomass as an endpoint and *Desmodesmus subspicatus* with growth rate as endpoint, were determined to be the most sensitive organism group. However, the EQS derivation should be based on the endpoint growth rate.

Only little data was available for tests with sediment organisms. However an assessment for a sediment standard was performed and an EQS for the sediment compartment was derived.

A biota assessment has been performed as risks are expected from biomagnification. There are studies with mice, rats, hamsters, rabbits, dogs and baboons (NICNAS, 2009), which show that mice are the most sensitive species.

An assessment for human health was performed as the substance has a potential for bioaccumulation. It is classified as irritating for eyes and skin (H315, H319).

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an ‘overall’ EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.02** **0.002**	**Critical QS is $QS_{freshwater, eco}$** **See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.16** **0.016**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.02	See section 8.3
Pelagic community (marine waters)	[µg.L^{-1}]	0.002	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg^{-1}$_{dw}$]	2000	See section 8.4
Benthic community (marine)	[µg.kg^{-1} $_{dw}$]	100	
Predators (secondary poisoning)	[µg.kg^{-1}] [µg.L^{-1}]	4166 0,48	See section 0
Human health via consumption of fishery products	[µg.kg^{-1}] [µg.L^{-1}]	18 300 2.1	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	0.1	

Short-term data (EC_{50}) and long-term data (NOEC) for e.g. algae, protozoa, crustaceans, insects, fish and stream mesocosm community were available. The short- and long-term results for algae reveal the most critical values, thus algae were considered the most sensitive species group. Data for algae (*Desmodesmus subspicatus*) was applied for the $MAC_{freshwater}$-derivation and data from a study with *Pseudokirchneriella subcapitata* for the AA-$QS_{freshwater}$- derivation. There are also studies on aquatic plants available, which are next to the algae are most sensitive to triclosan based on the EC_{50} values.

An organic carbon adsorption coefficient (K_{oc}) ranging between 9200 – 47454 L.kg^{-1} was determined for triclosan. The estimated log K_{ow} of 4.66 – 5.19 confirms that triclosan is expected to adsorb to suspended solids and sediment. Only little data was available for tests with sediment organisms, a sediment spiked test with *Chironomus riparius* (NOEC of > 100 000 µg.kg^{-1} dry matter) and a water-exposed test with *Hyalella azteca (*LC_{10}/NOEC 5.0 µg.L^{-1}).
For purposes of comparison the *Hyalella azteca* NOEC of 5.0 µg.L^{-1} was converted to sediment concentration according the Technical guidance for deriving environmental quality standards (equations 6 - 8 of EC, 2011) based on the equilibrium partitioning between sediment and water using the K_{oc} of 47000 L.kg^{-1}. The resulting NOEC of 11 758 µg.kg^{-1} dw.

For the derivation of an EQS for the sediment compartment a NOEC of 100 000 µg kg^{-1} dw was used obtained in a sediment spiked test.
Triclosan does exhibit a potential to accumulate in the food web based on a - BCF of 2.7 up to 8700 (Aldous et al., 2013), which is above the trigger value of 100. A biota assessment is required, since a risk of secondary poisoning for predators from eating contaminated pray is expected. Therefore an assessment has been performed as risks are expected from bioaccu-

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

mulation. There are studies with mice, rats, hamsters, rabbits, dogs and baboons (NICNAS, 2009), which show that mice are the most sensitive species. In a study of 13 weeks systemic toxicity (hematological parameters, relative liver weight and total cholesterol) in mice a LOAEL of 25 000 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ was observed (NICNAS, 2009). Birds are less sensitive according to a 5-day feeding study with quails, which has resulted in a NOAEL of 179 000 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ for mortality (NICNAS, 2009).

Neither a genotoxic potential, nor a carcinogenic potential or a reproductive toxicity has been shown for triclosan, so it is not classified as CMR substance. However, an assessment for human health was performed, as the substance is classified as irritating for eyes and skin (H315, H319). A reference dose for triclosan for a chronic oral exposure (RfD - value) of 300 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$, based on a chronic toxicity study with baboons, is available from the US EPA.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol) is used as a material preservative and as an antimicrobial ingredient in a variety of consumer products to stop the growth of bacteria, fungi and mildew and to deodorize. The potential sources of exposure to triclosan include consumer products treated with or containing triclosan (including, but not limited to, cosmetic products, treated textiles and food contact materials, such as cutting boards and countertops), drinking water contaminated with triclosan, breast milk and contaminated household dust (Health & Environment Canada, 2012).

Exact data on consumption in Germany and other countries are not available, since in products unknown quantities are imported. Wind et al. (2004) estimate a consumption of 40 tons per year for Germany (based on a specification of CIBA, 1990 for per capita consumption of 0.5 g per day). In Singer et al. (2002) a consumption of about 350 tons is indicated (based on a publication by CIBA, 1999 Facts Sheet: Calculation of PEC triclosan) for Europe and of 450 tons in the USA (von der Ohe et al., 2011). These production volumes of triclosan are consistent with Dye et al. (2007) where annual production and import volumes of triclosan are reported in the order of 10 to 1000 tons for Europe (Windler et al., 2013). Approximately 20% of the consumption in Europe would lead to an annual consumption of about 70 t in Germany (based on the population of Germany related to the total population in the EU).

5.2 Summary of Estimated Environmental Emissions

Not concerned.

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Triclosan is hydrolytically stable at pH 4, 7 and 9 at 50°C (US EPA, 2008b). It is also stable against strong acids and bases (Singer et al., 2002). The Henry's Law constant of triclosan ranges from 1.5 x 10^{-7} atm/(mol.m^{-3}) (US EPA, 2008b) to 4.99 x 10^{-9} atm/(mol.m^{-3}) (US EPA, 2008b). The low Henry's Law constant and a low water solubility of 1700 – 17000 µg.L^{-1} indicate that there is no potential to volatise from the water surface.

According to the Aldous et al. (2013) triclosan is expected to adsorb to suspended solids and sediment based on an estimated K_{oc} value of 9200 (determined from a log K_{ow} of 4.76) in receiving waters with a pH < 8.0.
Due to the reported BCFs a significant bioaccumulation of triclosan in the food web is expected. The BCF of 2.7 to 8700 supports this hypothesis (Aldous et al., 2013).

Triclosan is not persistent in air, water, soil or sediment under aerobic conditions (US EPA, 2008a). Aerobic aquatic metabolism studies show a biodegradation (DT_{50}) ranging between 1.2 - 1.4 days in water and 57.3 - 60.3 days in sediment. These reported values indicate a rapid degradation of the substance in the water compartment. The considered biodegradation of triclosan gives evidence that this substance is not persistent in water, based on the criterion set out in the Persistence and Bioaccumulation Regulations (DT_{50} (water) ≥ 182 days) (Health & Environment Canada, 2012). Photolytically, triclosan degrades rapidly under continuous irradiation from artificial light at 25°C in a pH 7 aqueous solution, with a calculated aqueous photolytic half-life of 41 minutes. One major degradation product has been identified, namely DCP (2,4-dichlorophenol), which was a maximum of 93.8 - 96.6% of the applied triclosan at 240 minutes post-treatment (US EPA, 2008a).

Triclosan has a pKa of 7.9 – 8.1 and readily ionises at environmental pH. The substance is predominantly in its neutral form at pH 7.0, whereas the ionised form prevails at pH 8.5. Organic molecules have been shown to be less likely to cross lipid membranes in their ionised state. This is consistent with the great bioaccumulation found in aquatic organisms exposed to triclosan at pH below the pKa. In waters above pH 8.0 the predominance of the ionised form of triclosan results in lower levels of bioaccumulation (Aldous et al., 2013).

Metabolites

Several studies highlight the production of methyl-triclosan during wastewater treatment, probably due to microbial methylation. Bester (2003) estimates a conversion rate of 1 % of triclosan to methyl-triclosan during STP (secondary) treatment. Methylation of triclosan may also continue after wastewater treatment in the receiving environment. One major characterised degradation product formed in soil was also methyl-triclosan. Methyl-triclosan is more persistent and bioaccumulative than triclosan. Another metabolite produced by photolysis is 2,4-dichlorophenol.
Triclosan can be converted to the dioxin dichlorodibenzo-p-dioxin (Lores et al., 2005) by UV irradiation. With an estimated log K_{ow} of 5.63 (US EPA, 2008a) this transformation product is more bioavailable than triclosan itself, and a potential genotoxicity cannot be excluded for this degradation product (Oekotoxzentrum, 2013).

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility (µg.L^{-1})	10 000	Gestis, 2009 US EPA, 2008a NICNAS, 2009
	17 000	Rüdel et al., 2004
	12 000	CIBA, 1999
	4620 (calculated)	US EPA, 2008b
	1700 (calculated)	SPARC, 2010
	12 ppm 2 ppm	US EPA, 2008b
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	0.0007	CIBA, 1990
	0.0005	CIBA, 1999
	0.0004	Merck Index, 1983
	0.00062	US EPA, 2008b
	10E$^{-8.83}$ atm (calculated)	SPARC, 2010
	4 x 10^{-4} at 25°C 3 x 10^{-3} at 20°C 4 x 10^{-6} mm Hg at 20°C	US EPA, 2008a
Henry's Law constant	2.51E^{-07} atm/(mol.m^{-3}) (calculated)	SPARC, 2010
	4.99E^{-09} atm/(mol.m^{-3}) (calculated)	US EPA, 2008b
	1.5 x 10^{-7} atm/(mol.m^{-3})	US EPA, 2008b
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	K_{OC} = 47 500 L.kg^{-1} K_{OC} = 47 000 L.kg^{-1} K_{OC} = 47 454 L.kg^{-1} Note: this study measured adsorption of ^{14}C-triclosan to suspended solids (49600 µg.L^{-1}) obtained from deactivated sewage sludge with a total organic carbon (TOC) content of 45.5 % and therefore may not be a good representation of soil K_{oc}.	Rüdel et al., 2004 ABC Laboratories Inc., (1997)
Suspended matter – water partition coefficient($_{Ksusp-water}$)	$K_{susp-water}$ = 4556.4 m^3.m^{-3}	NICNAS, 2009

Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	4.66 (calculated)	US EPA, 2008b
	4.76	US EPA, 2008b
	5.19 (calculated)	SPARC, 2010
BCF (measured)	44 – 89	EURAS, 2007
	642 (calculated)	US EPA, 2008b
	4200	CIBA, 1990
	>5000 (POP criteria concering bioaccumulation)	US EPA, 2008b
BAF	1130 (calculated)	US EPA, 2008b

6.2 Abiotic and biotic degradation

		Master reference
Hydrolysis	DT_{50} = > 1 year	NICNAS, 2009
	DT_{50} = pH 4: stable (at 50°C) DT_{50} = pH 7: stable (at 50°C) DT_{50} = pH 9: stable (at 50°C)	US EPA, 2008a
Photolysis	DT_{50} (air) = 2 – 2000 d Aqueous photolysis half-life = 41 min. Degradate: DCP (2,4-dichlorophenol): Chemical formula: $C_6H_4Cl_2O$ CAS No.: 120-83-2	NICNAS, 2009 US EPA, 2008a
Aerobic aquatic metabolism	<u>Half-life (river water - sandy loam sediment)</u> DT_{50} = 1.3 d, water DT_{50} = 53.7 d, sediment DT_{50} = 39.8 d, total system <u>Half-life (pond water - silty clay loam sediment)</u> DT_{50} = 1.4 d, water DT_{50} = 60.3 d, sediment DT_{50} = 55.9 d, total system Degradate: methyl triclosan	US EPA, 2008a

	Half-life (river water - sandy loam sediment) DT_{50} = 1.2 d, water DT_{50} = 56.8 d, sediment DT_{50} = 48.5 d, total system Half-life (pond water - silty clay loam sediment) DT_{50} = 1.3 d, water DT_{50} = 53.7 d, sediment DT_{50} = 50.6 d, total system Degradate: methyl triclosan. River water – sediment study DT_{50} = 1.2 d, water DT_{90} = 4.0 d, water DT_{50} = 56.4 d, sediment DT_{90} = 187.3 d, sediment DT_{50} = 41.1 d, total system DT_{90} = 136.5 d, total system Pond water – sediment study DT_{50} = 1.4 d, water DT_{90} = 4.5 d, water DT_{50} = 56.3 d, sediment DT_{90} = 186.9 d, sediment DT_{50} = 58.3 d, total system DT_{90} = 193.7 d, total system	NICNAS, 2009 ECHA; 2013
Biodegradation	Ready biodegradable: No Biodegradability in a sandy loam and sewage sludge; half-life = 5.2 ± 1.7 days.	Aldous et al., 2013 US EPA, 2008a

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	Predicted Environmental Concentration (PEC)	Master reference
Freshwater	-	-
Marine waters (coastal and/or transitional)	-	-
Sediment	-	-
Biota (freshwater)	-	-
Biota (marine)	-	-
Biota (marine predators)	-	-

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater	LOQ – 0.691 µg.L^{-1} (Canada) 2.300 µg.L^{-1} (USA) 0.060 – 0.120 µg.L^{-1} (Texas, USA) 0.050 – 0.150 µg.L^{-1} (Japan) 0.0014 – 0.074 µg.L^{-1} (Switzerland) Methyl-triclosan 0.0001 – 0.017 µg.L^{-1} (Canada) 0.05 – 0.08 µg.L^{-1} (Texas, USA)	Health & Environment Canada, 2012
Marine waters (coastal and/or transitional)	-	-
WWTP effluent	0.03 – 4.160 µg.L^{-1} (Canada) 0.240 – 0.410 µg.L^{-1} (USA) 1.610 – 2.700 µg.L^{-1} (USA) 0.07 – 0.650 µg.L^{-1} (Switzerland) Methyl-triclosan 0.002 – 0.05 µg.L^{-1} (USA) 0.002 – 00.11 µg.L^{-1} (Switzerland)	Health & Environment Canada, 2012
Sediment	0.005 µg.g^{-1} dw (Switzerland)	Singer et al., 2002
	0.008 – 0.017 µg.g^{-1} dw (Switzerland)	Remberger et al., 2002
	0.0565 – 0.739 µg.g^{-1} dw (China)	Zhao et al., 2010
Biota	-	
Biota (marine predators)	-	-

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The presented data was extracted from “Schweizer Stoffdatenblattentwurf für Triclosan” (Oekotoxzentrum, 2013), the LAWA expert group “substances” (LAWA, 2010), ECHA (2013), Environment Canada (Health & Environment Canada, 2012) and from NICNAS (2009). This assessment and the associated data had already undergone thorough peer review and were considered as valid. In addition, a literature search was performed.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Acute and chronic toxicity results are available for species across at least three trophic levels (fish, invertebrates, algae, protozoa, bacteria). Long-term results are available for fish (early life stage test), invertebrates (*Daphnia magna* reproduction, insects), algae and amphibia. Furthermore, informations on a stream mesocosm community are available from a previously published study.

Concerning acute effects, freshwater algae are the most sensitive taxonomic group. The lowest short-term result for algae is the E_BC_{50} of 0.53 µg.L^{-1} for *Pseudokirchneriella subcapitata* in terms of biomass as endpoint and an E_rC_{50} of 1.61 µg.L^{-1} in a test with *Desmodesmus subspicatus* considering the growth rate as endpoint. Other taxa (invertebrates and fish) appeared to be less sensitive, only aquatic plants (*Lemna gibba*) appeared to have sensitivity towards triclosan which is comparable to algae. Since the growth rate is the relevant parameter for the EQS derivation the E_rC_{50} of 1.61 µg.L^{-1} is used for MAC-QS-derivation in the freshwater environment.

For the marine ecosystem considerably fewer studies for the derivation of a MAC-EQS derivation are available (marine algae and invertebrates). Again the algal species react most sensitive to exposure to triclosan. For sediment organisms acute data was found for marine invertebrates (*Americamysis bahia, Ampelisca abdita*) which are by far less sensitive to triclosan than algae.

In terms of chronic aquatic ecotoxicity the algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*) are considered to be the most sensitive organism group. The lowest long-term test result for the most sensitive species (*Pseudokirchneriella subcapitata)* is the NOEC of 0.2 µg.L^{-1}. This value is used for the AA-EQS-derivation. The group of invertebrates (*Ceriodaphnia dubia, Daphnia magna*) is less sensitive to triclosan.

For the marine environment long-term studies with algae could be found. Data about effects of triclosan to invertebrates or fish were not available. The toxicity to marine algae is less pronounced than to freshwater algae.

In addition the effect of triclosan on the midge *Chironomus riparius* (sediment organism) was examined.

Endocrine disrupting potential

The molecular structure of triclosan resembles that of several non-steroidal estrogens, such as diethylstilbestrol and bisphenol A, containing two phenol functional groups. This suggests the potential to act as an endocrine-disrupting agent (Ishibashi et al., 2004). Alerts for high-toxicity classification were found for triclosan: estrogen receptor binding (strong binder), acute aquatic toxicity by OASIS (phenols and anilines) and high hazard class according to Cramer rules. These alerts suggest that triclosan exerts toxicity beyond a baseline narcotic MOA (Health & Environment Canada, 2012).

Ishibashi et al. (2004) studied the effects of triclosan on the early life stages and reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*). Among other findings, they observed that gonadosomatic and hepatosomatic indices were significantly higher in adults exposed to concentrations of 20 $\mu g.L^{-1}$ and higher. Also, concentrations of hepatic vitellogenin were increased significantly in males exposed to 20 and 100 $\mu g.L^{-1}$ (Health & Environment Canada, 2012).
Investigations by Foran et al. (2000) of possible estrogenic properties of triclosan on the same fish species indicated that this substance does not display estrogenic activity at levels ranging from 1 to 100 $\mu g.L^{-1}$. In a study conducted on male western mosquitofish (*Gambusia affinis*), Raut and Angus (2010) observed a significant increase in normally female-limited vitellogenin mRNA expression at a triclosan treatment of 101 $\mu g.L^{-1}$. In this study, which suggested that triclosan has the potential to act as an endocrine disruptor in male mosquitofish, it was also found that triclosan both decreased sperm counts and increased the mean hepatosomatic index at 101 $\mu g.L^{-1}$. Triclosan has been shown to have endocrine disruption effects in amphibians at environmentally realistic concentrations. Studies do not demonstrate a consistent effect of triclosan on thyroid-mediated amphibian metamorphosis (Veldhoen et al., 2006). However, they demonstrated effects on developmental stage and a significant TRβ mRNA induction at 1.5 and 7.2 $\mu g.L^{-1}$ in a not dose-related manner (Fort et al., 2010 and 2011).

These effects suggest that triclosan may interfere with the action of natural thyroid hormone in amphibians. The lowest concentration which induced an endocrine effect on freshwater organisms is with 1.5 $\mu g.L^{-1}$ 75-times higher than the lowest long-term NOEC of 0.2 $\mu g.L^{-1}$ obtained in standard aquatic toxicity studies.
Therefore, the derived AA-$QS_{freshwater, eco}$ is protective regarding endocrine effects of triclosan on aquatic organisms

ACUTE EFFECTS			Master reference
Algae & aquatic plants **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h E_yC_{50} : 0.53	Yang et al., 2008
		Desmodesmus subspicatus / 96 h E_rC_{50} : 1.61 E_yC_{50} (72 h): 1.4	ECHA, 2013
		Desmodesmus subspicatus / 72 h E_rC_{50} : 2.8 E_yC_{50} : 0.7	Orvos et al., 2002
		Anabaena flos-aquae / 96 h E_BC_{50} : 0.97	Orvos et al., 2002
		Navicula pelliculosa / 96 h E_BC_{50} : 19.1	Orvos et al., 2002
		Lemna gibba / 6 d EC_{50} : 26.3	Küster et al., 2007
		Lemna gibba / 7 d EC_{50} : > 62.5	Orvos et al., 2002
	Marine	*Dunaliella tertiolecta* / 96 h E_BC_{50} : 3.55	DeLorenzo et al., 2008
		Skeletonema costatum / 96 h E_rC_{50} : > 66.0	Orvos et al., 2002
		Rhodomonas salina / 72 h E_rC_{50} : 168	McHenry et al., 2006b
		Isochrysis galbana / 72 h E_rC_{50} : 182	McHenry et al., 2006b
		Tetraselmis chuii / 72 h E_rC_{50} : 83.8	McHenry et al., 2006b
		Chaetocerus gracilis / 72 h E_rC_{50} : 183	McHenry et al., 2006b
		Nannochloropsis oculata / 72 h E_rC_{50} : 165	McHenry et al., 2006b

	Methyl-triclosan		
	Freshwater	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h E_rC_{50} : 170	ECHA, 2013
		Desmodesmus subspicatus / 96 h E_BC_{50} : 120	NICNAS, 2009
Invertebrates **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Ceriodaphnia dubia* / 48 h EC_{50} (pH 6.8 – 7.0): 120 EC_{50} (pH 7.4 – 7.6): 182 EC_{50} (pH 8.0 – 8.2): 236 EC_{50} (pH 8.2 – 8.5): 409	Orvos et al., 2002
		Daphnia magna / 48 h EC_{50}: 191	ECHA, 2013
		Daphnia magna / 48 h EC_{50}: 260	Harada et al., 2008
		Daphnia magna / 48 h EC_{50} : 390	Orvos et al., 2002
	Marine	*Palaemonetes pugio* / 48 h EC_{50}: 154	DeLorenzo et al., 2008
		Americamysis bahia / 96 h LC_{50}: 74.3	Perron et al., 2012
		Ampelisca abdita / 96 h LC_{50}: 73.4	Perron et al., 2012
		Palaemonetes pugio / 96 h LC_{50} (Adult): 305 LC_{50} (Larvae): 154 LC_{50} (Embryo): 651	DeLorenzo et al., 2008
	Sediment (marine)	*Americamysis bahia* / 10 d LC_{50}: 256 000	Perron et al., 2012
		Americamysis bahia / 7 d LC_{50}: 257 000	Perron et al., 2012
		Ampelisca abdita / 10 d	Perron et al., 2012

		LC_{50}: 260 000	
		Ampelisca abdita / 7 d LC_{50}: 303 000	Perron et al., 2012
	Methyl-triclosan		
	Freshwater	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : > 180	ECHA, 2013
Fish **(µg.L^{-1})**	**Freshwater**	*Leopomis macrochirus* / 96 h LC_{50} : 370	Orvos et al., 2002
		Oncorhynchus mykiss / 96 h LC_{50} : 350	ECB, 2004
		Pimephales promelas / 96 h LC_{50} : 260	Orvos et al., 2002
		Leuciscus idus / 96 h LC_{50} : 560	ECB, 2004
		Oryzias latipes / 96 h LC_{50} : 600	Kim et al., 2009
		Oryzias latipes / 96 h LC_{50} : 399	Ishibashi et al., 2004
		Xiphophorus helleri / 96 h LC_{50} : 1470	Liang et al., 2013
	Methyl-triclosan		
	Freshwater	*Danio rerio* / 96 h LC_{50} : 4370	ECHA, 2013
	Marine	No data	
	Sediment	No data	-
Other taxa **[µg.L^{-1}]**	**Freshwater**	*Paramecium caudatum* / 96 h EC_{50} : 399	Miyoshi et al., 2003
		Sacharomyces cerevisiae / 72 h EC_{50} : 4.24	Svobodova et al., 2009
	Marine	*Vibrio fisheri* / 15 min EC_{50} : 150	Tatarazako et al., 2004

CHRONIC EFFECTS			**Master reference**
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Anabaena flos-aquae* / 96 h NOEC : 0.81	ICS, 2013
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h NOEC : 0.2	Yang et al., 2008
		Desmodesmus subspicatus / 72 h NOE_rC : 0.5	Orvos et al., 2002
	Marine	*Dunaliella tertiolecta* / 96 h NOEC : 1.6	De Lorenzo et al., 2008
		Skeletonema costatum / 96 h NOEC : 12.6	Carolina Ecotox Inc., 1997
	Methyl-triclosan		
	Freshwater	*Desmodesmus subspicatus* / 72 h E_rC_{10} : 76 NOE_rC : 40	ECHA, 2013
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d / measured NOEC : 26	ECHA, 2013
		Daphnia magna / 21 d / NOEC : 40	Orvos et al., 2002
		Ceriodaphnia dubia / 7 d / pH 7 NOEC : 6.0	Orvos et al., 2002
		Brachionus calyciflorus / 48 h NOEC : 50.0	Ferrari et al., 2002
	Marine	no data	-
	Sediment	*Chironomus tentans* / 10 d / survival NOEC : 20.0	Dussault et al., 2008
		Hyalella atzteca / 10 d / survival NOEC : 5.0	Dussault et al., 2008
Invertebrates ($\mu g.kg\ dw^{-1}$)	**Sediment**	*Chironomus riparius* / 28 d NOEC : ≥100 000	Memmert, 2006
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* / ELS / 61 d post hatch NOEC : 34.1	Orvos et al., 2002, ECHA, 2013

		Danio rerio / ELS / 10 d NOEC : 200	Ferrari et al., 2002
	Marine	no data	-
	Sediment	no data	-
Other taxa **[µg.L^{-1}]**	**Freshwater**	*Xenopus laevis* / 21 d / Metamorphose NOEC : 400	Fort et al. 2010, 2011
Mesocosm **[µg.L^{-1}]**	**Freshwater**	Stream mesocosm, indoor, 56 d benthic community, reduction of Ostracoda (Crustacea) count NOEC 0.1	Nietch et al. 2013

8.2 Derivation of the MAC-QS$_{WATER}$

Freshwater environment

- Assessment factor (AF) approach

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The lowest short-term result based on growth rate is the E_rC_{50} of 1.61 µg.L^{-1} for algae (*Desmodesmus subspicatus).* This data is used for the MAC-QS$_{freshwater, eco}$-derivation applying an assessment factor of 10.

An uncertainty impeding a comparison of the sensitivities of different taxonomic groups is the pH value in the test system. Triclosan has a pKa of 8.01, therefore it cannot be excluded that the test pH may have a significant effect on the toxicity.

However, when deriving a MAC-EQS according to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011) for deriving EQS that can be based on acute L(E)C_{50} values representing at least three trophic levels, a safety factor of 10 is applied to the lowest value, if this value has been determined for a particularly sensitive species. The available data show that the algae clearly represent the most sensitive species. Consequently, a lowering of the assessment factor from 100 to 10 would be justified.
The quality standard derivation results in a MAC-QS$_{freshwater, eco}$ value of 0.16 µg.L^{-1} using an assessment factor of 10.

- Species Sensitivity Distribution (SSD) approach

Aldous et al. (2013) derived different $HC_{5,50}$ values within a SSD for short-term effects. On basis that algae are the taxonomic group most sensitive to triclosan, different SSDs were prepared. Considering all freshwater toxicity data a HC5,50 value of 0.68 µg.L^{-1} was calculated whereas the HC5,50 was 0.13 µg.L^{-1} considering only freshwater algal species (4 species) and 9.7 µg.L^{-1} for all freshwater species except algae. If the HC5,50 value is calculated from an SSD which comprises all algal data (i.e. also the data for the marine algae *Skeletonema costatum*) then the resulting value is 0.096 µg.L^{-1} (Aldous et al., 2013).
Applying an assessment factor of 5 on the $HC_{5,50}$ of 0.68 µg.L^{-1} (considering all freshwater species) a MAC-QS$_{freshwater, eco}$ of 0.136 µg.L^{-1} will be obtained. This value is in good agreement with the MAC-QS$_{freshwater, eco}$ value of 0.16 µg.L^{-1} obtained with deterministic approach above.

Marine environment

Only a few tests were conducted with marine species. No evidence of different sensitivities of freshwater and marine species was revealed in these tests. Therefore, to derive the EQS for the marine environment and for the freshwater environment the same data was used.

Short-term results from at least three species representing three trophic levels are available. The lowest short-term result is the EC_{50} of 1.61 µg.L^{-1} for algae (*Desmodesmus subspicatus).* This data is used for the MAC-$QS_{saltwater, eco}$-derivation applying an assessment factor of 1000. If the EC_{50} has been determined with particularly sensitive species the assessment factor can be lowered to 100 (EC, 2011). For triclosan data on acute effects on algae, representing the most sensitive aquatic species, are available; therefore an assessment factor of 100 is justified.

The quality standard derivation results into a MAC-$QS_{saltwater, eco}$ value of 0.016 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

- Assessment factor (AF) approach

The lowest long-term test result was assessed for algae with a NOEC of 0.2 µg.L^{-1} for *Pseudokirchneriella subcapitata*. Based on this data, algae are considered to be the most sensitive species. This is confirmed by the acute data set clearly indicating that alga is the most sensitive organism. The NOEC value for *Pseudokirchneriella subcapitata* was used for the AA-QS-derivation.
The assessment factor of 10 has been applied though long-term results (NOECs) are available for three trophic levels (fish, invertebrates and algae).

Using an assessment of 10 leads to an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.02 µg.L^{-1}. In addition, the derivation based on single species tests is confirmed by a mesocosm study (Nietch et al., 2013). In this study a NOEC of 0.1 µg.L^{-1} was obtained. Using an assessment factor of 5 on the NOEC of 0.1 µg.L^{-1} the AA $QS_{freshwater, eco}$ is 0.02 µg.L^{-1}.

- Species Sensitivity Distribution (SSD) approach

As part of the draft material data sheet for triclosan from Switzerland (Oekotoxzentrum, 2013) two SSDs on the chronic toxicity of triclosan (Capdevielle et al., 2008 and Lyndall et al., 2010) were discussed. It turned out that the HC_5 values obtained by Capdeville et al. (1.55 µg.L^{-1}) and Lyndall et al. (0.8 µg.L^{-1}) were significantly higher than the lowest reliable NOEC value of 0.2 µg.L^{-1} reported by Yang et al. (2008). Since the data were not normally distributed, the HC_5 values are not suitable according to Guidance Document No. 27 for EQS (EC, 2011). In addition, an HC_5 of 0.1 µg.L^{-1} for triclosan was calculated by the LAWA expert group "Substances" using 17 chronic toxicity NOEC values. Application of a safety factor of 5 resulted in an AA-EQS-proposal for aquatic communities (freshwater) of 0.02 µg.L^{-1} triclosan. This value is in line with the EQS for triclosan calculated in the present work.

The freshwater long-term data compiled in the present work were used for a SSD on the chronic toxicity of triclosan. In summary, the database applied for a species sensitivity distribution (SSD) includes 11 NOEC/EC_{10} from different species covering 7 taxonomic groups (cyanobacteria, algae, crustacean, rotifera, insecta, fish and amphibia). The geometric mean from data of two 21-d *Daphnia magna* reproduction tests was used for SSD calculation. The SSD graph is shown below.
The primary producers (algae and cyanobacteria) are the most sensitive groups, whereby the eucorytic algae are supposed to be of higher sensitivity than the cyanobacteria. Thus, the SSD

approach including only seven taxonomic groups but also the most sensitive groups is considered to be acceptable in this case. A median HC_5 of 0.169 µg.L^{-1} was estimated. The data are normally distributed at significant level p ≤ 0.1 (as the input number is lower 20 (n<20), only Anderson-Darling test for normality was considered).
As the data set for the SSD-approach consisted of only seven taxonomic groups a factor of 5 was applied for QS derivation resulting into an $AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ of 0.034 µg.L^{-1}. This value is in good agreement with the proposed $AA\text{-}QS_{freshwater}$ for triclosan of 0.02 µg/L calculated using the deterministic approach.
The $AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$ derived by means of the AF-method is proposed for tentative QS since it is considered more conservative and more reliable.

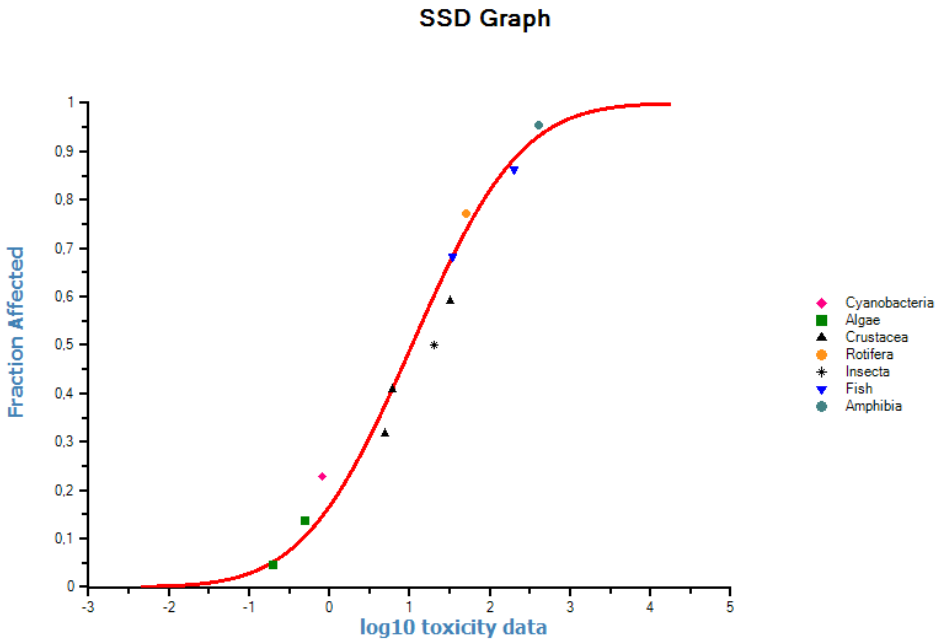


Figure 1: Cumulative distribution function of freshwater long-term data (µg L^{-1}) for triclosan

Anderson-Darling test for normality

Sign. level	Critical	Normal?
0,1	0,631	Accepted
0,05	0,752	Accepted
0,025	0,873	Accepted
0,01	1,035	Accepted

AD Statistic: 2,58E-1
n: 11

Parameters of the normal distribution

Name	Value	Description
mean	1,03E0	mean of the log toxicity values
s.d.	1,06E0	sample standard deviation
n	1,10E1	sample size

HC5 results

Name	Value	log10(Value)	Description
LL HC5	1,097E-2	-1,960E0	lower estimate of the HC5
HC5	1,694E-1	-7,711E-1	median estimate of the HC5
UL HC5	8,395E-1	-7,600E-2	upper estimate of the HC5
sprHC5	7,654E1	1,884E0	spread of the HC5 estimate

Table 1: Characteristica of the SSD function of freshwater long-term data (µg L^{-1}) for triclosan

For the SSD chronic effect data were used from freshwater algae (*Anabaena flos-aquae*, *Pseudokirchneriella subcapitata, Desmodesmus subspicatus*), invertebrates (geometric mean of the two *Daphnia magna* reproduction tests, *Ceriodaphnia dubia, Brachionus calyciflorus*, *Chironomus tentans and Hyalella Azteca*), fish (*Oncorhynchus mykiss, Danio rerio*) and amphibian organism (*Xenopus laevis*). The used NOEC data corresponding to the different freshwater organisms is compiled in the table about chronic effects above.

Marine environment

Only little data is available for marine species. There are indications of differing sensitivities between freshwater and marine algal species. However, since the sensitivity of the freshwater algae is higher than that of the marine species, the same data were used as applied for the derivation of the EQS of freshwater organisms.

The lowest long-term test result was assessed for algae with a NOEC of 0.2 $\mu g.L^{-1}$ for *Pseudokirchneriella subcapitata*. Based on this data, algae are considered to be the most sensitive species. This is confirmed by the acute data set clearly indicating that alga is the most sensitive organism. The NOEC value for *Pseudokirchneriella subcapitata* was used for the AA-QS derivation. In this case an assessment factor of 100 was applied as proposed in the "Draft Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards". Using an assessment of 100 leads to an AA-$QS_{saltwater,\ eco}$ of 0.002 $\mu g.L^{-1}$.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

Three long-term toxicity data for sediment-dwelling organisms were used for the derivation of a $QS_{sediment}$. A NOEC of 100 000 $\mu g.kg^{-1}$dw in a study with *Chironomus riparius* over 28 days in which the sediment was spiked with triclosan was found (Memmert, 2006). In addition, NOEC values were available from studies with *Chironomus tentans* and *Hyalella azteca*. Herein the organisms were exposed for 10 days via the water phase with triclosan (Dussault et al., 2008). The NOEC was 20 $\mu g.L^{-1}$ and 5 $\mu g.L^{-1}$ respectively.

Based on the chronic effect data from two different trophic levels an assessment factor of 50 for the derivation of a $QS_{sediment}$ was used. First a $QS_{sediment}$ was determined based on the data of the test with spiked sediment. The NOEC was here at 100 000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$. An assessment factor of 50 was applied resulting in an AA-$QS_{sediment}$ of 2000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$ (769 $\mu g.kg^{-1}_{ww}$). Based on the equilibrium partitioning distribution (Equation 6 - 8 of EC, 2011) taking into account a K_{oc} value of 47 000 $L.kg^{-1}$ a $QS_{sediment,\ fw,\ EQP}$ of 0.85 $\mu g.L^{-1}$ was calculated.

Due to the higher toxicity at exposure via the water phase also a $QS_{sediment,\ fw.\ EqP}$ for this exposure pathway was determined. The concentration in the sediment and water was converted based on the equilibrium partitioning (equations 6 - 8; EC, 2011). Based on the NOEC of 5 $\mu g.L^{-1}$ from a 10 days trial (Dussault et al., 2008) with *Hyalella azteca* and assuming a K_{oc} of 47 000 a minimum toxic concentration for sediment of 11 758 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$ (4522 $\mu g.kg^{-1}_{ww}$) was calculated which is lower than the NOEC of the sediment spiked-test. Applying an assessment factor of 50 resulted in a $QS_{sediment,\ fw,\ EqP}$ of 235 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$ (90.4 $\mu g.kg^{-1}_{ww}$).

Taking into account the different AA- $QS_{sediment}$ for the freshwater level, the sediment-dwelling organisms are protected by the lower critical AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ of 0.02 $\mu g.L^{-1}$.
For the protection of the benthic organisms the quality standard AA-$QS_{sediment}$ of 2000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$ derived from the sediment spiked test is proposed as the relevant AA-$QS_{sediment}$, since this test directly reflects the exposure pathway sediment – organism.

The EQS-derivation for sediment in the marine environment was based on the NOEC of ≥ 100 000 µg.kg$^{-1}_{dw}$ from a study with *Chironomus riparius* over 28 days. For the protection of marine sediment organisms an assessment factor of 1000 is recommended. The EQS-derivation for triclosan in sediment results into a $QS_{sediment}$ value of 100 µg.kg$^{-1}_{dw}$ (38.5 µg.kg$^{-1}_{ww}$).

Tentative QS_{water}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
$MAC_{freshwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 96 h EC_{50} : 1.61 µg.L^{-1}	10	0.16 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater, eco}$	*Desmodesmus subspicatus* / 96 h EC_{50} : 1.61 µg.L^{-1}	100	0.016 µg.L^{-1}
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Pseudokirchneriella subcapitata* / 72 h NOEC : 0.2 µg.L^{-1}	10	0.02 µg.L^{-1}
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0.002 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, fw}$	*Chironomus riparius* / 28 d NOEC : 100 000 µg.kg^{-1}	50	2000 µg.kg$^{-1}_{dw}$
AA-$QS_{sediment, fw, EqP}$	AA-$QS_{freshwater\ sediment}$: 2000 µg.kg$^{-1}_{dw}$	-	0.85 µg.L^{-1}
AA-$QS_{sediment, fw, EqP}$	*Hyalella azteca* / 10 d NOEC : 5 µg.L^{-1}	50	235 µg.kg$^{-1}_{dw}$
AA-$QS_{sediment, sw}$	*Chironomus riparius* / 28 d NOEC : 100 000 µg.kg^{-1}	1000	100 µg.kg$^{-1}_{dw}$
$QS_{biota, sec\ pois}$	Maus / oral / 90 d / wiederholte Verabreichung LOAEL : 25 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} NOEC : 125 000µg.kg$^{-1}_{bw}$	30	4166 µg.kg^{-1} 0.48 µg.L^{-1}
$QS_{biota, hh\ food}$	300 µg.kg^{-1} bw d^{-1} (RfD)	-	18 300 µg.kg^{-1} 2.1 µg.L^{-1}

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Mouse / Oral / 90 d / Repeated dose LOAEL: 25000 µg.kg^{-1} $_{bw}$.d^{-1-} NOEC: 125 000 µg.kg^{-1} $_{food}$	NICNAS, 2009
	Rat / Oral / 2 year NOAEL : 40000 µg.kg^{-1} $_{bw}$.d^{-1} (m) NOAEL : 56000 µg.kg^{-1} $_{bw}$ (f)	NICNAS, 2009
	Rat / Oral / Acute LD_{50}: > 5 000 000 µg.kg^{-1}	US EPA, 2008a
	Rabbit / Dermal / Acute LD_{50}: > 9 300 000 µg.kg^{-1}	Ullmann, 1980
	Baboons / Acute Dietary NOAEL: 30000 µg.kg^{-1} LOAEL: 100 000 µg.kg^{-1}.d^{-1}	Drake & Buxtorf, 1976
	Baboons / Chronic Dietary NOAEL: 30000 µg.kg^{-1} LOAEL: 100 000 µg.kg^{-1}.d^{-1}	Drake & Buxtorf, 1976
	Baboons / Short-Term/ Intermediate-Term Incidental Oral (1-30 days;30 days- 6 months) NOAEL: 30000 µg.kg^{-1} LOAEL: 100 000 µg.kg^{-1}.d^{-1}	Drake & Buxtorf, 1976
	Mouse / Dermal / Short term (14 days) NOAEL: 600 µg.animal^{-1} LOAEL: 1500 µg.kg^{-1}.d^{-1}	Burns, 1997
	Rats / Dermal / Intermediate term (90 days) NOAEL: 40000 µg.kg^{-1} LOAEL: 80000 µg.kg^{-1}.d^{-1}	Trimmer, 1994
	Rats / Dermal / Long term (90 days) NOAEL: 40000 µg.kg^{-1} LOAEL: 80000 µg.kg^{-1}.d^{-1}	Trimmer, 1994
Avian oral toxicity	*Colinus virginianus* / Single oral dose / 14 day LD_{50} : 825 000 µg.kg^{-1} $_{bw}$	Bio-Life Associates Ltd, (1993a)

Secondary poisoning of top predators		Master reference
	NOEL: <147 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	
	Colinus virginianus / 5 day repeat dose in diet / 8 day LC_{50} : > 864 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$ (nominal: > 5000 ppm) NOEL: 179 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$ (nominal: 1250 ppm)	Bio-Life Associates Ltd, (1993b)
	Anas platyrhynchos / Single oral dose / 14 day LD_{50} : > 2 150 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$ NOEL: 2 150 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$	Bio-Life Associates Ltd, (1993c)

Triclosan does exhibit a potential to accumulate in the food web based on the calculated BCF of 44 – 4200 L.kg^{-1}, which is above the trigger value of 100. Due to the high bioaccumulation potential in the food web the assessment for biota regarding the protection against secondary poisoning of predators was performed and a $QS_{biota,\ sec\ pois}$ was derived.

Studies carried out with mice, rats, hamsters, rabbits, dogs and baboons (NICNAS, 2009) indicate that mice are the most sensitive mammalian species. In a 13 weeks lasting study investigating systemic toxicity (haematological parameters, relative liver weight and total cholesterol) in mice a LOAEL of 25 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} was observed (NICNAS, 2009). Birds are less sensitive than mice according to a 5-day feeding study with quails, which resulted in a NOAEL of 179 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} for mortality (Bio-Life Associates Ltd, 1993b). For mallard duck (*Anas platyrhynchos*) or the bobwhite quail (*Colinus virginianus)* the results of the two valid studies with birds indicate that triclosan is relatively nontoxic to avian species through subacute dietary exposure (LC_{50} of > 864 000 µg.kg$^{-1}_{bw}$).

The $QS_{biota,\ sec\ pois}$ was derived based on a 90-day study with mice (Bio-Life Associates Ltd, 1993). Here, a LOAEL of 25000 µg.kg^{-1} d^{-1} was determined. This value was first converted into the NOEC according to the Technical Guidance for deriving Environmental Quality standards. A conversion factor of 5 was used and yielded a NOEC of 125 000 µg.kg^{-1} food. After application of an assessment factor of 30 as recommended in ECHA (2012) a $QS_{biota,\ sec\ pois}$ of 4167 µg.kg^{-1} was calculated.

Considering a BCF between 2.7 - 8700 L.kg^{-1}, a corresponding water concentration $QS_{Biota,\ sec\ pois}$ between 1542 µg.L^{-1} (lowest BCF) and 0.48 µg.L^{-1} (highest BCF) was calculated.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative $QS_{biota,\ sec\ pois}$
Biota	Mouse / Oral / 90 d / Repeated dose LOAEL: 25000 µg.kg$^{-1}_{bw}$.d^{-1} NOEC: 125000 µg.kg$^{-1}_{food}$	30	4167 µg.kg^{-1} $_{biota\ ww}$ 0.48 µg.L^{-1} (worst case)

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		Master reference
Mammalian oral toxicity	-	-
CMR	-	-

Neither a genotoxic potential, nor a carcinogenic potential or a reproductive toxicity has been shown for triclosan, so it is not classified as CMR substance.

Triclosan has a very high accumulation potential in the food web. The measured BCF is between 44 and 4200 and does indicate a tendency for bioaccumulation. An assessment for human health was performed and a tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$ was derived based on the available RfD value 300 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ estimated by US EPA (2008a). To derive the $QS_{biota.hh\ food}$ it was assumed that 10% of the relevant threshold (e.g. FDI) should not be exceeded, that an average adult weighs 70 kg and 0.115 kg fish are consumed per day. This lead to a $QS_{biota.hh\ food}$ of 18 300 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$. Using a BCF between 2.7 and 8700 a corresponding water concentration $QS_{biota.hh,\ water}$ between 6777 $\mu g.L^{-1}$ (lowest BCF) and 2.1 $\mu g.L^{-1}$ (highest BCF) was calculated.

As neither an EU nor a WHO drinking water standard is available, the preferred regulatory standard of 0.1 $\mu g.L^{-1}$ was adopted.

Tentative $QS_{biota,\ hh}$	Relevant study for derivation of $QS_{biota,\ hh}$	Assessment Factor	Tentative $QS_{biota,\ hh\ food}$
Human health	300 $\mu g.kg^{-1}_{bw}\ d^{-1}$ (RfD)	-	18300 $\mu g.kg^{-1}_{biota\ ww}$ 2.1 $\mu g.L^{-1}$

Human health via consumption of drinking water		Master reference
Existing drinking water standard(s)	0.1 $\mu g.L^{-1}$ (preferred regulatory standard)	Directive 98/83/EC
ADI	-	-

8.7 Mode of action

According to the „Preliminary Assessment: Triclosan" of Health Canada and Environment Canada (March 2012), triclosan has numerous intracellular and cytoplasmic target sites and may influence the transcription of genes involved in amino acid, carbohydrate and lipid metabolism as well as signaling pathways, as shown in the bacteria *Staphylococcus aureus* (Jang et al., 2008). Several authors have shown that triclosan blocks lipid biosynthesis in bacteria by specifically inhibiting the enzyme enoyl-acyl carrier protein reductase, which is involved in type II bacterial fatty acid synthesis (McMurry et al., 1998; Heath et al., 1999; Hoang and Schweizer, 1999; Levy et al., 1999). Plants share similar fatty acid synthesis pathways with bacteria. Experiments conducted with Arabidopsis in the family Brassicaceae have shown that enoyl-acyl carrier protein reductase is a possible target of triclosan (Serrano et al., 2007).

The molecular structure of triclosan resembles that of several non-steroidal estrogens, such as diethylstilbestrol and bisphenol A, containing two phenol functional groups. This suggests the potential to act as an endocrine-disrupting agent (Ishibashi et al., 2004). Alerts for high-toxicity classification were found for triclosan: estrogen receptor binding (strong binder), acute aquatic toxicity by OASIS (phenols and anilines) and high hazard class according to Cramer rules. These alerts suggest that triclosan exerts toxicity beyond a baseline narcotic MOA (Health & Environment Canada, 2012).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

ABC Laboratories Inc. (1997a) Adsorption of 14C-Triclosan to suspended solids. Analytical Bio-Chemistry Laboratories, Inc. Unpublished final report N0. 43356, Ciba-Geigy Corporation, NC, USA. Cited in NICNAS (2009)

Aldous, E., Rockett L. and Johnson, I. (2013). UK Technical Advisory Group (UK TAG) on the Water Framework Directive (2013). Proposals for further environmental quality standards for specific pollutantsProposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: triclosan (For consultation). Final version April 2012.

Bester, K. (2003). Triclosan in a sewage treatment process – balances and monitoring data. Water Research 37, 3891-3896.

Bio-Life Associates Ltd. (1993a) Triclosan (IRGASAN DP300®): 14-day acute oral LD50 study in Bobwhite Quail. Unpublished Report No. 102-024-03. Ciba-Geigy Corporation. Cited in NICNAS (2009).

Bio-Life Associates Ltd. (1993b) Triclosan (IRGASAN DP300®): 14-day acute oral LD50 study in Mallard Ducks. Unpublished Report No. 102-023-04. Ciba-Geigy Corporation. Cited in NICNAS (2009).

Bio-Life Associates Ltd. (1993c) Triclosan (IRGASAN DP300®): 8-day acute dietary LC50 study in Bobwhite Quail. Unpublished Report No. 102-022-01. Ciba-Geigy Corporation. Cited in NICNAS (2009).

Burns, J.M. (1997). 14-Day Repeated Dose Dermal Study of Triclosan in CD-1 Mice. Corning Hazleton Incorporated (CHV), 9200 Leesburg Pike, Vienna, Virginia. Laboratory Study No. CHV 2763-100. April 29, 1997. Unpublished. Cited in US EPA (2008a).

Capdevielle, M., Van Egmond, R., Whelan, M., Versteeg, D., Hofmann-Kamensky, M., Inauen, J., Cunningham, V. and Woltering, D. (2008). Consideration of exposure and species sensitivity of triclosan in the freshwater environment. Integrated Environmental Assessment and Management 4 (1), 15-23.

Carolina Ecotox Inc. (1997). Effects of triclosan on the growth and reproduction of aquatic plants. Unpublished study report No. 21-02-1, Ciba Specialty Chemicals, NC, USA. Cited in NICNAS (2009).

CIBA (1990). CIBA-Geigy Limited. Report on partition coefficient - by OECD TG 107. Unpublished test report: Anal. Test. No. FC-90/1T. Ciba-Geigy Limited, Basel, Switzerland. Cited in NICNAS (2009).

CIBA (1999). CIBA Safety Data Sheet: IRGASAN DP 300 (Triclosan), Product-Indt-No. 030249.0, Date: 29.07.1999. Cited in Rüdel et al. (2004).

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

DeLorenzo, M. E., Keller, J. M., Arthur, C. D., Finnegan, M. C., Harper, H. E., Winder, V. L. and Zdankiewicz, D. L. (2008). Toxicity of the antimicrobial compound triclosan and formation of the metabolite methyl-triclosan in estuarine systems. Environmental Toxicology 23 (2), 224-232.

Drake, J.C. and Buxtorf, A. (1976). 1 Year Oral Toxicity Study in Baboons with Compound FAT 80 023/A. Geigy Pharmaceuticals, Toxicology Department, MRID # 133230. Cited in US EPA (2008a).

Dussault, È.B, Balakrishnan, V.K., Sverko, E., Solomon, K.R. and Sibley, P.K. (2008). Toxicity of human pharmaceutical and personal care products to benthic invertebrates. Environmental Toxicology and Chemistry 27(2), 425-432.

Dye, C., Schlabach, M., Green, J., Remberger, M., Kaj, L., Palm-Cousins, A. et al. (2007). Bronopol, resorcinol, m-cresol and triclosan in the nordic environment. Copenhagen: Nordic Council of Ministers. Cited in Windler et al. (2013).

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report - 2011 - 055. Guidance Document No. 27. Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

EC Directive 2008/105/EC (2008). Directive 2008/105/EC of the European parliament and of the council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council.

ECB (2004). European Chemical Agency. European Chemicals Bureau. Environmental aspects of triclosan. ECBI/18/02 Add. 22. Accessed at http://ecb.jrc.it/classlab/1802a22_IND_triclosan.pdf in April 2006. Cited in NICNAS, 2009.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2012) European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

ECHA (2013). Database on registered substances. Chloroacetic acid, CAS No. 79-11-8. Joint submission. Available at: http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances. [last access January, 2014].

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

EURAS (2007). European Academy for Standardization. CEFIC LRI Goldstandard Database. http://ambit.acad.bg/ambit/php/euras.php.

Ferrari, B., Paxeus, N., Pinto, G., Pollio, A., Andreozzi, R., Marotta, R., Vogna, D., Lyberatos, G., Garric, J. (2002). Fate and effect of triclosan in the aquatic ecosystems: data for a risk assessment. Society of Environmental Toxicology and Chemistry Annual Meeting in Europe. Poster 73-04. Cited in Aldous et al. (2013).

Foran, C.M., Bennett, E.R., Benson, W.H. (2000). Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: triclosan. Marine Environmental Research 50, 153–156.

Fort, D.J., Rogers, R.L., Gorsuch, J.W., Navarro, L.T., Peter, R. and Plautz, J.R. (2010). Triclosan and anuran metamorphosis: no effect on thyroid-mediated metamorphosis in *Xenopus laevis*. Toxicological Sciences 113, 392–400. Cited in NICNAS (2009).

Fort, D.J., Rogers, R.L., Pawlowski, S. and Champ. S. (2011). Triclosan does not affect thyroid-mediated metamorphosis in *Xenopus laevis* - Additional data. Toxicological Sciences 119, 419–422. Cited in NICNAS (2009).

Franz, S., Altenburger, R., Heilmeier, H. and Schmitt-Jansen, M. (2008). What contributes to the sensitivity of microalgae to triclosan? Aquatic Toxicology 90 (2), 102-108.

GESTIS (2009). GESTIS–Stoffdatenbank. Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. http://www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank.

Harada, A., Komori, K., Nakada, N., Kitamura, K. and Suzuki, Y. (2008). Biological effects of PPCPs on aquatic lives and evaluation of river waters affected by different wastewater treatment levels. Water Science and Technology, 1541-1546.

Health & Environment Canada (2012). Health Canada, Environment Canada. Preliminary assessment: triclosan. Chemical Abstracts Service Registry Number 3380-34-5. March 2012.

Heath, R.J., Rubin, J.R., Holland, D.R., Zhang, E., Snow, M.E. and Rock, C.O. (1999). Mechanism of triclosan inhibition of bacterial fatty acid synthesis. The Journal of Biological Chemistry 16, 11110–11114. Cited in Health & Environment Canada (2012).

Hoang, T.T. and Schweizer, H.P. (1999). Characterization of *Pseudomonas aeruginosa* enoyl–acyl carrier protein reductase (Fab I): a target for the antimicrobial triclosan and its role in acylated homoserine lactone synthesis. Journal of Bacteriology 181, 5489–5497. Cited in Health & Environment Canada (2012).

ICS (2013). Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS). Database of Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency).Berlin, Germany. Cited in ETOX: Information System Ecotoxicology and Environmental Quality Targets. Last access November 2013 (http://webetox.uba.de/webETOX/index.do).

Ishibashi, H., Matsumura, N., Hirano, M., Matsuoka, M., Shiratsuchi, H., Ishibashi, Y., Takao, Y. and Arizono, K. (2004). Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka *Oryzias latipes* and induction of hepatic vitellogenin. Aquatic Toxicology 67, 167–179.

Jang, H.J., Chang, M.W., Toghrol, F. and Bentley, W.E. (2008). Microarray analysis of toxicogenomic effects of triclosan on *Staphylococcus aureus*. Applied Microbiology and Biotechnology 78, 695–707.

Kim, J.W., Ishibashi, H., Yamauchi, R., Ichikawa, N., Takao, Y., Hirano, M., Koga, M. and Arizono, K. (2009). Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on freshwater crustacean (*Thamnocephalus platyurus*) and fish (*Oryzias latipes*). Journal of Toxicological Sciences 34 (2), 227-232.

Klima-OG Forurensningsdirektoratet (2013). Bakgrunnsdokument for utarbeidelse av miljøkvalitetsstandarder og klassifisering av miljøgifter i vann, sediment og biota. Klif, Oslo, February 2013.

Küster, A., Pohl, K. and Altenburger, R. (2007). A fluorescence-based bioassay for aquatic macrophytes and its suitability for effect analysis of non-photosystem II inhibitors. Environmental Science and Pollution Research 14 (6), 377-383.

LAWA (2010). Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. LAWA-Expertenkreis "Stoffe". Stoffdatenblatt: Triclosan CAS 3380-34-5.

Levy, C.W., Roujeinikova, A., Sedelnikova, S., Baker, P.J., Stuitje, A.R., Slabas, A.R., Rice, D.W. and Rafferty, J.B. (1999). Molecular basis of triclosan activity. Nature 398 (6726), 383-4. Cited in Oekotoxzentrum (2013).

Lores, M., Llompart, M., Sanchez-Prado, L., Garcia-Jares, C. and Cela, R. (2005). Confirmation of the formation of dichlorodibenzo-p-dioxin in the photodegradation of triclosan by photo-SPME. Analytical and Bioanalytical Chemistry 381(6):1294-1298.

Lyndall, J., Fuchsman, P., Bock, M., Barber, T., Lauren, D., Leigh, K., Perruchon, E. and Capdevielle, M. (2010). Probabilistic risk evaluation for triclosan in surface water, sediments and aquatic biota tissues. Integrated Environmental Assessment and Management 6 (3), 419-440.

McHenry, M., Suchar, V. and Chigbu, P. (2006a) The effects of triclosan on marine algae. Mississippi Academy of Sciences MAS Seventieth Annual Meeting Feb 22-24 2006. Abstract available at: http://msacad.org/journal/jan06journal/mas06.pdf.
Also reported in Performance Report for Cooperative Agreement NA17AE1624 for the period 1 October 2004 to 30 Sept 2005. Florida A @ M University. Environmental Cooperative Science Centre (ECSC). Ecotoxicology studies of triclosan on marine algae. Ms student M. McHenry. Cited in Aldous et al. (2013).

McHenry, M., Suchar, V. and Chigbu, P. (2006b). The effects of triclosan on selected marine algae species. Fifth International Symposium on Recent Advances in Environmental Health Research. Poster session A. PA-57. Available at http://ehr.cset.jsums.edu/5cd/pdf/Students%20Abstracts%2057.pdf.
Power Point presentation with details of the studies is available at: http://de.slideshare.net/roses4mel/masters-thesis-7381427. Cited in Aldous et al. (2013).

McMurry, L.M., Oethinger, M. and Levy, S.B. (1998). Triclosan targets lipid synthesis. Nature 394 (6693), 531. Cited in Oekotoxzentrum (2013).

Memmert, U. (2006). Triclosan: Effects on the development of sediment-dwelling larvae of *Chironomus riparius* in a water-sediment system with spiked sediment. RCC Ltd., Itingen, Switzerland, Report No. A34896, date: 2006-07-17. Cited in NICNAS (2009).

Merck Index (1983) The Merck Index, an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 10th Edition. Windholz et al (ED). Merck & Co. Inc., Rahway, N.J., USA. Cited in NICNAS (2009)

Miyoshi, N., Kawano, T., Tanaka, M., Kadono, T., Kosaka, T., Kunimoto, M., Takahashi, T. and Hosoya, H. (2003). Use of Paramecium Species in Bioassays for Environmental Risk Management: Determination of IC50 Values for Water Pollutants. Journal of Health Science 49 (6), 429-435. Cited in Aldous et al. (2013).

NICNAS (2009). Priority existing chemical assessment report No. 30. Triclosan. http://www.nicnas.gov.au/publications/car/pec/pec30/pec_30_full_report_pdf.pdf. Last access on 4.4.2011.

Nietch, C.T., Quinlan, E.L., Lazorchak, J.M., Impellitteri, C.A., Raikow, D. and Walters, D. (2013). Effects of a chronic lower range of triclosan exposure on a stream mesocosm community. Environmental Toxicology 32 (12)., 2874-2887.

Oekotoxzentrum (2013). Stoffdatenblattentwurf für Triclosan. Vorschläge für akute und chronische Qualitätskriterien für ausgewählte schweizrelevante Substanzen. (Oekotoxzentrum, 2013), Zentrum für angewandte Ökotoxikologie, EAWAG, Schweiz. Datenstand 30.5.2011. Available at request at: http://www.(Oekotoxzentrum, 2013).ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege.

Orvos, D.R., Versteeg, D.J., Inauen, J., Capdevielle, M., Rothenstein, A. and Cunningham, V. (2002). Aquatic toxicity of triclosan. Environmental Toxicology and Chemistry 21, 1338-1349.

Perron, M.M., Ho, K.T., Cantwell, M.G., Burgess, R.M. and Pelletier, M.C. (2012). Effects of triclosan on marine benthic and epibenthic organisms. Environmental Toxicology and Chemistry 31, 1861-1866.

Raut, S.A. and Angus, R.A. (2010). Triclosan has endocrine-disrupting effects in male western mosquitofish, Gambusia affinis. Environmental Toxicology and Chemistry 29 (6), 1287–1291.

Remberger, M., Sternbeck, J. and Strömberg, K. (2002). Screening of triclosan and some brominated phenolic substances in Sweden. IVL Svenska Miljöinstitutet AB. [in Swedish]. Cited in Samsoe-Petersen et al., (2003).

Rüdel, H., Müller, M. and Wenzel, A. (2004). Retrospektives Monitoring von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank Teil II: Bewertung der Analysen von Triclosan und Methyl-Triclosan in Brassenmuskulaturproben der Umweltprobenbank. Fraunhofer IME im Auftrag des Umweltbundesamtes.

Serrano, M., Robatzek, S., Torres, M., Kombrink, E., Somssich, I. E., Robinson, M. and Schulze-Lefert, P. (2007). Chemical interference of pathogen-associated molecular pattern-triggered immune responses in *Arabidopsis* reveals a potential role for fatty-acid synthase type II complex-derived lipid signals. The Journal of Biological Chemistry 282 (9), 6803–6811. Cited in NICNAS (2009).

Singer, H., Müller, S., Tixier, C. and Pillonel, L. (2002). Triclosan: Occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: Field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. Environmental Science and Technology 36 (23), 4998-5004.

Sparc (2010). Sparc V4.5 online calculator. http://archemcalc.com/sparc/. Cited in Oekotoxzentrum, 2012.

Svobodova, K., Plackova, M., Novotna, V. and Cajthaml, T. (2009). Estrogenic and androgenic activity of PCBs, their chlorinated metabolites and other endocrine disruptors estimated with two in vitro yeast assays. Science of the Total Environment 407 (22), 5921-5925.

Trimmer, G.W. (1994). “90-Day Subchronic Dermal Toxicity Study in the Rat with Satellite Group with Irgasan DP300 (MRD-92-399)” Exxon Biomedical Sciences, Inc.. Cited in US EPA (2008a).

Ullmann, L. (1980). Report on Acute Dermal LD50 in the Rabbit of FAT 80023/A: Project No. 800761. (Unpublished study received Jan 28, 1982 under 100-502; prepared by Ciba-Geigy Ltd., Switzer- land, submitted by Ciba-Geigy Corp., Greensboro, N.C.; CDL: 246688-A). Cited in US EPA (2008a).

US EPA (2008a). 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy) phenol (triclosan): Risk assessment for the Reregistration Eligibility Decision (RED) Document. Case No 2340. PC Code: 054901, April 17, 2008. Reregistration Eligibility Decision (RED) Document for Triclosan September 18, 2008.

US EPA (2008b). EPI Suite™ Version 4.0. http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm.

Veldhoen, N., Skirrow, R.C., Osachoff, H., Wigmore, H., Clapson, D.J., Gunderson, M.P., van Aggelen, G. and Helbing, C.C. (2006). The bactericidal agent triclosan modulates thyroid hormone–associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development. Aquatic Toxicology 80 (3), 217–227.

von der Ohe, P.C., Schmitt-Jansen, M., Slobodnik, J. and Brack, W. (2012). Triclosan – the forgotten priority substance? Environmental Science and Pollution Research 19 (2), 585-591.

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

Wind, T., Werner, U., Jacob, M. and Hauk, A. (2004). Environmental concentrations of boron, LAS, EDTA, NTA and triclosan simulated with GREAT-ER in the river Itter. Chemosphere 54, 1135-1144.

Windler, L., Height, M. and Nowack, B. (2013). Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications. Environment International 53, 62-73.

Yang, L.H., Ying, G.G., Su, H.C., Stauber, J.L., Adams. M.S. and Binet, M.T. (2008). Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. Environmental Toxicology and Chemistry 27 (5), 1201-1208.

Zhao, J.L., Ying, G.G., Liu, Y.S., Chen, F., Yang, J.F. and Wang, L. (2010). Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: from source to the receiving environment. Journal of Hazardous Materials 179, 215-222.

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

URANIUM

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany

FKZ 3712 28 232

Karsten Schlich, Andrea Wenzel, Lidiya Shemotyuk
Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Germany

May 2014

CONTENTS

1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 4
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 13
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 15
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 15
4.2 Specific Quality Standard (QS) 16
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 17
5.1 Summary of uses and quantities 17
5.2 Summary of estimated environmental emissions 17
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 17
6.1 Environmental distribution 18
6.2 Abiotic and biotic degradations 19
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 19
7.1 Estimated concentrations 19
7.2 Measured concentrations 21
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 22
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 22
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 33
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 36
8.4 Derivation of $QS_{SEDIMENT}$ for the protection of freshwater benthic organisms 39
8.5 Secondary poisoning 40
8.6 Human health 41
8.7 Mode of action 43
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 43
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 43
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 44

Abbreviations

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
ARA	Added Risk Approach
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
DWR	Drinking water regulations
ECx	Concentration at which x% effect is observed
EqP	Equilibrium Partitioning Model
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAWA	Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. German Working Group on water issues of the Federal States and the Federal Government represented by the Federal Environment Ministry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
QS	Quality Standard
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, sec pois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment, fw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sediment, fw, EqP}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw EqP}$	Quality Standard for the protection of saltwater/marine benthic organisms, calculated using the Equilibrium Partitioning approach
$QS_{sediment, sw}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
TDI	Tolerable Daily Intake
TrinkwV	Trinkwasserverordnung (official German expression in the EU for DWR)
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WHO	World Health Organisation

WRRL Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**URANIUM**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Uranium
CAS Name	Uranium
Stoffgruppe	Metalle
CAS Nummer	7440-61-1
EC Nummer	231-170-6
Summenformel	-
Strukturformel	-
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	238,03

Auftretende Uranverbindungen

Name	**CAS / EU Nummer**	**Molgewicht ($g.mol^{-1}$)**	**Wasser-löslichkeit**	**Quelle**
U(IV) Verbindung				
UO_2	CAS: 1244-57-6 EU: 215-700-3	270,03	Unlöslich	CRC, 1982
UF_4	CAS: 10049-14-6 EU: 233-170-1	314,02	Schwach löslich	IUCLID, 2000
U(VI) Verbindung				
$UO_2(NO_3)_2$	CAS: 10102-06-4 EU: 233-266-3	394,04	550 $g.L^{-1}$	HVBG, 2002
$UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O	CAS: 13520-83-7 EU: 233-266-3	502,13	550 $g.L^{-1}$	HVBG, 2002
UO_2SO_4	CAS: 1314-64-3	366,09	205 $g.L^{-1}$	CRC, 1982
UO_2SO_4 x 3 H_2O		420,14	205 $g.L^{-1}$	CRC, 1982
$UO_2(CH_3CO_2)_2$	CAS: 541-09-3	388,12	77 $g.L^{-1}$	HVBG, 2002
$UO_2(CH_3CO_2)_2$ x 2 H_2O	CAS: 6159-44-0	424,15	76,94 $g.L^{-1}$	CRC, 1982
UF_6	CAS: 7783-81-5	352,02	65,6% Zersetzung	HVBG, 2002 IUCLID, 2000

Daten in der Tabelle wurden LAWA (2010) entnommen.

Uran (CAS 7440-61-1, Atommasse 238,03 $g.mol^{-1}$) ist ein natürlich vorkommendes radioaktives Metall, dass in drei isotopen Formen auftritt (CCME, 2011). In seiner elementaren Form kommt

Uran in der Natur nicht vor. Stattdessen findet sich Uran als eine wichtige Komponente von etwa 155 Mineralien wie z.B. Oxiden, Phosphaten, Carbonaten, Silikaten und Molybdaten (Clark et al., 1997). Uran wird primär als Brennstoff in Kernkraftwerken eingesetzt. Einige Uranverbindungen werden ebenso als Katalysatoren und Farbpigmente verwendet (Berlin & Rudell, 1986). Uran wird häufig auch im militärischen Bereich genutzt (WHO, 2012). Uran ist in Form des Oxids und Mischoxids mit Plutonium derzeit der wichtigste Kernbrennstoff. Abgereichertes Uran wird hauptsächlich als Legierung mit 2-8 Gew-% Molybdän zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit als Material hoher Dichte in der Luftfahrtindustrie, als Strahlenschutzmaterial, als Zusatz zu Katalysatoren oder Stahlsorten (Ferrouran) verwendet (LAWA; 2010). Die weltweite Produktion und Nachfrage belief sich auf rund 18.915 t (1975), 42.790 t (1980), 34.575 t (1985) und 29.910 t (1990). Die Produktion und Reaktornachfrage von 1995 und 2000 wurde auf 38.250 t und 37.060 t geschätzt. (Gerhartz, 2014)

Es wurden bereits detaillierte Bewertungen für Uran im Rahmen der LAWA-Expertengruppe "Stoffe" (LAWA, 2010), des kanadischen Umweltministerium (CCME, 2011), des dänischen Umweltministeriums (Miljøministeriet, 2011) und von Hund-Rinke et al. (2012) angefertigt. Trinkwasser-Standards im Rahmen der WHO-Richtlinien für Trinkwasserqualität (WHO, 2004) und der Deutsch Trinkwasserrichtlinie (TrinkwV, 2001) lagen ebenfalls zugrunde.

Verhalten in der Umwelt

Auch wenn Uran in vier verschiedenen Oxidationsstufen zu finden ist, so ist das Uranylion UO_2^{2+} mit Uran in der Oxidationsstufe +6 (d.h. VI) die häufigste in oxischen Wasser auftretende Form (Choppin und Stout 1989, Clark et al., 1997). Vergleichbar mit anderen Metallen kann Uran in verschiedenen physikalisch - chemischen Formen im Wasser vorkommen. Diese Formen schließen sowohl das freie Uranylion als auch komplexierte Formen wie $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ ein. Als natürlich vorkommendes Element bedeutet das Vorkommen von Uran in Gewässern nicht zwingend eine Verschmutzung des Gewässers. Als Ergebnis geochemischer Prozesse, kann es in einige Bereichen zu natürlich entstandenen, erhöhten Konzentrationen an Uran in den zugrunde liegenden Böden und Gewässern kommen (CCME, 2011). Vergleichbar mit vielen anderen Metallen ist das Umweltverhalten von Uran abhängig von den abiotische Faktoren wie pH-Wert, Härte, Alkalität und organischer Substanz. Diese Faktoren beeinflussen die Toxizität und Mobilität von Uran durch eine Veränderung der Speziierung oder der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Uran in aquatischen Systemen (CCME, 2011). Für Uran gibt es Hinweise darauf, dass das freie Uranylion UO_2^{2+} die toxischste vorkommende Form darstellt, obwohl es ebenso Studien gibt, die daraufhin deuten das es Ausnahmen in Abhängigkeit des pH-Wertes gibt. (Fortin et al., 2004; Fournier et al., 2004, Gilbin et al., 2003). Der BCF für Uran liegt zwischen 0,0088 und 1033 und deutet auf eine möglcihe Bioakkumulation hin (Labrot et al, 1999; Barilett et al, 2011), wobei der BCF im Falle von Uran Konzentrationsabhängig ist. Dennoch muss dabei beachtet werden, dass die Ableitung eines BCF für Metalle und die darauf basierende Interpretation der Bioakkumulation für Metalle problematisch ist (McGeer et al., 2003). Uran und seine Verbindungen sind mit H373 (Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition)) eingstuft. In Zusammenhang mit der sehr hohen Toxizität kann ein Risiko für Konsumenten aquatischer Biota somit nicht ausgeschlossen werden.

Zur Überprüfung der Plausibilität der UQN gegenüber vorhandener Hintergrundwerte wurden auch diese für Uran betrachtet. Es lagen sowohl einige gemessene Urankonzentrationen in Oberflächengewässern als auch in Bachsedimenten vor. Die gemessenen Hintergrundwerten in Oberflächengewässern lagen dabei zwischen <0,002 – 21,4 $\mu g.L^{-1}$ (FOREGS, 2005) und im Median bei 0,33 $\mu g.L^{-1}$ (Birke, 2006). Sedimentkonzentrationen wurden zwischen <1,0 – 98 $mg.kg^{-1}$ (FOREGS, 2005) und im Median von 2,52 $mg.kg^{-1}$ (Birke et al., 2006) ermittelt.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten

Sechswertiges Uran ist die Uranverbindung, die vor allem in Süßwassersystemen vorhanden ist, und die vermeintlich am toxischsten auf aquatische Organismen wirkt. Auf Basis dieser Uranform wurden die Qualitätsnormen bestimmt.
Allerdings wurden die MAC-und AA-QS Ableitung folgendermaßen aufgeteilt und betrachtet:

- "alle Daten" unter Berücksichtigung aller verfügbaren Daten zur akuten und chronischen Toxizität für Uran,
- "Uran" für den Fall, dass das verwendete Testsubstanz nicht klar definiert war
- und "vier" und "sechs wertigen "Uranverbindungen getrennt.

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{biota,\ sec\ pois}$ 0,02 µg.L^{-1}) als „Gesamt“ UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Laut Leitfaden Nr. 27 (EC, 2011) wurde der Gesamt AA-QS für Süßwasser von 0,02 µg.L^{-1} mit dem 90. Perzentil- (2,43 µg.L^{-1}) und dem Median Hintergrundwert (0,33 µg.L^{-1}) für Oberflächengewässer der FOREGS Datenbank (2005) verglichen. Da die Hintergrundwerte höher sind als die Gesamt AA-QS, sollte bevorzugt der „Added Risk Approach (ARA)" verwendet werden (EC, 2011).

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie zur QN-Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater,\ eco}$	*Chlorella sp.* / 72 h / UO^{2+} / weiches Wasser / 0 mg.L^{-1} DOC (worst case) E_rC_{50} geometric mean : 33.9	10	3,4 µg.L^{-1}
$MAC_{saltwater,\ eco}$		100	0,34 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{freshwater,\ eco}$	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d / $UO_2(NO_3)_2$ NOEC geometric mean: 4.35 µg.L^{-1}	10	0,44 µg.L^{-1}
$AA\text{-}QS_{saltwater,\ eco}$		100	0,044 µg.L^{-1}
$QS_{sediment,\ freshwater}$	AA-$QS_{freshwater,\ eco}$: 0.44 µg.L^{-1}	Equilibrium partitioning	1937 µg.kg^{-1} dw 745 µg.kg^{-1} ww
$QS_{biota,\ sec\ pois}$	Rabbit / 91 days / oral LOAEL : 50 µg.kg^{-1}_{bw}. d^{-1}	90	7,4 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 0,02 µg.L^{-1}
$QS_{biota,\ hh\ food}$	TDI: 0,6 µg.kg^{-1}_{bw}. d^{-1}	-	36,5 µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$ 0,07 µg.L^{-1}

MAC-QS Umweltqualitätsnormen

Binnen- / Oberflächengewässer

Die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ wurde anhand der vorhandenen Toxizitätsdaten akuter, aquatischer Studien durchgeführt. Die Ableitung der Umweltqualitätsnorm wurde jeweils einzeln für die verschiedenen Uranverbindungen vorgenommen. Für Uran zeigt sich, dass das Ion UO_2^{3+} die toxischste Form des Uran darstellt, auch wenn Studien daraufhin deuten, dass es Ausnahmen bei unterschiedlichen Umgebungs-pH-Werten gibt (Fortin et al., 2004, Fournier et al., 2004, Gilbin et al., 2003).

Die Ableitung erfolgte auf Grundlage von Daten zur akuten Toxizität von sechswertigem Uran auf Cyanobacterien, Algen, Makrophyte, Kleinkrebse,Fische, Insekten und Hydrozoa. Die niedrigste LC_{50} aus Fischstudien lag bei 1670 µg.L^{-1} aus einer Studie mit dem Sonnenbarsch (*Lepomis macrochirus*). Im Bereich der Invertebraten (wirbellose Tiere) wurde ein EC_{50} von 60 µg.L^{-1} in einem Versuch mit *Ceriodaphnia dubia* ermittelt. Die Algen reagierten am sensitivsten auf sechswertiges Uran. In einer Stude mit *Chlorella sp.* ergab sich ein E_rC_{50} von 33,9 µg.L^{-1}. In dieser Studie wurde der Einfluss der Wasserhärte auf die Toxizität untersucht. Der angebene E_rC_{50} von 33,9 µg.L^{-1} stellt hierbei das Geomittel aus 3 ermittelten EC_{50} Werten dar.
Es lagen in diesem Fall Daten zu Akutstudien von mindestens drei trophischen Ebenen vor. Allerdings ist der spezifische Wirktyp von Uran nicht bekannt. Aufgrund der umfangreichen Datensammlung zur akuten Toxizität von Uran (7 taxonomische Gruppen, 18 Werte), der die sensitivsten Organismusgruppen umfassen sollte, wurde dennoch ein Bewertungsfaktor von 10 gewählt. Hieraus ergibt sich eine MAC-$QS_{freshwater, eco}$ für Uranverbindungen von 3,4 µg.L^{-1}.

Mit den Daten des sechswertigen Urans wurde zusätzlich eine SSD durchgeführt. Aufgrund dessen, dass nur Toxizitätsdaten für 7 taxonomische Gruppen statt 8 wie im TGD (EC, 2011) gefordert, wurde die SSD allerdings nur als Zusatzinformation angefertigt. Es ergab sich hierbei ein HC_5 von 66,1 µg.L^{-1}. Unter Berücksichtigung eines Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich hieraus eine MAC-$QS_{freshwater, eco}$ von 6,6 µg.L^{-1}, die den Wert, der über den Bewertungsfaktor bestimmt wurde, bestätigt.
Die höchste Toxizität wurde mit sechswertigem Uran festgestellt. Deshalb wurde die mit Uran (VI) abgeleitete MAC-$QS_{freshwater, eco}$ als representativ für alle Uranvebindungen in der aquatischen Umwelt angesehen.

Meeresumwelt

Für die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ lagen keine Daten aus Akutstudien vor. Aufgrund der geringen Anzahl an Akutstudien mit Salzwasserorganismen wurde die Ableitung der MAC-$QS_{saltwater, eco}$ auf Basis des Datensatzes aus Akutstudien von Süßwasserorganismen durchgeführt, der schon für die Ableitung der MAC-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet wurde. Die Alge *Chlorella sp.* reagierte am sensitivsten auf sechswertiges Uran. Es ergab sich eine mittlere E_rC_{50} von 33,9 µg.L^{-1}. In Anlehnung an das TGD für EQS (EC, 2011) wurde ein Bewertungsfaktor von 100 für die Ableitung aus dem E_rC_{50} von *Chlorella sp.* verwendet. Hieraus ergab sich ein MAC-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,34 µg.L^{-1}.

AA-QS Umweltqualitätsnorm

Binnen- / Oberflächengewässer

Für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ waren Daten zur Wirkung von Uran in Langzeitstudien für Cyanobacterien, Algen, Makrophyten, Kleinkrebse, Anneliden, Fische und Hydrozoen verfügbar. Die niedrigste E_rC_{10} für die Algen ergab sich für *Chlorella sp*. in weichem Wasser mit 9,2 µg.L^{-1} (geometrisches Mittel aus vier E_rC_{50} Werten). Bei den Fischen reagierte die Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) in einem Versuch über 30 Tage bei einer Wasserhärte von 6 am sensitivsten auf sechswertiges Uran. Es ergab sich eine NOEC von 260 µg.L^{-1}. Im Bereich der Invertebraten lagen drei NOEC Werte für *Ceriodaphnia dubia* vor, aus denen der geometrische Mittelwert von 4,35 µg.L^{-1} gebildet wurde. Ebenso wurde der Effekt von sechswertigem Uran auf die Hydrozoe *Hydra viridissima* untersucht. Es ergab sich eine NOEC von 112 µg.L^{-1} (geometrisches Mittel aus vier E_rC_{50} Werten).
Aufgrund der umfangreichen Datenlage wurde für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ ein Bewertungsfaktor von 10 verwendet. Die NOEC von 4,35 µg.L^{-1} aus den Versuche mit der Daphnie *Ceriodaphnia dubia* wurde für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ genommen.

Hieraus ergibt sich eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ für Uranverbindungen von 0,44 µg.L^{-1}. Aufgrund dessen, dass das sechswertige Uran am toxischsten ist wurde die abgeleitete AA-$QS_{freshwater, eco}$ ebenso als Umweltqualitätsnormen für den Schutz pelagischer Arten ausgewählt.

Mit den Daten des sechswertigen Urans wurde zusätzlich eine SSD durchgeführt. Aufgrund dessen, dass nur Toxizitätsdaten für 7 taxonomische Gruppen statt 8 wie im TGD (EC, 2011) gefordert, wurde die SSD allerdings nur als Zusatzinformation angefertigt. Es ergab sich hierbei ein HC_5 von 3,0 µg.L^{-1}. Unter Berücksichtigung eines Bewertungsfaktors von 10 ergibt sich hieraus eine AA-$QS_{freshwater, eco}$ von 0,3 µg.L^{-1}, die den Wert, der über den Bewertungsfaktor bestimmt wurde, bestätigt.
Die höchste Toxizität wurde mit sechswertigem Uran festgestellt. Deshalb wurde die mit Uran (VI) abgeleitete AA-$QS_{freshwater, eco}$ als representativ für alle Uranverbindungen in der aquatischen Umwelt angesehen.

Meeresumwelt

Für die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ lagen keine Daten aus chronischen Studien vor. Aufgrund der geringen Anzahl an chronischen Studien mit Salzwasserorganismen wurde die Ableitung der AA-$QS_{saltwater, eco}$ auf Basis des Datensatzes aus Studien von Süßwasserorganismen durchgeführt, der schon für die Ableitung der AA-$QS_{freshwater, eco}$ verwendet wurde.
Die Daphnien Spezies *Ceriodaphnia dubia* reagierte am sensitivsten auf sechswertiges Uran mit einer NOEC von 4,35 µg.L^{-1}. In Anlehnung an das TGD für UQN (EC, 2011) wurde auf die AA-$QS_{freshwater, eco}$ ein Bewertungsfaktor von 100 auf die NOEC für *Ceriodaphnia dubia* für die Ableitung angewandt. Hieraus ergab sich ein AA-$QS_{saltwater, eco}$ von 0,044 µg.L^{-1}.

Ableitung von $QS_{sediment}$ zum Schutz der benthischen Organismen

Die Ableitung des $QS_{sediment}$ wurde auf der Grundlage der Gleichgewichtsverteilungsmethode (Equilibrium partioning) durchgeführt, da die Datenlage chronischer und akuter Studien mit Sedimentorganismen nicht ausreichend für eine Ableitung der UQN auf Basis von Bewertungsfaktoren war (EC, 2011).

Die Qualitätsnorm für Sediment $QS_{sediment}$ wurde auf Basis der Gesamtumweltqualitätsnorm, der AA-$QS_{saltwater, eco}$ für Süßwasserorganismen abgeleitet. Uran und seine Verbindungen adsorbieren an Schwebstoffe (K_D zwischen 2000 und 4200 L.kg^{-1}) und Sedimente (K_D 4400 L.kg^{-1}). Nach dem Bewertungsansatz des RIVM (van de Plassche, 1992) kann die Umweltqualitätsnorm unter der Annahme einer Gleichgewichtsverteilung im Sediment aus der entsprechenden Konzentration in der Wasserphase und dem Verteilungskoeffizienten Wasser/Sediment berechnet werden.

Die AA- $QS_{freshwater, eco}$ für Uranverbindungen liegt bei 0,44 µg.L^{-1}. Nach dem Ansatz des Technical Guidance Document No. 27 (EC, 2011) ergibt sich für Uran bei einer AA - $QS_{freshwater, eco}$ von 0,44 µg.L^{-1} und einem geschätzten K_D von 4400 L.kg^{-1} eine zulässige Sedimentkonzentration an Uran von 1937 µg.kg^{-1} TG (745 µg.$kg^{-1}{}_{ww}$).
Die $QS_{sediment}$ für Uranverbindungen liegt somit bei 1937 µg.$kg^{-1}{}_{dw}$.

Zu der Extrapolation von der EQS der Wasserphase auf eine entsprechende Konzentration an Schwebstoffen bzw. Sediment ist zu bemwerkden, dass sie aufgrund der Schwankungen der K_D-Werte immer mit einem hohen Maß an Unsicherheit verbunden ist.

Ableitung der Biota- Qualitätsnorm zum Schutz vor einer sekundären Vergiftung der Organismen höherer Trophiestufen

Gemessene BCF Werte für Uran liegen zwischen 0,0088 und 1033 (Labrot et al, 1999; Barilett et al, 2011). Im Fall von Uran muss beachtet werden, dass die Ableitung eines BCF für Metalle und die darauf basierende Interpretation der Bioakkumulation problematisch ist, da die BCF Werte von Metallen konzentrationsabhängig sind. Auf Grundlage dieser Tatsache sind die BCF-Werte von Metallen mit großer Vorsicht zu betrachten.

Die Ableitung eines $QS_{biota,\ sec\ pois}$ wurde mit einem BCF von 495 (Mittelwert der 20 d BCF aus Barillet et al. 2011) durchgeführt, um ein „worst case“ Szenario darzustellen.

Basierend auf einer Studie von Nielsen et al. (2008) wurde die $QS_{biota,\ sec\ pois}$ abgeleitet. In dieser Studie über 91 Tage mit Kaninchen ergab sich ein LOAEL von 0,05 $mg.kg^{-1}$ bw. d^{-1}. Dieser Wert wurde zunächst in die NOAEL (Umrechnungsfaktor von 3) und anschließend in die NOEC (Umrechnungsfaktor von 33.3) gemäß dem TGD für UQN (EC, 2011) umgewandelt. Es ergab sich hierbei eine NOEC von 0,67 $mg.kg^{-1}_{food}$. Auf die NOEC wurde ein Bewertungsfaktor von 90 für eine 90-Tage Studie (EC, 2011) angewandt, so dass sich eine $QS_{biota,\ sec\ pois}$ von 7.4 $\mu g.kg^{-1}$ ergab.

Eine Umrechnung der $QS_{biota,\ sec\ pois}$ auf die Konzentration in der Wasserphase ist aufgrund der großen Unsicherheiten bezogen auf die BCF Werte kritisch zu betrachten. In der vorliegenden Arbeit ergibt sich unter der Annahme eines mittleren BCFs von 495 eine $QS_{biota,\ sec\ pois}$ bezogen auf die Wasserphase von 0,015 $\mu g.L^{-1}$ (gerundet 0,02 $\mu g.L^{-1}$).

Schutz vor gesundheitsschädlichen Auswirkungen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten

Uran erfüllt die Kriterien für die Einstufung als krebserzeugend (Kategorie 2) nach CLP (2008) und erfüllt damit die Anforderungen zur Ableitung eines Biota Standards für den Menschen, die sich ausschließlich durch die potentiell gefährlichen Eigenschafen der Chemikalie begründen (EC, 2011).

Bei BCF Werten für Uran zwischen 0,0088 und 1033 kann eine Auswirkung auf den Menschen durch den Verzehr von kontaminierten Fischereiprodukten nicht ausgeschlossen werden.Es muss allerdings beachtet werden, dass die Ableitung einer BCF für Metalle und die darauf basierende Interpretation der Bioakkumulation für Metalle problematisch ist, da die Testverfahren zur BCF Bestimmung für unpolare organische Schadstoffe entwickelt wurde. Auf Grundlage dieser Tatsache sind die BCF-Werte von Metallen, die konzentrationsabhängig sind, mit großer Vorsicht zu betrachtet.

Die Ableitung eines $QS_{biota,\ hh,\ food}$ wurde auf Basis des TDI und als „worst case“ Szenario unter der Annahme eines BCF von 495 (Mittelwert der 20 d BCF aus Barillet et al. 2011) vorgenommen. Der Ableitung lag ein TDI von 0,6 $\mu g.kg^{-1}$ $bw.d^{-1}$ zugrunde (WHO, 2012). Die Berechnung der $QS_{biota,\ hh,\ food}$ erfolgte gemäß dem TGD (EC, 2011). Für eine Person mit 70 kg, die täglich 0,115 kg Fischereiprodukte zu sich nimmt, ergibt sich hieraus ein $QS_{biota,\ hh,\ food}$ von 36,5 $\mu g.kg^{-1}$ Fischereiprodukten.

Unter der Annahme eines „worst case“ Szenarios wurde ein BCF von 495 für die Berechnung der entsprechenden Konzentration in der Wasserphase verwendet. Hieraus ergibt sich ein $QS_{biota,\ hh}$ von 0,07 $\mu g.L^{-1}$.

Existierende Bewertungen und regulatorische Informationen

Annex III UQN Richtlinie (2008/105/EC)	Nicht aufgeführt
Altstoffverordnung (793/93/EC)	Nicht aufgeführt in Annex I
Pflanzenchutzmittel Richtlinie (91/414/EEC) EC Richtlinie 1107/2009	Nicht aufgeführt in Annex I
Biozide (98/8/EC)	Nicht aufgeführt in Annex I
PBT Substanzen	Keine PBT Substanz, erfüllt T Kriterium (nach Verordnung (EU) No. 253/2011, Annex XIII (EU, 2011)): <u>Persistenz</u> DT_{50} (Wasser): keine Daten DT_{50} (Wasser/Sediment): keine Daten <u>Bioakkumulation</u> BCF = 0,0088 – 495 (Schwellenwert > 2000) Uran und seine Verbindungen sind mit R33 (Gefahr kumulativer Wirkung) gekennzeichnet (LAWA, 2010). <u>Toxizität</u> Substanz erfüllt nicht die Kriterien für die Klassifikation als karzinogen (Kategorie 1A oder 1B), mutagen (Kategorie 1A oder 1B), oder reproduktionstoxisch (Kategorie 1A, 1B oder 2) gemäß CLP (2008). Kriterium für „T Substanz“ erfüllt: - Uran ist klassifiziert als akut toxisch Kategorie 2 (Inhalation H330 und Oral H300). Zusätzlich zeigt sich bei wiederholter Exposition eine spezifische Zielorgantoxizität der Kategorie 2 (H373). Es gibt Hinweise darauf, dass Uran karzinogen (Kategorie 2) und mutagen (Kategorie 3A) ist. - Aquatische NOEC-Wert bezogen auf Uran < 10 µg.L^{-1}.
Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)	Nein
POPs (Stockholm Konvention)	Nein
Endokrine Wirkung	Nein

Existierende UQN-Vorschläge

$QS_{freshwater, eco}$	-	0,07 µg.L^{-1}	Dänemark	Miljøministeriet, 2011
$QS_{saltwater, eco}$	-	0,07 µg.L^{-1}		
$MAC_{freshwater, eco}$	-	2,3 µg.L^{-1}		
$MAC_{saltwater, eco}$	-	2,3 µg.L^{-1}		
$QS_{Biota, sec pois}$	-	7,4 µg.kg^{-1} Nahrung (0,015 µg.L^{-1})		
$QS_{Biota, hh, food}$	-	10 µg.kg^{-1} food		
Oberflächen-gewässer	Zielwert	3 µg.L^{-1}	Deutschland	Anonymus, 2003
Oberflächen-gewässer, Grundwasser	Maximal erlaubte Zugabe	1 µg.L^{-1}	Niederlande	Van de Plassche et al., 1997
Oberflächen-gewässer, Grundwasser	Zielwert	0,01 µg.L^{-1}	Niederlande	Van de Plassche et al., 1997
Grundwasser	Grundwasser -kriterium	21 µg.L^{-1}	USA	Anonymus, 2002
Bewässerung	Richtlinie	10 µg.L^{-1}	Kanada	CCME, 2007
Bewässerung	Richtlinie	10 µg.L^{-1}	Australien	Environmental Protection Agency, 2002
Aquatische Lebensgemein-schaft	Kurzzeit Exposition, Richtlinie	33 µg.L^{-1}	Kanada	CCME, 2011
Aquatische Lebensgemein-schaft	Langzeit Exposition, Richtlinie	15 µg.L^{-1}	Kanada	CCME, 2011
Aquatische Lebensgemein-schaft	Vorübergehendes Qualitätsziel Ontario	5 µg.L^{-1}	Kanada	Ontario, 1999
Aquatische Lebensgemein-schaft	Monitoring Jahresdurchschnitt	1 µg.L^{-1}	Deutschland	LAWA, 2010
Trinkwasser	Richtlinie	10 µg.L^{-1}	Deutschland	TrinkwV (2011)
Trinkwasser	Richtlinie	15 µg.L^{-1}	WHO	WHO, 2004
Trinkwasser	Richtlinie	30 µg.L^{-1}	WHO	WHO, 2012

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**URANIUM**
Chemical name (IUPAC)	Uranium
CAS name	Uranium
Chemical class	Metal
CAS number	7440-61-1
EC number	231-170-6
Molecular formula	-
Molecular structure	-
Molecular weight ($g.mol^{-1}$)	238.03

Other identified uranium compounds

Name	CAS / EU number	Molecular weight ($g.mol^{-1}$)	Water solubility	Source
U(IV) compounds				
UO_2	CAS: 1244-57-6 EU: 215-700-3	270.03	Insoluble	CRC, 1982
UF_4	CAS: 10049-14-6 EU: 233-170-1	314.02	Slightly soluble	IUCLID, 2000
U(VI) compounds				
$UO_2(NO_3)_2$	CAS: 10102-06-4 EU: 233-266-3	394.04	550 $g.L^{-1}$	Gestis, 2009
$UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O	CAS: 13520-83-7 EU: 233-266-3	502.13	550 $g.L^{-1}$	Gestis, 2009
UO_2SO_4	CAS: 1314-64-3	366.09	205 $g.L^{-1}$	CRC, 1982
UO_2SO_4 x 3 H_2O		420.14	205 $g.L^{-1}$	CRC, 1982
$UO_2(CH_3CO_2)_2$	CAS: 541-09-3	388.12	77 $g.L^{-1}$	Gestis, 2009
$UO_2(CH_3CO_2)_2$ x 2 H_2O	CAS: 6159-44-0	424.15	76.94 $g.L^{-1}$	CRC, 1982
UF_6	CAS: 7783-81-5	352.02	65.6% Decomposition	Gestis, 2009 IUCLID, 2000

Data in the table was achieved from LAWA (2010).

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

A previous evaluation for environmental aspects of the substance was conducted by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2011), The Danish Ministry of the Environment (Miljøministeriet, 2011) and the LAWA expert group “substances” (LAWA, 2010). Additionally Hund-Rinke et al. (2012) observed the ecotoxicity of uranium in soil and conclusions for the use of phosphate based fertilisers on the plant nutrition. Drinking water standards are available from the background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality of the WHO (WHO, 2012) and the german water drinking water directive (TrinkwV, 2011).

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Not included
Existing Substances Reg. (793/93/EC)	Not included
Pesticides (91/414/EEC)/ EC Directive 1107/2009	Not included in Annex I
Biocides (98/8/EC)	Not included in Annex I
PBT substances	Not a PBT substance, fulfils the T criteria (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (EU, 2011)) No data about the biodegradability is available. <u>Persistence</u> DT_{50} (water) = no data DT_{50} (water/sediment) no data <u>Bioaccumulation</u> BCF = 0.0088 – 495 (threshold > 2000) <u>Toxicity</u> Substance does not meet the criteria for classification as carcinogenic (category 1A or 1B), germ cell mutagenic (category 1 or 1B) or toxic for reproduction (category 1A, 1B or 2) according to CLP (2008). Toxicity criteria is met as follows: - Uranium is classified as acute toxic category 2 (inhalation H330 and oral H300). In addition it shows a Specific Target Organ Toxicity (repeated exposure), category 2 (H373). There is evidence that the substance is carcinogenic (category 2) and germ cell mutagenic (category 3A). - Long-term results ($NOEC/EC_{10}$) < 10 $\mu g.L^{-1}$ for freshwater organisms.
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	No

Existing EQS for uranium

$QS_{freshwater}$		0.015 µg.L^{-1}	Denmark	Miljøministeriet, 2011
$QS_{saltwater}$		0.015 µg.L^{-1}		
$QS_{freshwater, eco}$	-	0.07 µg.L^{-1}		
$QS_{saltwater, eco}$	-	0.07 µg.L^{-1}		
$MAC_{freshwater, eco}$	-	2.3 µg.L^{-1}		
$MAC_{saltwater, eco}$	-	2.3 µg.L^{-1}		
$QS_{Biota, sec pois}$	-	7.4 µg.kg^{-1} food (0.015 µg.L^{-1})		
$QS_{Biota, hh}$	-	10 µg.kg^{-1} food		
Surface water	Target value	3 µg.L^{-1}	Germany	Anonymous, 2003
Surface water, groundwater	Maximum permissible addition	1 µg.L^{-1}	Netherlands	Van de Plassche et al., 1997
Surface water, groundwater	Target value	0.01 µg.L^{-1}	Netherlands	Van de Plassche et al., 1997
Groundwater	Groundwater criteria	21 µg.L^{-1}	USA	Anonymus, 2002
Irrigation	Guideline	10 µg.L^{-1}	Canada	CCME, 2007
Irrigation	Guidance value	10 µg.L^{-1}	Australia	Environmental Protection Agency, 2002
Aquatic community	Short-term exposure, Guideline	33 µg.L^{-1}	Canada	CCME, 2011
Aquatic community	Long-term exposure, Guideline	15 µg.L^{-1}	Canada	CCME, 2011
Aquatic community	Interim ontario provincial quality objective	5 µg.L^{-1}	Canada	Ontario, 1999
Aquatic community	Monitoring as annual average	1 µg.L^{-1}	Germany	LAWA, 2010
Drinking water	Guidance value	10 µg.L^{-1}	Germany	TrinkwV (2011)
Drinking water	Guidance value	15 µg.L^{-1}	WHO	WHO, 2004
Drinking water	Guidance value	30 µg.L^{-1}	WHO	WHO, 2012

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ for freshwater is selected as the “critical QS” for derivation of an Environmental Quality Standard.

For uranium the majority of evidence suggests that the free ion UO_2^{2+} is the most toxic form, although some studies suggest exceptions at different pH values (Fortin et al., 2004, Fournier et al., 2004, Gilbin et al., 2003). In addition the increase of hardness leads to a reduced toxicity of uranium in some studies. The pH, hardness and alkalinity could not be taken into account into the EQS derivation. However, MAC and AA-QS derivation was splitted in “all data” considering all available acute and chronic toxicity data for uranium, but also in “uranium” in case that the used test substance was not clearly defined and “four” and “six valent” uranium compounds. An assessment to protect pelagic (i.e. water column) organisms from possible direct toxicity of uranium was undertaken. The derivation of the EQS was done for all available data, into a section called “U compounds” (in case that the uranium speciation was unknown) and four and six valent uranium.

Since the six valent uranium (UO_2^{2+}) is the most toxic form the derived EQS for six valent uranium was used as “overall EQS”.

Considering all possible uranium species acute toxicity results were available from species across at least three trophic levels (fish, crustacean, algae and hydrozoa). A lack of long-term data was identified for four valent uranium. Only a few long-term studies with *Ceriodaphnia dubia* were available. Acute data showed that the daphnid *Ceriodaphnia dubia* was the most sensitive organism. Also in terms of long-term studies *Ceriodaphnia dubia* was identified as most sensitive organism.
Data of a few short and long-term studies for sediment dwelling organisms were available. An assessment for a sediment standard using the assessment factor approach was not conducted. However an EQS for the sediment compartment was derived. The derivation of the $QS_{sediment}$ based on the equilibrium partitioning method. The overall EQS for freshwater organisms is the only relevant EQS and the $QS_{sediment}$ was derived only for the overall EQS. The transfer of the EQS from the water phase into a corresponding concentration in suspended solids is challenging. Due to the fluctuations of the K_D values the transfer is always connected with a high degree of uncertainty and should be used for guidance only.

Uranium and its compounds are classified as H373 (Specific Target Organ Toxicity (repeated exposure), category 2) and before as R33 (danger of cumulative effects). The BCF ranged between 0.0088 and 495. A secondary poisoning cannot be excluded due to the BCF values. Bioaccumulation/bioconcentration criteria were originally developed for organic contaminants that were generally synthetic, exerted toxic effects through narcosis, and were neutral and lipophilic (McGeer et al. 2003). Metal contaminants, by comparison, are naturally occurring and have physical and chemical properties that can be different from those of organic contaminants (CCME, 2011). Based on these assumptions the BCF values have to be considered with caution. However, a derivation of an $EQS_{biota,\ sec\ pois}$ was performed and the average BCF value of 495 (Barillet et al. 2011) was used to consider a worst case scenario.

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 (WFD, 2000) the lowest (AA-$QS_{biota,\ sec\ pois}$ of 0.02 $\mu g.L^{-1}$) of the thresholds is proposed as an ‘overall’ EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed. According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), the overall EQS for freshwater of 0.02 $\mu g.L^{-1}$ was compared to the 90th percentile background value for water of the FOREGS database (2005) of 2.43 $\mu g.L^{-1}$. Since the background value is higher than the overall EQs concentration, the “added risk approach (ARA)” should preferentially be used.

	Value	Comments
Proposed $QS_{biota,\ sec\ pois}$ for [freshwater] [µg.$kg^{-1}_{biota\ ww}$] **Corresponding AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}]** **Proposed $QS_{biota,\ sec\ pois}$ for [saltwater] [µg. $kg^{-1}_{biota\ ww}$]** **Corresponding AA-EQS for saltwater] [µg.L^{-1}]**	**7.4** **0.02** **7.4** **0.02**	**Critical QS is $QS_{biota,\ sec\ pois}$** **See section 8.5**
Proposed AA-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**0.44** **0.044**	**See section 8.3**
Proposed MAC-EQS for [freshwater] [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for [saltwater] [µg.L^{-1}]**	**3.4** **0.34**	**See section 8.2**

4.2 Specific Quality Standard (QS)

Protection objective*	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	0.44	See section 8.3
Pelagic community (saltwater)	[µg.L^{-1}]	0.044	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	1937	See section 8.4
Benthic community (saltwater)	[µg.kg_{dw}^{-1}]	1937	
Predators (secondary poisoning)	[µg.L^{-1}] [µg.kg^{-1}_{food}]	0.02 7.4	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}] [µg.kg^{-1}_{food}]	0.07 36.5	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	Not performed	

Short-term data (EC_{50}) for fish, invertebrates and algae were available. The short- term results for algae reveal the most critical values, thus algae were considered the most sensitive species group. The lowest EC_{50} was observed in a study with *Chlorella sp.*thus this study was used for the derivation of a MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$. Long-term results (NOEC) revealed that in terms of chronic effects the daphnid *Ceriodaphnia dubia* was most sensitive. For the the AA-$QS_{freshwater}$-derivation the data of the daphnid test with *Ceriodaphnia dubia* was used.

* Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS (EC, 2011), "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

Data of short and long-term studies for sediment dwelling organisms were available. An assessment for a sediment standard using the assessment factor approach was not conducted. However, an EQS for the sediment compartment was derived. The derivation of the $QS_{sediment}$ based on the equilibrium partitioning method.

Uranium and its compounds are classified as H373 (Specific Target Organ Toxicity (repeated exposure), category 2) and before as R33 (danger of cumulative effects). The BCF ranged between 0.0088 and 1033. A secondary poisoning cannot be excluded due to the BCF values. A derivation of an $EQS_{biota,\ sec\ pois}$ was performed and the average BCF value of 495 was used to consider a worst case scenario.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

5.1 Summary of uses and quantities

Uranium is used mainly as fuel in nuclear power stations, although some uranium compounds are also used as catalysts and staining pigments (Berlin & Rudell, 1986). Spent uranium is used in military hardware (WHO, 2012). According to the LAWA expert group “substances” uranium as oxide and mixed as oxide with plutonium is actually the most important nuclear fuel. Depleted uranium is used mainly as an alloy with 2-8 wt.-% of molybdenum to improve corrosion resistance as material of high density in the aerospace industry, as radiation shielding material, as an addition to catalysts or grades of steel (ferro-uranium).

5.2 Summary of estimated environmental emissions

The worldwide production and reactor demand has been around 18,915 tons (1975), 42,790 tons (1980), 34,575 tons (1985) and 29,910 tons (1990). The production and reactor demand from 1995 to 2000 was estimated to be 38,250 tons and 37,060 tons, respectively. (Gerhartz, 2014).

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

Uranium (CAS 7440-61-1, atomic mass 238.03 $g.mol^{-1}$) is a naturally occurring radioactive metal, which occurs in three isotopic forms, each with its own distinct radioactive properties. (CCME, 2011). Not found in elemental form in nature, uranium exists as an important component of about 155 minerals including oxides (which includes pitchblende and uraninite), phosphates, carbonates, vanadates, silicates, arsenates and molybdates (Clark et al., 1997). Although uranium can exist in four different oxidation states, the uranyl ion UO_2^{2+} with the uranium in the +6 oxidation state (i.e., VI) is the most common in oxic waters (Choppin and Stout 1989; Clark et al., 1997). Like other metals, uranium can exist as several different physical-chemical forms (or species) in water, including the free uranyl ion UO_2^{2+} or complexed forms such as $UO_2(Co_3)_2^{2-}$. As a naturally occurring element, the presence of uranium in water does not necessarily indicate pollution. As a result of geochemical processes, some areas naturally contain elevated concentrations of uranium in underlying rock (CCME, 2011).

Similar to many other metals of concern, the environmental fate and behaviour of uranium is dependent on abiotic conditions, such as pH, hardness, alkalinity and natural organic matter. These abiotic factors influence the toxicity and mobility of uranium by altering the speciation, or physical-chemical forms of uranium in aquatic systems (CCME, 2011). Conditions which are favour the formation of the free ion UO_2^{2+} include low pH and low concentrations of natural organic matter, and possibly low alkalinity (Gilbin et al., 2003, Markich et al., 2000, Riethmuller et al., 2001).

Sediments have a cation exchange capacity, which allow reversible surface binding (adsorption) or trace elements (such as uranium) at exchange sites on the surface. Although the nature of the adsorption differs between mineral types, adsorption is highest at near-neutral pH values (Zuyi et al., 2000). A high cation exchange capacity, for example, leads to the binding of uranium, and thus a reduced mobility. A high mobility in turn attracts uranium concentrations in ground and surface water bodies (Hund-Rinke et al., 2012).

For uranium the majority of evidence suggests that the free ion UO_2^{2+} is the most toxic form, although some studies suggest exceptions at different pH values (Fortin et al., 2004, Fournier et al., 2004, Gilbin et al., 2003). In addition the increase of hardness leads to a reduced toxicity of uranium in some studies. Although bioaccumulation is an important consideration for many environmental contaminants, the interpretation of quantities such as the bioconcentration factor is problematic for metals (McGeer et al., 2003). However, BCF for uranium between 0.0088 and 495 were available from the literature (Labrot et al., 1999; Barillet et al., 2011) indicating no bioaccumulation. Nevertheless, based on evidence from metals such as zinc, cadmium, copper, lead, nickel and silver, experts have stated that metrics such as BCF are not reliable indicators of hazard. Although there are currently not enough data to make the same conclusion for uranium, it is reasonable to assume that a similar conclusion could apply (CCME, 2011).

6.1 Environmental distribution

Uranium		**Master reference**
Water solubility (g.L^{-1})	U (7440-61-1): insoluble UO_2 (1344-57-6): insoluble UF_4 (10049-14-6): sligthly soluble $UO_2(NO_3)_2$ (10102-06-4): 550 $UO_2(SO_4)$ (1314-64-3): 205 $UO_2(CH_3CO_2)_2$ (541-09-3): 77 UF_6 (7783-81-5): 65.6 % (decomposition)	GESTIS, 2009 CRC, 1982 IUCLID, 2000 GESTIS, 2009 CRC,1982 GESTIS, 2009 GESTIS, 2009
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	0 mm Hg at 20°C	Mackison et al. (1981)
Henry's Law constant (Pa.m^3.mol^{-1})	-	-
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{OC})	-	-
K_d (L.kg^{-1})	Sediment: 4400 L.kg^{-1} Suspended matter: 3300 (2000 – 4200) L.kg^{-1}	Prange et al. (1997)
	< 1 – 32 (pH 3) 0.4 – 5000 (pH 4) 25 – 160 000 (pH 5) 100 – 1 000 000 (pH 6) 63 – 630 000 (pH 7) 0.4 – 250 000 (pH 8) < 1 – 7900 (pH 9) < 1 – 5 (pH 10)	US EPA, 1999

Uranium		**Master reference**
Suspended matter – water partition coefficient ($_{Ksusp-water}$)	-	-
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (Log K_{ow})	-	-
BCF (measured)	Fish, 230-9080 µg.L^{-1} lab, 60 d : 1.9 – 4.3 Fish, 1-39 µg.L^{-1}, field : 0.08 – 5.9	Parkhurst et al., 1984
	Fish, 0.078 µg.L^{-1} : 37.2 Fish, 963 µg.L^{-1} : 19.8	Poston et al., 1982
	Fish,151 µg.L^{-1}, 28 d : 0.0088 Clam, 93500 µg.L^{-1},19 d : 0.0557	Labrot et al., 1999
	Clam, 63 µg.L^{-1}, 42 d : 160	Simon & Garnier-Laplace, 2004
	20 µg.L^{-1} 20 d: 1033 ± 769 100 µg.L^{-1} 20 d: 178 ± 117 500 µg.L^{-1} 20 d: 93 ± 91 Mean of day 20 values: 495	Barillet et al., 2011

6.2 Abiotic and biotic degradations

		Master reference
Hydrolysis	No data	-
Photolysis	No data	-
Biodegradation	No data	-

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Estimated concentrations

Compartment	**Predicted environmental concentration (PEC)**	**Master reference**
Freshwater	-	-
Marine waters (coastal and/or transitional)	-	-
Sediment	-	-
Biota (freshwater)	-	-

Biota (marine)	-	-
Biota (marine predators)	-	-

7.2 Measured concentrations

Compartment	Measured environmental concentration (MEC)	Master reference
Freshwater	Water < 0.002 – 21.4 µg.L^{-1} 0.330 µg.L^{-1} (Median) 2.43 µg.L^{-1} (90^{th} percentile)	FOREGS, 2005 Birke et al., 2006
Marine waters (coastal and/or transitional)	-	-
WWTP effluent	-	-
Sediment	Stream sediment < 1.0 – 98.0 mg.kg^{-1} Floodplain sediment < 1.0 – 89.0 mg.kg^{-1} 2.52 mg.kg^{-1} (Median)	FOREGS, 2005 Birke et al., 2006
Biota	-	-
Biota (marine predators)	-	-

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

The majority of the presented data was extracted from the report of the LAWA expert group "substances" (LAWA, 2010), the Canadian water quality guidelines for protection of aquatic life – uranium (CCME, 2011), the background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality "Uranium in Drinking-water" (WHO, 2012) and from Hund-Rinke et al. (2012) who observed the ecotoxicity of uranium in soil and resulting conclusions for the use of phosphate based fertilisers on the plant nutrition. The data from these reports were considered as peer reviewed and included for the assessment.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

The acute and chronic aquatic ecotoxicity data of the different speciations of uranium was compiled separately in the tables below. Algae and daphnids are most sensitive to uranium and its compounds. The effects of speciation on the toxicity of uranium and its compounds can not be determined unambiguously due to lack of data. Model calculations indicate that the geochemical speciation of uranium is dependent on the total uranium concentration in water (Barata et al., 1998). The acute toxicity appears to be approximately the same, the chronic toxicity of the 6-valent uranium compounds is considerably higher than that of the 4-valent compounds. In addition it must be noted that the toxicity of uranium strongly correlated with the degree of water hardness. As lower the water hardness, as greater the toxicity (LAWA, 2010). Sinking bioavailability of uranium with increasing water hardness may be explained by complexation with carbonate ions (Poston et al., 1984).

U-compounds

Under the topic "U-compounds" data is gathered for which the uranium speciation was not available. In this category the freshwater algae *Chlamydomonas reinhardtii* and the freshwater invertebrate *Daphnia magna* were most sensitive to uranium with an EC_{50} of 55 $\mu g.L^{-1}$ and 56 $\mu g.L^{-1}$ respectively (Envirhom-Study, 2005). Data was also available for the toxicity of uranium to freshwater fish, however the study with *Danio rerio* showed that fish reacts less sensitive to uranium than daphnids and algae. For sediment organisms one study with *Chironomus riparius* was conducted and an EC_{50} of ≥ 3000 $\mu g.kg^{-1}$ dw was found. Studies with organisms from the marine environment and with organisms from other taxonomic groups were not available.

Studies about chronic effects of uranium to aquatic organisms for aquatic plants (*Lemna minor*) and invertebrates (*Daphnia magna, Ceriodaphnia dubia*) as well as for sediment organisms (*Chironomus riparius*) were found. *Daphnia magna* was most sensitive to uranium and an EC_{10} of 32 $\mu g.L^{-1}$ was calculated (Envirhom, 2005). In terms of chronic exposure to uranium *Ceriodaphnia dubia* reacted less sensitive. A NOEC for reproduction of 1970 $\mu g.L^{-1}$ was calculated (Kuhne et al., 2002), but it has to be considered that here the leachate of uranium spiked soil was tested In a test with *Lemna minor* an IC_{10} (fond no) of 3400 $\mu g.L^{-1}$ and an IC_{10} (dry wt) of 3100 $\mu g.L^{-1}$ was determined (Vizon SciTec Inc, 2004). A chronic effect on the reproduction of *Chironomus riparius* was not observed at concentrations up to 6000 $\mu g.L^{-1}$ (Envirhom Study, 2005).

U(IV)-compounds

"U(IV)-compounds" is four valent uranium which is mainly present as UO_2. The available data is limited for this compounds. For the acute toxicity only one test with *Ceriodaphnia dubia* was found. An EC_{50} of 50 µg.L^{-1} was calculated (Pickett, 1993).

Chronic effects of UO_2 on the reproduction of Ceriodaphnia dubia were also observed. Here, a NOEC on reproduction of 30 µg.L^{-1} was found. Neither the toxicity of four valent uranium (UO_2) on freshwater fish nor on plants or other aquatic organisms was tested. Studies with organisms from the marine environment and with organisms from other taxonomic groups were not available.

U(VI)-compounds

U(VI)-compounds" is six valent uranium. Uranylnitrate ($UO_2(NO_3)_2$) seems to be the most toxic compound. Acute and chronic data is available for fish, daphnids and algae as well for midges, aquatic plants, hydrozoan and tubificid segment worms.

In terms of the acute toxicity data, tests with four different algae species with $UO_2(CH_3COO)_2$ were conducted. Considering the effect on the growth rate, the algae *Chlorella sp.* reacted most sensitive to uranium (UO_2^{2+*}). The influence of water hardness on the effect of uranium on *Chlorella sp*. was observed. Four E_rC_{50} were available for soft water and the geometric mean of E_rC_{50} of 33.9 µg.L^{-1} was calculated. In addition several studies with invertebrates (*Daphnia magna, Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia pulex)* were performed, testing the effect of $UO_2(CH_3COO)_2$ as well as $UO_2(NO_3)_2$ and $UO_2(SO_4)_2$. $UO_2(NO_3)_2$ was most toxic to *Ceriodaphnia dubia* in a test over 48 h (Pickett et al., 1993). The acute toxicity of uranium on fish on at least eight different species was observed. An LC_{50} of 1670 µg.L^{-1} for *Lepomis macrochirus* was the lowest effect concentration (Trapp, 1986). In this test the effect of $UO_2(NO_3)_2$ was tested. However fish are less sensitive to six valent uranium than daphnids. The effect of $UO_2(NO_3)_2$ on the sediment organism *Chironomus tentants* over 10 days was observed. However, *Chironomus tentans* reacted less sensitive to $UO_2(NO_3)_2$ with an IC_{50} of 10200 µg.kg^{-1} dw (Brunett and Liber, 2006).

Considering the chronic effects of six valent uranium daphnids were the most sensitive organism. A NOEC for reproduction of 4.4 µg.L^{-1} (geomean) from three tests with *Ceriodaphnia dubia* occurred (Pickett, 1993). These effective concentrations were found in tests with $UO_2(NO_3)_2$. For the green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* a NOEC of 15 µg.L^{-1} was determined, testing $UO_2(CH_3COO)_2$. In a fish early life stage test with the effect of $UO_2(CH_3COO)_2$ on the zebra fish *Danio rerio* NOECs for group dry weight and dry weight per fish of 2000 µg.L^{-1} were found. The highest toxicity was caused by $UO_2(NO_3)_2$ on *Oncorhynchus mykiss* in water with a hardness of 6. Here an EC_{10} of 260 µg.L^{-1} was observed. In the same test with a water hardness of 61 the EC_{10} was found to be 480 µg.L^{-1}. Additionally effect concentrations of UO_2SO_4 in tests with hydrozoa were available. The E_rC_{10} in these tests were at 55.7 µg.L^{-1} (geometric mean) in a 4 d test with *Hydra viridissima.* In a test with the marine sediment organism *Tubifex tubifex* $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O caused a NOEC of 248 µg.L^{-1} (Lagaurère et al., 2009).

Species Sensitivity Distribution

The LAWA expert group on substances conducted a SSD for uranium to derive the EQS. For uranium NOEC/LC_{10}/EC_{10} values of 10 different species from 4 taxonomic groups were available. A differentiation between the possible uranium compounds was not done. The SSD was conducted based on the effect values from CCME (2011). A HC_5 of 5.5 µg.L^{-1} was calculated and an assessment factor of 5 applied. An EQS of 1 µg.L^{-1} for soluble uranium was proposed. According to the authors, the EQS derived by the SSD approach should be preffered since the EQS derived by tha assessment approach of 0.15 µg.L^{-1} results in a value below the 50th percentile of the background value for uranium of 0.33 µg.L^{-1} (LAWA; 2010).

ACUTE EFFECTS		U compounds	Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Chlamydomonas reinhardtii* / 72 h EC_{50} : 55	Envirhom-Study, 2005
	Marine	No data	
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h EC_{50} : 56 (^{233}U)	Envirhom-Study, 2005
		Ceriodaphnia dubia / 4 d / No U speciation EC_{50} : 10 500	Kuhne et al., 2002
		Hyalella azteca / 14 d / No U speciation EC_{50} : 1520	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Invertebrates ($\mu g.kg^{-1}$ dw)	**Sediment**	*Chironomus riparius* / 10 d EC_{50} : ≥ 3000	Envirhom-Study, 2005
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Danio rerio* / 96 h LC_{50}: > 500	Envirhom-Study, 2005
	Marine	No data	
	Sediment	No data	

CHRONIC EFFECTS		U compounds	Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Lemna minor* / 7 d IC_{10} (fond no): 3400 IC_{10} (dry wt): 3100	Vizon SciTec Inc, 2004
	Marine	No data	
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 21 d EC_{10} (reproduction): 40 EC_{10} (survival): 32	Envirhom-Study, 2005
		Ceriodaphnia dubia / 7 d / soil extraction NOEC (reproduction): 1970	Kuhne et al., 2002
	Sediment	No data	
	Marine	No data	
Invertebrates ($\mu g.kg^{-1}$)	**Sediment**	*Chironomus riparius* / 10 d NOEC : ≥ 6000	Envirhom-Study, 2005
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	

ACUTE EFFECTS		U(IV) compounds	Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Ceriodaphnia dubia* / 48 h / UO_2 EC_{50} : 50	Pickett et al., 1993
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	

CHRONIC EFFECTS		U(IV) compounds	Master reference
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d / UO_2 LOEC (reproduction): 50 NOEC (reproduction): 30	Pickett et al., 1993
	Sediment	No data	
	Marine	No data	
Fish ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	No data	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	

ACUTE EFFECTS		**U(VI) compounds**	**Master reference**
Algae & aquatic plants ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Chlorella sp.* / 72 h / UO^{2+} / soft water / 0 $mg.L^{-1}$ DOC (worst case) E_rC_{50} geometric mean : 33.9 Hardness ($mg.L^{-1}$ $CaCo_3$) / DOC ($mg.L^{-1}$) / E_rC_{50} ($mg.L^{-1}$) 3.9 / 0 / 48 3.6 / 0 / 38 4.6 / 0 / 11 8 / <0.2 / 66	Van Dam et al. 2012 (reanalysis of Franklin et al., 2000 Hogan et al., 2005 Trenfield et al. 2011 Charles et al., 2002)
		Anabaena flos-aquae / 72 h / $UO_2(CH_3COO)_2$ E_rC_{50} : 790 E_YC_{50} : 310	Hund-Rinke et al., 2012
		Navicula pelliculosa / 72 h / $UO_2(CH_3COO)_2$ E_rC_{50} : 530 E_YC_{50} : 330	
		Chlamydomonas reinhardtii / 72 h / $UO_2(CH_3COO)_2$ E_rC_{50} : 3290 E_YC_{50} : 1750	
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h / $UO_2(CH_3COO)_2$ E_rC_{50} : 2960 E_YC_{50} : 260	
		Lemna minor / 7 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O IC_{50} (fond no): 7400 IC_{50} (dry wt): 13100 (both at hardness of 35)	Vizon SciTec Inc, 2004
	Marine	No data	
Invertebrates ($\mu g.L^{-1}$)	**Freshwater**	*Daphnia magna* / 48 h / $UO_2(CH_3COO)_2$ EC_{50} : 1600	Hund-Rinke et al., 2012

ACUTE EFFECTS		**U(VI) compounds**	**Master reference**
		Ceriodaphnia dubia / 48 h / $UO_2(NO_3)_2$ EC_{50} : 60	Pickett et al., 1993
		Daphnia pulex / 48 h / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O LC_{50} : 220	Trapp, 1986
		Daphnia magna / 48 h / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O LC_{50} : 5340 – 74340	Poston et al., 1984
		Daphnia magna / 48 h / UO_2SO_4 x 3 H_2O LC_{50} : 5180 – 8250 (mod-hard water, 91 mg $CaCO_3$/L) LC_{50} : 15300 - 22400 (hard water, 179 mg $CaCO_3$/L)	Barata et al., 1998
		Daphnia magna / 48 h / $UO_2(CH_3CO_2)_2$ x 2 H_2O EC_{50} : 13000	Bringmann & Kühn, 1959
	Marine	No data	
	Sediment	*Chironomus tentans* / 10 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O IC_{50} : 10200	Brunett and Liber, 2007
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Pytchocheilus lucius* / 96 h / $UO_2(NO_3)_2$ LC_{50}: 46000	Hamilton, 1995
		Xyrauchen texanus / 96 h / $UO_2(NO_3)_2$ LC_{50}: 46000	
		Gila elegans / 96 h / $UO_2(NO_3)_2$ LC_{50}: 46000	
		Catostomus latipinnis / 96 h / $UO_2(NO_3)_2$ LC_{50}: 43500	Hamilton and Buhl, 1995
		Salvelinus fontinalis / 48 h / UO_2SO_4 x 3 H_2O LC_{50}: 59000 *Salvelinus fontinalis* / 96 h / UO_2SO_4 x 3 H_2O LC_{50} (soft water): 5500	Parkhurst et al., 1984

ACUTE EFFECTS		U(VI) compounds	Master reference
		LC_{50} (hard water): 23000	
		Pimephales promelas / 96 h / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O LC_{50}: 1800 – 2100 (at different hardness values)	Vizon SciTec Inc, 2004
		Oncorhynchus mykiss / 96 h / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O LC_{50}: 3800 – 4200 (at different hardness values)	
		Lepomis macrochirus / 96 h / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O LC_{50}: 1670	Trapp, 1986
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups (mg.kg^{-1})	**Hydrozoa**	*Hydra viridissima* / 4 d / UO_2SO_4 or UO^{2+} / soft water / low or 0 mg.L^{-1} DOC (worst case) E_rC_{50} geometric mean : 112 Hardness (mg.L^{-1} $CaCo_3$) / DOC (mg.L^{-1}) / E_rC_{50} (mg.L^{-1}) low / - / 199 3.6 / 0 / 106 6.6 / 0 / 115 3.6 / 0 / 65	Van Dam et al. 2012 (reanalysis of Hyne et al., 1992; Markich & Camilleris, 1997; Riethmüller et al., 2000; Trenfield et al., 2011

CHRONIC EFFECTS		U(VI) compounds	Master reference
Algae & aquatic plants (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Chlorella sp.* / 72 h / UO^{2+} / soft water / 0 mg.L^{-1} DOC (worst case) E_rC_{10} geometric mean : 9.2 Hardness (mg.L^{-1} $CaCo_3$) / DOC (mg.L^{-1}) / E_rC_{10} (mg.L^{-1}) 3.9 / 0 / 15 3.6 / 0 / 14 4.6 / 0 / 3.8 8 / <0.2 / 9	Van Dam et al. 2012 (reanalysis of Franklin et al., 2000 Hogan et al., 2005 Trenfield et al. 2011 Charles et al., 2002)
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h / $UO_2(CH_3COO)_2$	Hund-Rinke et al., 2012

CHRONIC EFFECTS		U(VI) compounds	Master reference
		NOE_rC : 15 NOE_YC : 15	
		Anabaena flos-aquae / 72 h / $UO_2(CH_3COO)_2$ NOE_rC : 120 NOE_YC : 120	
		Navicula pelliculosa / 72 h / $UO_2(CH_3COO)_2$ NOE_rC : 110 NOE_YC : 110	
		Chlamydomonas reinhardtii / 72 h / $UO_2(CH_3COO)_2$ NOE_rC : 640 NOE_YC : < 6640	
		Pseudokirchneriella subcapitata / 72 h / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O MATC: 20 – 310 (depending on hardness) IC_{10} (growth): 5.4 – 120	Vizon SciTec Inc, 2004
		Lemna minor / 7 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O IC_{10} (fond no): 3400 IC_{10} (dry wt): 3100	
	Marine	No data	
Invertebrates (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d / $UO_2(NO_3)_2$ LOEC (reproduction): 2.7 NOEC (reproduction): 1.5	Pickett et al., 1993
		Ceriodaphnia dubia / 7 d / $UO_2(NO_3)_2$ NOEC (reproduction): 2.5	
		Ceriodaphnia dubia / 7 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O MATC (reproduction): 37 – 100 MATC (survival): 96 – 270 IC_{10} (reproduction) : 22, 25, 33, 59	Vizon SciTec Inc, 2004

CHRONIC EFFECTS		U(VI) compounds	Master reference
		different hardness LC_{10} : 28– 140	
		Moinodaphnia / 3-brood-reproduction or -parental survival (Hyne et al.) / UO^{2+} / soft water with low DOC / (worst case) E_rC_{10} geometric mean : 16 n = 10; E_rC_{10} 1.5 - 42 µg.L^{-1}	Van Dam et al. 2012 (and reanalysis of Hyne et al., 1993 Semaan et al., 2001
		Hyalella azteca / 14 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O LC_{10} : 55 – 88 MATC (survival): 90 – 130 MATC (growth): 66 (at a hardness of 238 mg $CaCO_3$)	Vizon SciTec Inc, 2004
		Daphnia magna / 21 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O MATC (reproduction): 1700 EC_{10} (reproduction): 123 – 1360 LC_{10} : 319 – 683	Poston et al., 1984
	Sediment	*Chironomus tentans* / 10 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O MATC : 800	Brunett and Liber, 2007
	Marine	No data	
Fish (µg.L^{-1})	**Freshwater**	*Danio rerio* / FELS / 35 d NOEC (survival): 4000 NOEC (length): 4000 NOEC (group dry weight): 2000 NOEC (dry weight per fish): 2000	Hund-Rinke et al., 2012
		Catostomus commersoni / 30 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O NOEC: 7330	Liber et al., 2004b
		Salvelinus namaycush / 141 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O NOEC: 6050	Liber et al., 2004a
		Pimephales promelas / 7 d / $UO_2(NO_3)_2$	Vizon SciTec

CHRONIC EFFECTS		U(VI) compounds	Master reference
		x 6 H_2O LC_{10}: 760 - 1300	Inc, 2004
		Oncorhynchus mykiss / 30 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O EC_{10}: 260 (hardness of 6) EC_{10}: 480 (hardness of 61)	
	Marine	No data	
	Sediment	No data	
Other taxonomic groups (mg.kg^{-1})	**Hydrozoa**	*Hydra viridissima* / 4 d / UO_2SO_4 or UO^{2+} / soft water / low or 0 mg.L^{-1} DOC (worst case) E_rC_{10} geometric mean : 55.7 Hardness (mg.L^{-1} $CaCo_3$) / DOC (mg.L^{-1}) / E_rC_{10} (mg.L^{-1}) low / - / 104 3.6 / 0 / 65 6.6 / 0 / 49 3.6 / 0 / 29	Van Dam et al. 2012 (reanalysis of Hyne et al., 1992; Markich & Camilleris, 1997; Riethmüller et al., 2000; Trenfield et al., 2011
	Sediment (Marine)	*Tubifex tubifex* / 12 d / $UO_2(NO_3)_2$ x 6 H_2O NOEC: 248	Lagauzère et al., 2009

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

Freshwater environment

All data

Considering all uranium compounds (U-compound, U(IV) and U(VI) for the EQS derivation, data from at least three species of at least three trophic layers is available. The lowest EC_{50} value was determined for *Chlorella sp.* and was determined to be 33.9 µg.L^{-1} (geometric mean of four studies). The test item in this test was UO_2^{2+}.
According to the TGD (EC, 2011) an assessment factor of 100 is proposed. However, it was considered appropriate to use an assessment factor of 10, since a large chronic data-set for different major taxonomic groups (7 organism groups, 20 data points) was available. It was assumed that within these groups the most sensitive organism group is included.

Due to the arguments above, an MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 3.4 µg.L^{-1} is achieved.

U-compound

In this category the freshwater algae *Chlamydomonas reinhardtii* and the freshwater invertebrate *Daphnia magna* were most sensitive to uranium with an E_rC_{50} of 55 µg.L^{-1} and 56 µg.L^{-1} respectively (Envirhom-Study, 2005). Data was also available for the toxicity of uranium to freshwater fish. Data of three trophic layers was available and an assessment factor of 10 was used, due to the large available data-set for acute toxicity.

The MAC-$QS_{freshwater, eco}$ for U-compounds is 5.5 µg.L^{-1}.

U(IV) compounds

Considering only the four valent uranium compounds for the EQS derivation data of only one species is available, an EC_{50} value of an immobilisation test with *Ceriodaphnia dubia* over 2 days. The test item in this test was UO_2. An EC_{50} of 50 µg.L^{-1} was calculated. Applying an assessment factor of 1000 since toxicity data from only one organism was available an MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.05 µg.L^{-1} is achieved. No information about the water hardness was given for this test.

The MAC- $QS_{freshwater, eco}$ for four valent U-compounds is 0.05 µg.L^{-1}.

U(VI) compounds

- Assessment factor (AF) approach

In this category the freshwater algae *Chlorella sp.* was most sensitive to uranium with an EC_{50} of 33.9 µg.L^{-1} (geometric mean). Acute toxicity data from three species of at least three trophic layers is available.
The effect concentrations of the organism groups algae, invertebrates, hydrozoa were comparable and the most sensitive.Therefore, in accordance to the arguments above, an assessment factor of 10 was used.

The MAC-$QS_{freshwater, eco}$ for six valent U-compounds is 3.4 µg.L^{-1}.

- Species Sensitivity Distribution (SSD) approach

The database for a species sensitivity distribution (SSD) based upon short-term exposure contained 20 LC_{50}/EC_{50} from following organism groups: cyanobacteria, diatom, algae, vascular plant, crustacea, insecta and fish.
If possible, a geometric mean was calculated per species, including the data of soft water (worst case). The geometric mean (33.9 µg.L^{-1}) from data on *Chlorella sp* as well as geometric mean for hydrozoa: 112 µg.L^{-1} from results for *Hydra viridissima* were used for SSD calculation. In the cases where no information on water hardness was available, the lowest value (worst case) was considered. The data used for the SSD approach is listed in the table for acute toxicity.

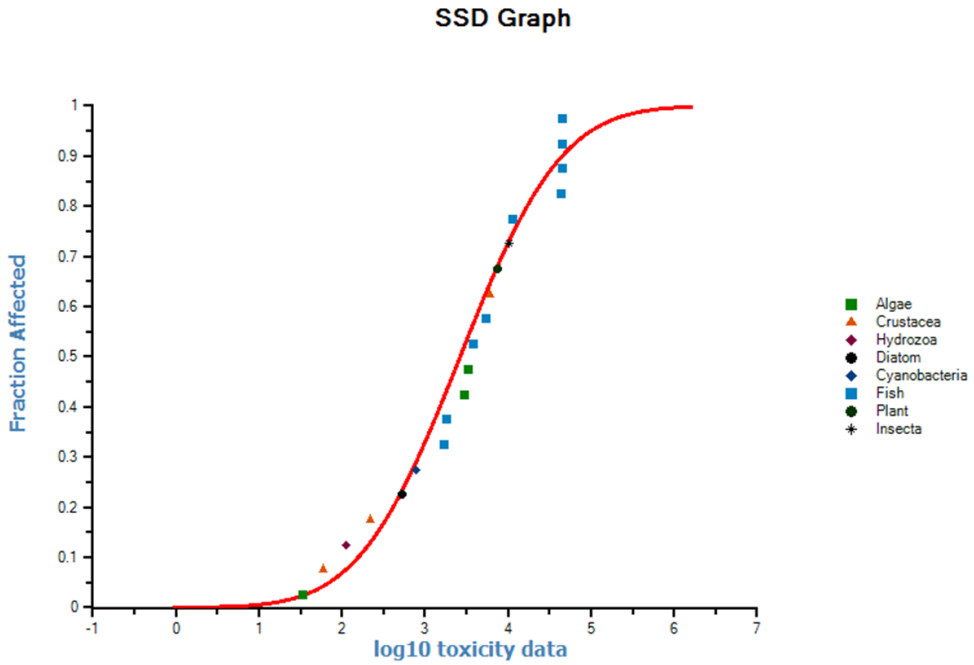
The median HC_5 of 66.1 µg.L^{-1} was estimated. The data are normally distributed.

HC5 results			
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**
LL HC5	13.34	1.13	lower estimate of the HC5
HC5	**66.09**	1.82	median estimate of the HC5
UL HC5	197.85	2.30	upper estimate of the HC5
sprHC5	14.83	1.17	spread of the HC5 estimate

The data are normally distributed and the data of goodness of fit are shown below.

Anderson-Darling test for normality				
Sign. level	**Critical**	**Normal distribution?**		**n**
0.1	0.631	Accepted		
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic: 0.4030	20
0.025	0.873	Accepted		
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: 0.5593	20
0.025	0.995	Accepted		
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: 0.0499	20
0.025	0.148	Accepted		
0.01	0.179	Accepted		

In accordance with the TGD for EQS (EC, 2011) a dataset of at least eight different taxonomic groups with at least 10 datapoints is required to reliably conduct the SSD approach. In this case only 7 different taxonomic groups were available. Due to this an assessment factor 10 was chosen and the QS derivation based on the SDD approach yields in a MAC-$QS_{freshwater,\ eco}$ of 6.6 µg.L^{-1}, which fits well in comparison to the value derived by the AF approach (3.4 µg.L^{-1}).



EQS freshwater, eco

For uranium the majority of evidence suggests that the free ion UO_2^{2+} is the most toxic form, although some studies suggest exceptions at different pH values (Fortin et al., 204, Fournier et al., 2004, Gilbin et al., 2003).

For the derivation of the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ the six valent U-compounds were selected and the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ derived using the assessment factor approach.
The uranium (VI) MAC-$QS_{freshwater, eco}$ of 3.4 µg.L^{-1} is considered representative for total uranium compounds in the aquatic environment.

Marine environment

No acute toxicity data was included in the dataset. The MAC-$QS_{saltwater, eco}$ was derived from the acute toxicity data with freshwater organisms. Since the data for freshwater organisms presents the relevant data, the MAC-$QS_{saltwater, eco}$ was derived based on this data.
The overall EQS for freshwater organisms is the MAC-$QS_{freshwater, eco}$ for total Uranium compounds, which is 3.4 µg.L^{-1}. According to the TGD for EQS (EC, 2011) the assessment factor used for the derivation has to be 10 times higher than the one used for the derivation of the MAC-$QS_{freshwater, eco}$. Due to this an assessment factor of 10 was applied on the overall MAC-$QS_{freshwater, eco}$.

The MAC-$QS_{saltwater, eco}$ for total uranium compounds is 0.34 µg.L^{-1}.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

Freshwater environment

All data

In this category the freshwater invertebrate *Ceriodaphnia dubia* was most sensitive to six valent uranium. The geometric mean from the four NOEC/EC_{10} values obtained with *Ceriodaphnia dubia* exposed to uranium (IV) and (VI) (2.5, 22, 30 and 1.5 $\mu g.L^{-1}$) was calculated to be 7.1 $\mu g.L^{-1}$. $UO_2(NO_3)_2$ was tested. According to the TGD (EC, 2011) an assessment factor of 10 was used, since data for at least three taxonomic groups were available.

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ considering all uranium compounds is 0.71 $\mu g.L^{-1}$.

U-compound

Studies about chronic effects of uranium to aquatic organisms for aquatic plants (*Lemna minor*) and invertebrates (*Daphnia magna, Ceriodaphnia dubia*) as well as for sediment organisms (*Chironomus riparius*) were found. Daphnia magna was most sensitive to uranium and an EC_{10} of 32 $\mu g.L^{-1}$ was calculated (Envirhom, 2005). In terms of chronic exposure to uranium *Ceriodaphnia dubia* reacted less sensitive. A NOEC for reproduction of 1970 $\mu g.L^{-1}$ was calculated testing the leachate of uranium contaminated soil (Kuhne et al., 2002). The EC_{10} of the test with *Ceriodaphnia dubia* was used for the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derivation. Since data of at least two species of two different trophic layers were available, an assessment factor of 50 (EC, 2011) was chosen.

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ for U-compounds is 0.64 $\mu g.L^{-1}$.

U(IV) compounds

Considering only the four valent uranium compounds for the EQS derivation data of only one species is available, an NOEC value of an immobilisation test with *Ceriodaphnia dubia* over 7 days (Pickett et al., 1993). The test item in this test was UO_2. A NOEC of 30 $\mu g.L^{-1}$ was found. Applying an assessment factor of 1000 since toxicity data from only one organism was available an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.03 $\mu g.L^{-1}$ is achieved. No information about the water hardness was given for this test.

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ for four valent U-compounds is 0.03 $\mu g.L^{-1}$.

U(VI) compounds

- Assessment factor (AF) approach

In this category the freshwater invertebrate *Ceriodaphnia dubia* was most sensitive to six valent uranium. The geometric mean from the three NOEC/EC_{10} values obtained with *Ceriodaphnia dubia* (2.5, 22 and 1.5 $\mu g.L^{-1}$) was calculated to be 4.35 $\mu g.L^{-1}$. $UO_2(NO_3)_2$ was tested. Since chronic toxicity data from three species of at least three trophic layers is available an assessment factor of 10 was used.

The AA-$QS_{freshwater,eco}$ for six valent U-compounds is 0.44 $\mu g.L^{-1}$.

- Species Sensitivity Distribution (SSD) approach

The database for a species sensitivity distribution (SSD) based upon long-term exposure contains seventeen NOEC/EC_{10} from following species cyanobacteria, diatom, algae, vascular plant, crustacea, fish, hydrozoa and annelida.
If possible, a geometric mean was calculated per species, including the data of soft water. In the cases where no information on water hardness was available, the worst case was considered. The geometric mean of 9.2 µg.L^{-1} was used for algae *Chlorella sp*, of 16 µg.L^{-1} for crustacea *Moinodaphnia* and of 55.7 µg.L^{-1} for the hydrozoa *Hydra viridissima*. The data used for the SSD approach is listed in table for chronic toxicity.

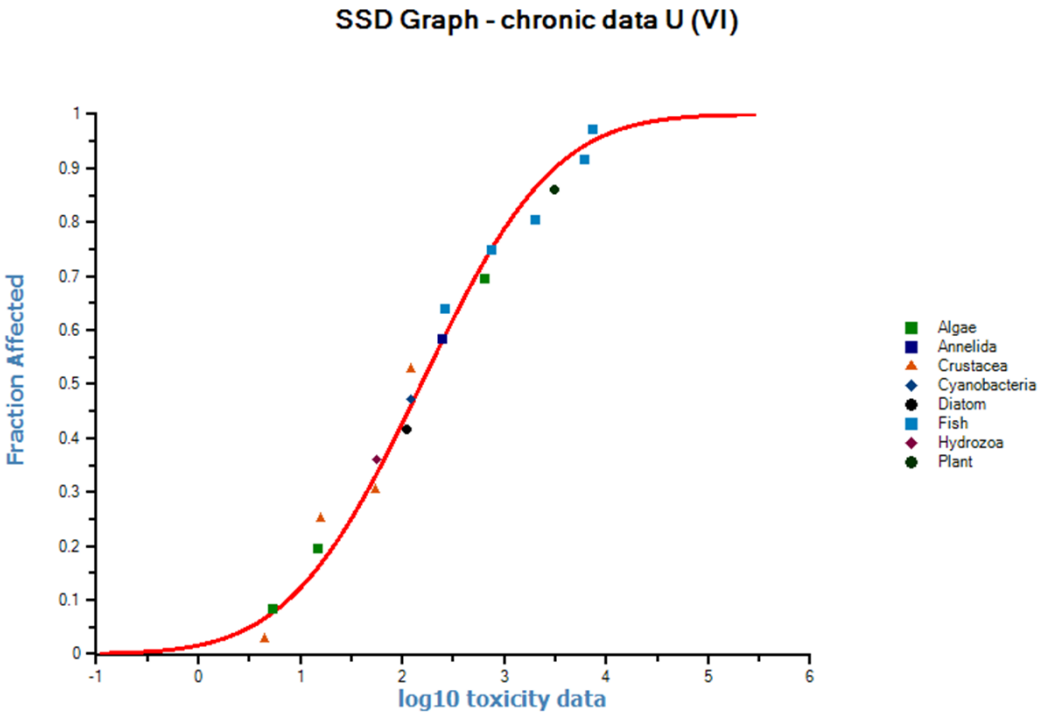
The median HC_5 of 3.01 µg.L^{-1} was estimated. The data are normally distributed.

HC5 results			
Name	**Value**	**log10(Value)**	**Description**
LL HC5	0.48	-0.32	lower estimate of the HC5
HC5	**3.01**	0.48	median estimate of the HC5
UL HC5	10.24	1.01	upper estimate of the HC5
sprHC5	21.16	1.33	spread of the HC5 estimate

The data are normally distributed and the data of goodness of fit are shown below.

Anderson-Darling test for normality				
Sign. level	**Critical**	**Normal distribution?**		**n**
0.1	0.631	Accepted		
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic: 0.2507	18
0.025	0.873	Accepted		
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: 0.4879	18
0.025	0.995	Accepted		
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: 0.0267	18
0.025	0.148	Accepted		
0.01	0.179	Accepted		

In accordance with the TGD for EQS (EC, 2011) a dataset of at least 8 different taxonomic groups with at least 10 datapoints is required to conduct the SSD approach. In this case only 7 different taxonomic groups were available. Due to this an assessment factor of 10 was chosen as an worst case approach and the QS derivation based on the SDD approach yields in an AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.30 µg.L^{-1} confirming the AA-$QS_{freshwater, eco}$ obtained with the assessment factor approach of 0.44 µg.L^{-1}.



EQS for freshwater, eco

For uranium the majority of evidence suggests that the free ion UO_2^{3+} is the most toxic form, although some studies suggest exceptions at different pH values (Fortin et al., 204, Fournier et al., 2004, Gilbin et al., 2003).

For the derivation of the AA-$QS_{freshwater, eco}$ the six valent U-compounds were selected and the AA-$QS_{freshwater, eco}$ derived using the assessment factor approach.
The uranium (VI) AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 0.44 µg.L^{-1} is considered representative for total uranium compounds in the aquatic environment.

Marine environment

No chronic toxicity data was included in the dataset. The AA-$QS_{saltwater, eco}$ was derived from the chronic toxicity data with freshwater organisms. Since data for freshwater organisms presents the relevant data, the AA-$QS_{saltwater, eco}$ was derived based on this data. The overall EQS for freshwater organisms is the AA-$QS_{freshwater, eco}$ for total Uranium compounds, which is 0.44 µg.L^{-1}. According to the TGD for EQS (EC, 2011) the assessment factor used for the derivation has to be 10 times higher than the one used for the derivation of the AA-$QS_{freshwater, eco}$. Due to this an assessment factor of 10 was applied on the overall AA-$QS_{freshwater, eco}$.

The AA-$QS_{saltwater, eco}$ for total uranium compounds is 0.044 µg.L^{-1}.

8.4 Derivation of $QS_{sediment}$ for the protection of freshwater benthic organisms

Considering all available chronic data for uranium, results of three studies are available for the derivation of a $QS_{sediment}$ for uranium. In a 10 d reproduction test with *Chironomus riparius* a NOEC of > 6000 µg.kg^{-1} dw was observed (Envirhom Study, 2005). In a 10 d reproduction test with *Chironomus tentans* a MATC of 800 µg.L^{-1} was observed (CCME, 2011). In this study the effect of $UO_2(NO_3)_2$ was tested. In addition a study with a marine sediment organism *Tubifex tubifex* the effect of $UO_2(NO_3)_2$ over 12 days was observed. A NOEC of 248 µg.kg^{-1} dw was determined.

The derivation of the $QS_{sediment}$ based on the equilibrium partitioning method, since there was not enough sufficient data of chronic or acute studies with sediment dwelling organisms. The data for freshwater organisms presents the relevant data to derive the $QS_{sediment}$, so the derivation based on this data.

Uranium and its compounds are supposed to adsorb on suspended matter (K_d between 2000 and 4200 L.kg^{-1}) and sediments (K_d 4400 L.kg^{-1}). According to the valuation approach of the RIVM (van de Plassche, 1992) the EQS can be estimated assuming an equilibrium distribution in the sediment from the corresponding concentration in the water phase and the partition coefficient water/sediment. This procedure was already done by LAWA (2010). For uranium they had derived an aquatic quality criterion of 1 µg.L^{-1}. Taking into account an estimated K_d of 4400 L.kg^{-1}, an allowable sediment concentration of about 4400 µg U.kg^{-1} was proposed (LAWA, 2010).

The AA-$QS_{freshwater, eco}$ for total uranium compounds is 0.44 µg.L^{-1}. Following the approach of the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), for uranium the derived aquatic quality criterion (AA-$QS_{freshwater, eco}$) is 0.44 µg.L^{-1}. Taking into account an estimated K_d of 4400 L.kg^{-1} an allowable sediment concentration of about 1937 µg.kg^{-1} dw (745 µg.kg^{-1} ww) can be calculated.

The $QS_{sediment}$ for total uranium compounds is 1937 µg.kg^{-1} dw.

However, the transfer of the EQS from the water phase into a corresponding concentration in suspended solids is challenging. Due to the fluctuations of the K_d values the transfer is always connected with a high degree of uncertainty and should be used for guidance only.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assess-ment factor	Tentative QS*
MAC-$QS_{freshwater, eco}$	*Chlorella sp.* / 72 h / UO^{2+} / soft water / 0 $mg.L^{-1}$ DOC (worst case) E_rC_{50} geometric mean : 33.9	10	3.4 $\mu g.L^{-1}$
MAC-$QS_{saltwater, eco}$		100	0.34 $\mu g.L^{-1}$
AA-$QS_{freshwater, eco}$	*Ceriodaphnia dubia* / 7 d / $UO_2(NO_3)_2$ NOEC geometric mean: 4.35 $\mu g.L^{-1}$	10	0.44 $\mu g.L^{-1}$
AA-$QS_{saltwater, eco}$		100	0.044 $\mu g.L^{-1}$
AA-$QS_{sediment, fw}$	AA-$QS_{freshwater, eco}$: 0.44 $\mu g.L^{-1}$	Equilibrium partitioning	1937 $\mu g.kg^{-1}$ dw 745 $\mu g.kg^{-1}$ ww

8.5 Secondary poisoning

Secondary poisoning of top predators		Master reference
Mammalian oral toxicity	Rabbit / 91 days / oral LOAEL : 50 $\mu g.kg^{-1}_{bw}. d^{-1}$	Nielsen et al., 2008
Avian oral toxicity	Not required	-

Uranium and its compounds are classified as H373 (May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure). In conjunction with very high toxicities (T+) a risk for consumers of aquatic biota cannot be excluded. The BCF ranged between 0.0088 and 1033. Here, it has to be considered that the bioaccumulation/ bioconcentration criteria were originally developped for organic contaminants that were generally synthetic, exerting toxic effects through narcosis, and were neutral and lipophilic (McGeer et al. 2003). Metal contaminants, by compareson, are naturally occurring and have physical and chemical properties that can be different from those of organic contaminants (CCME, 2011). Metal BCFs are concentration dependent and tend to accumulate with increasing tendency with decreasing exposure concentrations. Based on this assumptions the BCF values have to be considered with caution.

However, to present the range of possible water levels extrapolated fron the biota concentration $QS_{biota, sec pois}$, two “worst case” scenarios and a “best-case” scenario were calculated with the highest and the mean BCF values of 1033 amd 495 (values of the 20 d BCFs of Barillet et al., 2011). The approach using the mean BCF of 495 was used in a similar way by the Dansk Environmental Protection Agency (Miljøministeriet , 2011). The lowest BCF of 0.0088 was taken from the fish study of Labrot et al. (1999).

For deriving the $QS_{biota, sec pois}$, the lowest effect-dose, a LOAEL of 50 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$ from a 91 day study with rabbits, was used. An assessment factor of 3 was selected for transforming the LOAEL to a NOAEL according to EC (2011). The NOAEL was determined to be 20 $\mu g.kg^{-1}_{bw}.d^{-1}$. For conversion of NOAEL to NOEC a standard factor of 33.3 (EC, 2011) was employed resulting in a NOEC for uranium of 670 $\mu g.kg^{-1}_{food}$. As this NOEC is from a 91 day study, the $QS_{biota, sec pois}$ was calculated by applying an assessment factor of 90 (EC, 2011) resulting in a $QS_{biota, sec pois}$ of 7.4 $\mu g.kg^{-1}_{biota\ ww}$.

The respective $QS_{biota, sec pois}$ for the water phase was extrapolated using a BMF value of 1 for both, fresh- and saltwater, according to EC (2011) since BCF values were < 2000. With the different BCF values the following water concentrations were calculated:

BCF 0.0088, water concentration of 151 µg.L^{-1} :	841 µg.L^{-1}
BCF 5.9, water concentration of 39 µg.L^{-1} :	1.3 µg.L^{-1}
BCF 37.2, water concentration of 0.078 µg.L^{-1} :	0.2 µg.L^{-1}
BCF 160, water concentration of 63 µg.L^{-1} :	0.05 µg.L^{-1}
BCF 495, average BCF, water concentrations of 20, 100, 500 µg.L^{-1} :	0.015 µg.L^{-1}
BCF 1033, water concentration of 20 µg.L^{-1} :	0.007 µg.L^{-1}

Since background concentrations in European surface waters are measured up to 21 µg.L^{-1} with a median concentration of 0.33 µ.L^{-1} (FOREGS, 2005, see point 7.2) the BCF values of 5.9 - 1033, obtained from water concentration ranging between 0.078 to 63 µg.L^{-1}, were used to back-calculated the water concentrations.
The possible range of water concentrations corresponding to the $QS_{biota, sec pois}$ of of 7.4 µg.kg^{-1} $_{biota\ ww}$ was between 0.007 and 1.3 µg.L^{-1}. The wide condentration range underlines the uncertainties regarding the determination of BCF values of uran (depending on water concentration and water quality).

However, as realistic worst case the BCF of 495 (Barllit et al. 2011) was used and the corresponding concentration for $QS_{biota, sec pois}$ in water was calculated to be 0.015 µg.L^{-1} for both, fresh- and saltwater.

Tentative QS_{biota}	**Relevant study for derivation of QS**	**Assessment factor**	**Tentative QS**
Biota	Rabbit / 91 days / oral LOAEL : 50 µg.kg^{-1}$_{bw}$. d^{-1}	90	7.4 µg.kg^{-1} (0.015 µg.L^{-1})

8.6 Human health

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Rabbit / 91 days / oral LOAEL : 50 µg.kg^{-1}$_{bw}$. d^{-1}	Nielsen et al., 2008
CMR	Acute toxic category 2 (inhalation H330 and oral H300). Specific Target Organ Toxicity (repeated exposure), category 2 (H373). Carcinogenic (category 2) and germ cell mutagenic (category 3A).	CLP, 2008

Uranium is classified as acute toxic category 2 (inhalation H330 and oral H300). In addition it shows a Specific Target Organ Toxicity (repeated exposure), category 2 (H373).
There is evidence that the substance is carcinogenic (category 2) and germ cell mutagenic (category 3A).
The BCF ranged between 0.0088 and 1033. A secondary poisoning cannot be excluded due to the higher BCF values. Bioaccumulation/bioconcentration criteria were originally developed for organic contaminants that were generally synthetic, exerted toxic effects through narcosis, and

were neutral and lipophilic (McGeer et al. 2003). Metal contaminants, by comparison, are naturally occurring and have physical and chemical properties that can be different from those of organic contaminants (CCME, 2011) and their bioaccumulation is concentration dependent. Based on these assumptions the BCF values have to be considered with caution. However the derivation of a $EQS_{Biota, hh}$ was performed using a BCF of 495 to create a worst case scenario. In accordance to the WHO (2012) the TDI for seafood is 0.6 $\mu g.kg^{-1}$ $bw.d^{-1}$. However, the contribution through seafood makes up 10 % of the total intake of uranium resulting in a concentration of 0.06 $\mu g.kg^{-1}$ $bw.d^{-1}$. For the calculation of the $QS_{Biota, hh}$ a person with 70 kg and a daily consumption of 0.115 kg $seafood.d^{-1}$ is assumed. For a 70 kg person this equals 4.2 $\mu g.d^{-1}$. Thus $QS_{Biota, hh}$ is calculated to be 36.5 $\mu g.kg^{-1}$ seafood. Transformed into a concentration in water using the average BCF of 495, the $QS_{biota, hh}$ is 0.07 $\mu g.L^{-1}$.

The TDI of 0.17 $\mu g.kg^{-1}$ $bw.d^{-1}$ as used in the report of Miljøministeriet (2011) was not considered here, since the value presented at WHO (2012) represents the latest value. However, using a TDI of 0.17 $\mu g.kg^{-1}$ $bw.d^{-1}$ leads to a $QS_{Biota, hh}$ of 10 $\mu g.kg^{-1}$ seafood and a concentration in the water phase of 0.02 $\mu g.L^{-1}$.

Tentative $QS_{biota, hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota, hh}$**
Human health	TDI: 0.6 $\mu g.kg^{-1}$ body weight per day	-	36.5 $\mu g.kg^{-1}$ food (0.07 $\mu g.L^{-1}$)

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)	10 $\mu g.L^{-1}$	TrinkwV, 2011
	15 $\mu g.L^{-1}$	WHO, 2004
	30 $\mu g.L^{-1}$	WHO, 2012
TDI	0.6 $\mu g.kg^{-1}$ body weight per day	TrinkwV, 2011 WHO, 2012
	0.17 $\mu g.kg^{-1}$ body weight per day	Miljøministeriet, 2011

In higher concentrations uranium may cause nephrotoxic effects. The uranium content in drinking water is therefore monitored regularly. Since November 1st, 2011 a threshold of 10 $\mu g.L^{-1}$ for uranium was implemented into the drinking water regulations (TrinkwV, 2011). Results of measurements of uranium in drinking water previous to the implementation of the threshold show that uranium concentrations above the new threshold value could be found in only 1.1% of the observed samples (CVUA, 2014). In 2012 only 3 of 549 samples (0.5%) had a uranium concentration of more than 10 $\mu g.L^{-1}$. Two of the three samples were from private water supplies; the water was only used by a small group of people.
For mineral water, there is no limit for uranium. In 2012 only 3 out of 645 (0.5%) studied mineral waters showed uranium concentrations above the drinking water limit of 10 $\mu g.L^{-1}$. The claim "Suitable for the preparation of infant formula" may be used, if the uranium content is below 2 $\mu g.L^{-1}$ (CVUA, 2014).

Similar to other heavy metals uranium is harmful to kidneys. From the World Health Organization (WHO) 0.6 $\mu g.kg^{-1}$ bw are considered as a tolerable daily intake (TDI). This amount can be ingested daily over a lifetime without fear of damage to health. The health conductance of the WHO of 15 $\mu g.L^{-1}$ uranium in drinking water derives from this TDI. A daily intake of 2 L water of an adult of 60 kg body weight the TDI would be exhausted to 80 % (BfR, 2007). The Federal Environment Agency has recommended a "lifetime tolerable health conductance" of 10 $\mu g.L^{-1}$ in

2005 (Konietzka, 2005) Since 01 November 2011 the level of 10 µg.L^{-1} is enshrined in the German drinking water regulation (TrinkwV, 2011) as the official limit value. In 2012 the WHO adapted the TDI for drinking water to the increasing database on humans exposed to considerably higher concentrations of uranium in drinking-water. From point of view of the WHO this supported a health-based guideline value for uranium in drinking-water that is higher than 15 µg.L^{-1}. The newest TDI for drinking water is at 30 µg.L^{-1} now (WHO, 2012).

8.7 Mode of action

Uranium is assumed to be a non-essential element in aquatic organisms, as there have been no reports of a metabolic function for uranium in aquatic organisms. There are few studies on a mode of action of uranium toxicity in fish; one study investigated the histological effects of food-borne uranium on lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*), showing that the kidney damage was the primary effect (Cooley et al., 2000).

According to LAWA (2010) Uranium and its compounds show effects both in terms of radioactivity as well as due to the chemical toxicity. The chemical toxicity appears to occur at much lower concentrations than the damage caused by radioactive rays (van de Plassche et al., 1997). In natural isotope distribution, the acute toxicity of uranium compounds is mainly chemically related. Only at a level of >10 % ^{235}U effects are mainly caused by radio toxicity (HVBG, 2002).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

According to the Guidance Document No. 27 (EC, 2011), the overall AA-QS for freshwater of 0.02 µg.L^{-1} was compared to the 90th percentile and median background value for water of the FOREGS database (2005) of 2.43 µg.L^{-1} and 0.32 µg.L^{-1}. Since the background values are higher than the overall EQs concentration, the “added risk approach (ARA)” should preferentially be used (EC, 2011).

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Anonymous (2002). Florida water criteria. http://www.dep.state.fl.us/labs/docs/watercriteria.pdf. Cited in LAWA (2010).

Anonymous (2003). Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und der Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1999 - 2001. Umweltbundesamt,Berlin. Cited in LAWA (2010).

Barata, C., Baird, D.J. and Markich, S.J. (1998). Influence of genetic and environmental factors on the tolerance of Daphnia magna to essential and non-essential metals. Aquat Toxicol 42:115-137. Cited in CCME (2011).

Barata, C., Baird, D.J. and Markich, S.J. (1998). Influence of genetic and environmental factors on the tolerance of *Daphnia magna* to essential and non-essential metals. Aquat Toxicol 42:115-137. Cited in CCME (2011).

Barillet, S., Adam-Guillerimin, C., Palluel, O., Porcher, J.-M. and Devaux, A. (2011). Uranium bioaccumulation and biological disorders induced in zebrafish (Danio rerio) after a depleted uranium waterborne exposure. Environ. Pollut. 159, 495-502.

Berlin, M. and Rudell, B. (1986). Uranium. In Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB, editors. Handbook on the toxicology of metals. Volume II: Specific Metals. Amsterdam (NL): Elsevier. p. 623-637. Cited in CCME (2011).

BfR (2007). Bundesistitut für Risikobewertung. BfR empfiehlt die Ableitung eines Europäischen Höchstwertes für Uran in Trink- und Mineralwasser, Gemeinsame Stellungnahme Nr. 020/2007 des Bundesamts für Risikobewertung und des Bundesamts für Strahlenschutz vom 05.04.2007.

Birke, M., Rauch, U., Raschka, H., Wehner, H., Kringel, R., Gäbler, H.-E., Kriete, C., Siewers, U. and Kantor, W. (2006). Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächenwässern und Bachsedimenten. Vorabexemplar (641 pp.). in: Rohstoffe, B.f.G.u. (Ed.). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover (unveröffentlicht).

Bringmann, G. and Kühn, R. (1959). Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen. Gesundheits-Ingenieur, 80, 115-120. Cited in LAWA (2010).

Brown, K.W. (1983). Hazardous Waste Land Treatment, Boston, MA: Butterworth Pub, p. 296. Cited in ToxNet (2014).

Burnett C, Liber K. 2006. Can *Chironomus tentans* develop tolerance to uranium exposures over several generations? Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) North America 27th Annual Meeting, Montreal, QC, 5-9 November 2006. Cited in CCME (2011).

CCME (2007). Canadian Council of Ministers of the Environment. 2007. A protocol for the derivation of water quality guidelines for the protection of aquatic life 2007. In Canadian environmental quality guidelines, 1999. Winnipeg (MB): Canadian Council of Ministers of the Environment. Cited in CCME (2011).

CCME (2011). Canadian Council of Ministers of the Environment. Scientific Criteria Document for the Development of the Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Uranium. ISBN 978-1-896997- 97-1.

Charles, A.L.; S.J. Markich, J.L. Stauber & L.F. De Filippis 2002: The effect of water hardness on the toxicity of uranium to a tropical freshwater alga (Chlorella sp.). Aquatic Toxicology 60 (1-2): 61-73

Choppin, G.R. and Stout, B.E. (1989). Actinide behavior in natural waters. Sci Tot Environ 83:203-216. Cited in CCME (2011).

Clark, D.L., Keogh, D.W., Neu, M.P. and Runde W. (1997). Uranium and uranium compounds. In Kroschwitz JI, Howe-Grant M, editors. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. New York (NY): John Wiley & Sons. p. 638-694. Cited in ToxNet (2014).

CLP (2008). Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. (Official Journal of the European Union L 353 of 31 December 2008). Last corrigendum dated on 20.1.2011.

CRC (1982). CRC handbook of chemistry and physics. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL. Cited in LAWA (2010).

CVUA (2014). Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt. Die Untersuchungsämter für Lebensmittelüberwachung und Tiergesundheit Baden-Württemberg. Urangehalte in der öffentlichen Trinkwasserversorgung in Baden-Württemberg. http://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=0&Thema_ID=2&ID=1783&Pdf=No. (letzter Zugriff: 26.02.2014)

EC (2011). Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report – 2011 – 055. Guidance Document No. 27.Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011.

ECHA (2008). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.

ECHA (2012). European Chemicals Agency. Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.11: PBT Assessment. Reference: ECHA-12-G-24-EN.

Envirhom (2005). Bioaccumulation of radionuclides in situations of chronic exposure of ecosystems and members of the public. Progress Reprot 2, covering the period June 2003 - September 2005. Report DRPH 2005-07 & DEI 2005-05. Institut de Radio-protection et de Surete Nucleaire. (IRSN).

EU (1998). Drinking Water Directive (Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption). Last amendment: Regulation (EC) No 596/2009 of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009.

EU (2011). Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

FOREGS (2005). Geochemical Atlas of Europe - STATISTICAL DATA OF ANALYTICAL RESULTS. http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/articles/Statistics.pdf.

Fortin, C., Denison, F.H. and Garnier-Laplace, J. (2007). Metal-phytoplankton interactions: modeling the effect of competing ions (H+, Ca2+, and Mg2+) on uranium uptake. Environ Toxicol Chem 26:242-248. Cited in CCME (2011).

Fortin, C., Dutel, L. and Garnier-Laplace, J. (2004). Uranium complexation and uptake a by green alga in relation to chemical speciation: the importance of the free uranyl ion. Environ Toxicol Chem 23:974-981. Cited in CCME (2011).

Fournier, E., Tran, D., Denison, F., Massabuau, J. and Garnier-Laplace, J. (2004). Valve closure response to uranium exposure for a freshwater bivalve (Corbicula fluminea): quantification of the influence of pH. Environ Toxicol Chem 23:1108-1114. Cited in CCME (2011).

Franklin, N.M., Stauber, J.L., Markich, S.J. and Lim, R.P. (2000). PH-dependent toxicity of copper and uranium to a tropical freshwater alga (Chlorella sp.). Aquat Toxicol 48:275–289. Cited in van Dam (2012).

Gerhartz, W. (2014). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed.Vol A1: Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985 to Present., p. VA17: 729. Cited in ToxNet (2014)

GESTIS (2009). GESTIS-Stoffdatenbank. Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. http://www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank.

Gilbin, R., Fortin, C., Pradines, C., Floriani, M., Sabatier, S. and Adam, C. (2003). Uranium chronic toxicity for a green alga: Bioavailability, cellular distribution and relevant toxicity endpoints. 13th Conference of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe. Hamburg, Germany, April 27-May 1, 2003. Cited in CCME (2011).

Hamilton, S.J. (1995). Hazard assessment of inorganics to three endangered fish in the Green River, Utah. Ecotoxicol Environ Saf 30:134-142. Cited in CCME (2011).

Hamilton, S.J. and Buhl, K.J. (1997). Hazard evaluation of inorganics, singly and in mixtures, to flannelmouth sucker *Catostomus latipinnis* in the San Juan River, New Mexico. Ecotoxicol Environ Saf 38:296-308. Cited in CCME (2011).

Hogan, A.C., van Dam, R.A., Markich, S.J. and Camilleri, C. (2005). Chronic toxicity of uranium to a tropical green alga (Chlorella sp.) in natural waters and the influence of dissolved organic carbon. Aquat Toxicol 75:343–353. Cited in van Dam (2012).

Hund-Rinke, K., Schäfers, C., Wenzel, A. and Knopf, B. (2012). Ökotoxikologische Untersuchungen zu Uran im Boden und daraus resultierende Schlussfolgerungen für den Einsatz von Phosphat-Düngemitteln in der Pflanzenernährung. FKZ: 2809HS026. Abschlussbericht.

Hyne, R.V., Padovan, A., Parry, D.L. and Renaud, S.M. (1993). Increased fecundity of the cladoceran Moinodaphnia macleayi on a diet supplemented with a green alga, and its use in uranium toxicity tests. Aust J Mar Fresh Res 44:389–399. Cited in van Dam (2012).

Hyne, R.V., Rippon, G.D. and Ellender, G. (1992). pH-dependent uranium toxicity to freshwater hydra. Sci Tot Environ 125:159-173. Cited in CCME (2011).

IUCLID (2000). Public data on high volume chemicals. European Commission Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, Ispra, Italy.

Konietzka, R., Dieter, H.H. and Voss, J.U. (2005). Vorschlag für einen gesundheitlichen Leitwert für Uran in Trinkwasser, Umweltmed. Forsch. Prax. 10(2), 133-143.

Kuhne, W.W., Caldwell, C.A., Gould, W.R., Fresquez, P.R. and Finger, S. (2002). Effects of depleted uranium on the health and survival of Ceriodaphnia dubia and Hyalella azteca. Environ Toxicoland Chem 21:2198-2203.

Labrot, F., Narbonne, J.F., Ville, P., Saint Denis, M. and Ribera, D. (1999). Acute toxicity, toxicokinetics, and tissue target of lead and uranium in the clam Corbicula fluminea and the worm Eisenia fetida: Comparison with the fish Brachydanio rerio. Arch Environ Contam Toxicol 36:167-178. Cited in CCME (2011).

Lagauzère, S., Terrail, R. and Bonzom, J.-M. (2009). Ecotoxicity of uran ium to Tubifex tubifex worms (Annelida, Clitellata, Tubificidae) exposed to contaminated sediment. Ecotox. Environ. Safety 72, 527-537.

Liber, K., Stoughton, S. and Janz, D. (2004a). Uranium toxicity testing using early life stage lake trout (*Salvelinus namaycush*). Saskatoon (SK): submitted to Saskatchewan Environment, Shield EcoRegion, Uranium Mining Unit. Final report RW&SQO-P001. Cited in CCME (2011).

Liber, K., Stoughton, S. and Rosaasen, A. (2004b). Chronic uranium toxicity to white sucker fry (*Catostomus commersoni*). Bull Environ Contam Toxicol 73:1065-1071. Cited in CCME (2011).

Mackison, F.W., Stricoff, R.S., and Partridge Jr., L.J. (1981). NIOSH/OSHA - Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards. DHHS(NIOSH) Publication No. 81-123 (3 VOLS). Washington, DC: U.S. Government Printing Office, p. 2. Cited in ToxNet (2014).

Markich, S.J. and Camilleri, C. (1997). Investigation of metal toxicity to tropical biota: Recommendations for revision of the Australian water quality guidelines. Supervising Scientist Report 127. Department of Sustainability, Environment, Water, Population and Communities, Darwin, Australia. Cited in van Dam (2012).

Markich, S.J., Brown, P.L., Jeffree, R.A. and Lim, R.P. (2000). Valve movement responses of Velesunio angasi (Bivalvia: Hyriidae) to manganese and uranium: An exception to the free ion activity model. Aquat Toxicol 51:155-175. Cited in CCME (2011).

McGeer, J.C., Brix, K.V., Skeaff, J.M., DeForest, D.K., Brigham, S.I., Adams, W.J. and Green, A. (2003). Inverse relationship between bioconcentration factors and exposure concentration for metals: Implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. Environ Toxicoland Chem 22:1017-1037. Cited in CCME (2011).

Miljøministeriet (2011). (Danish Ministry of the Environment). By – og Landskabsstyrelsen Miljøstyrelsen. Fastsættelse af kvalitetskriterier for vandmiljøet. Uran. CAS nr. 7440-61-1. August 2011.

Nielsen, E., Greve, K. and Ladefoged, O. (2008). Evaluation of health hazards by exposure to uranium, inorganic and soluble salts and proposal of a health based quality criterion for drinking water. Rapport fra Fødevareinstituttet, Danmarks Tekniske Universitet.

Parkhurst, B.R., Elder, R.G., Meyer, J.S., Sanchez, D.A., Pennak, R.W. and Waller, W.T. (1984). An environmental hazard evaluation of uranium in a rocky mountain stream. Environ Toxicol Chem 3:113-124.

Pickett, J.B., Specht, W.L. and Keyes, J.L. (1993). Acute and chronic toxicity of uranium compounds to Ceriodaphnia –Daphnia dubia. Savannah River, Aiken, South Carolina, Westinghouse Savannah River Co. WSRC-RP-92-995.

Poston, T.M. (1982). Observations on the bioaccumulation potential of thorium and uranium in rainbow trout (Salmo gairdneri). Bull Environ Contam Toxicol 28:682-690. Cited in CCME (2011).

Poston, T.M., Hanf, R.W. and Simmons, M.A. (1984). Toxicity of uranium to *Daphnia magna*. Water, Air and Soil Pollution 22: 289 - 298. Cited in CCME (2011).

Prange, A. (1997). Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen, Teilprojekt 2: Schwermetalle - Schwermetallspezies. Abschlußbericht BMBF-Forschungsvorhaben: 02-WT 9355/4, GKSS Forschungszentrum Institut für Physikalische und Chemische Analytik, Geesthacht, Germany. Cited in LAWA (2010).

Riethmuller, N., Markich, S., Parry, D. and van Dam, R. (2000). The effect of true water hardness and alkalinity on the toxicity of Cu and U to two tropical Australian freshwater organisms. Supervising Scientist Report 155. Department of Sustainability, Environment, Water, Population and Communities, Darwin, Australia. Cited in van Dam (2012).

Riethmuller, N., Markich, S.J., Van Dam, R.A. and Parry, D. (2001). Effects of water hardness and alkalinity on the toxicity of uranium to a tropical freshwater hydra (Hydra viridissima). Biomarkers 6:45-51. Cited in CCME (2011).

Semaan, M., Holdway, D.A. and van Dam, R. (2001). Comparative sensitivity of three populations of the cladoceran Moinodaphnia macleayi to acute and chronic uranium exposure. Environ Toxicol 16:365–376. Cited in van Dam (2012).

Simon, O. and Garnier-Laplace, J. (2004). Kinetic analysis of uranium accumulation in the bivalve Corbicula fluminea: effect of pH and direct exposure levels. Aquat Toxicology 68:95-108. Cited in CCME (2011).

ToxNet (2014). Toxicology data network. Databases on toxicology, hazardous chemicals, environmental health, and toxic releases. U.S. National Library of Medicine National Institutes of Health. Available at: http://toxnet.nlm.nih.gov

Trapp, K.E. (1986). Acute toxicity of uranium to waterfleas (*Daphnia pulex*) and bluegill (*Lepomis macrochirus*). Aiken (SC): Environmental & Chemical Sciences, Inc. Report ECS-SR-30. Cited in CCME (2011).

Trenfield, M.A., Ng, J.C., Noller, B.N., Markich, S.J. and van Dam, R.A. (2011). Dissolved organic carbon reduces uranium bioavailability and toxicity. 2. Uranium [VI] speciation and toxicity to three tropical freshwater organisms. Environ Sci Technol 45:3082–3089. Cited in van Dam (2012).

TrinkwV (2001). Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung -TrinkwV 2001). Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. August 2013 (BGBl. I S. 2977), die durch Artikel 4 Absatz 22 des Gesetzes vom 7. August 2013 (BGBl. I S. 3154) geändert worden ist.

TrinkwV (2011). Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung -TrinkwV 2001). Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung vom 3. Mai 2011 (BGBl. I S. 748, ber. S. 2062).

US-EPA (1999): Understanding variation in partition coefficient, Kd, values. Volume II: Review of geochemistry and available Kd values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium (3H), and uranium. www.epa.gov/rpdweb00/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b.pdf.

Van Dam, R.A., Trenfield, M.A., Markich, S.J., Harford, A.J., Humphrey, C.L., Hogan, A.C. and Stauber, J.L. (2012). Reanalysis of uranium toxicity data for selected freshwater organisms and the influence of dissolved organic carbon. Environmental Toxicology and Chemistry 31, 2606-2614.

Van de Plassche, E.J., van de Hoop, M., Posthumus, R. and Crommentuijn, T. (1997). Risk limits for boron, silver, titanium, tellurium, uranium and organosilicon compounds in the framework of EU Directive 76/464/EEC. RIVM Report No. 601501005, www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601501005.html. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands. Cited in LAWA (2010).

Van Vlaardingen, P., Traas, T.P. and Aldenberg, T. (2003). ETX-2000, Normal Distribution Based Hazardous Concentration and Potentially Affected Fraction. Bilthoven, The Netherlands: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.

Vizon SciTec Inc. (2004). Final report on the toxicity investigation of uranium to aquatic organisms. Canadian Nuclear Safety Commission Project No. R205.1. Cited in CCME (2011).

WFD (2000). Water Framework Directive. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (OJ L 327, 22.12.2000, p. 1). http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:02000L0060-20090113:EN:NOT

WHO (2004). WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Third edition (2004). World Health Organisation, Geneva.

Zuyi, T., Taiwei, C., Jinzhou, D., XiongXin, D. and Yingjie, G. (2000). Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon. Appl. Geochem. 15:145-151. Cited in CCME (2011).

EQS DATASHEET

ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARD

ZINC

On behalf of the
Federal Environment Agency
(Umweltbundesamt, UBA)
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Germany
FKZ 3712 28 232

Monika Nendza
Analytisches Laboratorium AL-Luhnstedt
Bahnhofstr. 1
24816 Luhnstedt
Germany

May 2014

Contents

1 ZUSAMMENFASSUNG 4
2 CHEMICAL IDENTITY 7
3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION 8
4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS) 9
4.1 Environmental Quality Standard (EQS) 9
4.2 Specific Quality Standard (QS) 10
5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS 12
5.1 Summary of uses and quantities 12
5.2 Summary of estimated environmental emissions 13
6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR 14
6.1 Environmental distribution 14
6.2 Abiotic and biotic degradations 15
7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS 16
7.1 Estimated concentrations 17
7.2 Measured concentrations 17
8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS 17
8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity 18
8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER} 23
8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER} 23
8.4 Derivation of the AA-$QS_{SEDIMENT}$ 25
8.5 Secondary poisoning 26
8.6 Human health 27
8.7 Mode of action 27
9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED 28
10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED 28
11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION 29

ABBREVIATIONS

AA-EQS	Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS)
ADI	Acceptable Daily Intake
AF	Assessment Factor
AOEL	Acceptable Operator Exposure Level
BCF	Bioconcentration Factor
BfR	Bundesanstalt für Risikobewertung (Germany)
BMF	Biomagnification Factor
bw	body weight
dm	dry matter
dw	dry weight
ECx	Concentration at which x % effect is observed
EQS	Environmental Quality Standard
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCx	Concentration at which x % mortality is observed
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration: lowest concentration tested at which the measured parameter shows significant inhibition relative to the control
MAC-EQS	Maximum Acceptable Concentration (short-term EQS)
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration: highest tested concentration for which the observed effect is not significantly different to the controls
PBT	Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances
PEC	Predicted Environmental Concentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
$QS_{biota, hh, food}$	Quality Standard for humans for the protection against adverse health effects from consuming fisheries products
$QS_{biota, secpois}$	Quality Standard for biota to protect against secondary poisoning of predators
$QS_{fw, eco}$	Quality Standard for freshwater community
$QS_{sediment}$	Quality Standard for the protection of freshwater benthic organisms
$QS_{sw, eco}$	Quality Standard for saltwater pelagic community (marine waters)
REACH	Registration Evaluation and Authorisation of Chemicals (Regulation (EC) No 1907/2006)
RfD	Reference dose
RIVM	National Institute for Public Health and the Environment (Netherland)
SSD	Species Sensitivity Distribution
UQN	Umweltqualitätsnorm (German expression for EQS)
vPvB	very Persistent and very Bioaccumulative Substances
WHO	World Health Organisation
WFD	Water Framework Directive (2000/60/EC)
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (German expression for WFD)

1 ZUSAMMENFASSUNG

Chemische Identität

Name	**Zink**
Chemische Bezeichnung (IUPAC)	Zink (min.)
CAS Name	Zink
Chemische Klasse	Metall
CAS Nummer	7440-66-6
EC Nummer	231-175-3
Summenformel	Zn
SMILES	-
Strukturformel	-
Molekulare Masse ($g.mol^{-1}$)	65,38

Zink ist ein relativ häufiges Element und kommt in einer durchschnittlichen Konzentration von 76 $mg.kg^{-1}$ in der Erdkruste vor. In Böden findet man im allgemeinen Gehalte von 50 bis 100 $mg.kg^{-1}$. In Süßwasser sind die Hintergrundkonzentrationen meist zwischen 3 und 12 $\mu g.l^{-1}$ (Gesamtzink), in Sedimenten zwischen 70 und 90 $mg.kg^{-1}$. Natürliche Konzentrationen in Küstengewässern sind zwischen 0,5 und 1 $\mu g.l^{-1}$ berichtet. Die gelöste Hintergrundkonzentration im atlantischen Ozean ist mit 0,1±0,4 $\mu g.l^{-1}$ angegeben (European Union 2010).
In der EU werden jährlich über zwei Millionen Tonnen Zink verwendet. Davon werden 38,8 % zum Galvanisieren genutzt, 25,5 % für die Messingproduktion, 12,4 % für Gusslegierungen, 11,8 % für Zinkblech und Draht und 2,9 % für Zinkpuder (European Union 2010).
Zink ist ein essentielles Spurenelement für sämtliche Organismen.

Bewertungen und regulatorische Informationen

<table>
<tr><td>Annex III UQN Richtlinie (2008/105/EC)</td><td>Nicht aufgeführt</td></tr>
<tr><td>Altstoffverordnung (793/93/EC)</td><td>Anhang 1 listet Zink und einige seiner Verbindungen:
<table>
<tr><th>Name</th><th>Formel</th><th>EU</th><th>CAS</th></tr>
<tr><td>Zink</td><td>Zn</td><td>231-175-3</td><td>7440-66-6</td></tr>
<tr><td>Zinkoxid</td><td>OZn</td><td>215-222-5</td><td>1314-13-2</td></tr>
<tr><td>Zinkchlorid</td><td>Cl_2Zn</td><td>231-592-0</td><td>7646-85-7</td></tr>
<tr><td>Zinkbromid</td><td>Br_2Zn</td><td>231-718-4</td><td>7699-45-8</td></tr>
<tr><td>Zinksulfat</td><td>$H_2O_4S.Zn$</td><td>231-793-3</td><td>7733-02-0</td></tr>
<tr><td>Zinkchromat</td><td>$CrH_2O_4.Zn$</td><td>236-878-9</td><td>13530-65-9</td></tr>
<tr><td>Trizinkbis(orthophosphat)</td><td>$H_3O_4P.3/2Zn$</td><td>231-944-3</td><td>7779-90-0</td></tr>
<tr><td>Naphthalinsäuren, Zinksalze</td><td></td><td>234-409-2</td><td>12001-85-3</td></tr>
<tr><td>Zinkdistearat</td><td>$C_{18}H_{36}O2.½Zn$</td><td>209-151-9</td><td>557-05-01</td></tr>
<tr><td>Triammoniumpentachlor-zinkat(3-)</td><td>$Cl_5Zn.3H_4N$</td><td>238-688-1</td><td>14639-98-6</td></tr>
<tr><td>Fritte, Chemikalien</td><td></td><td>266-047-6</td><td>65997-18-4</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>Pflanzenschutzmittel Richtlinie (91/414/EEC)</td><td>Anhang 1 listet Zink und einige seiner Verbindungen:
<table>
<tr><th>Nummer</th><th>Name, ID Nummer</th><th>IUPAC Name</th></tr>
<tr><td>54</td><td>Propineb CAS No 12071-83-9 (monomer), 9016-72-2 (homopolymer)
CIPAC No: 177</td><td>Polymerisches Zink 1,2-Propylenbis(dithiocarbamat)</td></tr>
<tr><td>74</td><td>Ziram CAS No 137-30-4
CIPAC No 31</td><td>Zinkbis(dimethyldithio-carbamat)</td></tr>
<tr><td>115</td><td>Mancozeb CAS No 8018-01-7 (ehem. 8065-67-5)
CIPAC No 34</td><td>Mangan ethylenbis (dithiocarbamat) Polymer-komplex mit Zinksalz</td></tr>
<tr><td>115</td><td>Metiram CAS No 9006-42-2
CIPAC No 478</td><td>Zinkammoniat ethylenbis (dithiocarbamat) – poly [ethylenbis(thiuramdisulfid)]</td></tr>
<tr><td>319</td><td>Zinkphosphid
CAS No 1314-84-7
CIPAC No 69</td><td>Trizinkdiphosphid</td></tr>
</table></td></tr>
<tr><td>EC Richtlinie 1107/2009</td><td>Nicht aufgeführt</td></tr>
<tr><td>Biozide (98/8/EC)</td><td>Anhang 1 listet Zink und einige seiner Verbindungen.</td></tr>
<tr><td>PBT Substanzen</td><td>Nicht gekennzeichnet als PBT Substanz (gemäß Verordnung (EU) No. 253/2011 Annex XIII (European Union 2011))</td></tr>
<tr><td>Substanzen mit besonderer Besorgnis (1907/2006/EC)</td><td>Nein</td></tr>
<tr><td>POPs (Stockholm Konvention)</td><td>Nein</td></tr>
<tr><td>Endokrine Wirkung</td><td>Nicht belegt, basierend auf den verfügbaren Informationen</td></tr>
</table>

Verhalten in der Umwelt

Zink ist ubiquitär und für sämtliche Organismen essentiell. Die Bioverfügbarkeit von Zink und seinen Verbindungen in Gewässern wird durch physiko-chemische Parameter (gelöster organischer Kohlenstoff, Calcium-Konzentration, pH-Wert) bestimmt. Im Süßwasserkompartiment ist eine Einschätzung der Bioverfügbarkeit mittels Biotic Ligand Model (BLM) möglich. BLM berücksichtigt die geringere Bioverfügbarkeit und die damit reduzierte Toxizität von komplex gebundenem Zink.
Zink und seine Verbindungen sind nicht flüchtig. Der Bioabbau ist für Metalle nicht relevant.

Ableitung der Umweltqualitätsnormen

Zum Schutz aquatischer Organismen nach WRRL, Anhang 5 WFD (2000/60/EC) wurde die niedrigste der Qualitätsnormen (AA-$QS_{freshwater, eco}$ 10,9 $\mu g.L^{-1}$) als 'Gesamt' UQN vorgeschlagen. Es ist zu prüfen, ob zum Schutz des Rohwassers für die Trinkwassergewinnung ein separater Wert festzulegen ist.

Vorläufige QN_{water}	**Relevante Studie für QN Ableitung**	**Bewertungs-faktor**	**Vorläufige QN**
$MAC_{freshwater, eco}$	'generische' HC5 von 10,9 $\mu g.L^{-1}$ bioverfügbares Zn (UK Environment Agency 2010)	ACR = 3	33 $\mu g.L^{-1}$ bioverfügbares Zn
$MAC_{marine\ waters, eco}$	HC5 = 6,1 $\mu g.L^{-1}$ (Bodar 2007)	AF = 2 ACR = 3	9,0 $\mu g.L^{-1}$ gelöstes Zn
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	'generische' HC5 von 10,9 $\mu g.L^{-1}$ bioverfügbares Zn (UK Environment Agency 2010)	1	10,9 $\mu g.L^{-1}$ bioverfügbares Zn
$AA\text{-}QS_{marine\ waters, eco}$	HC5 = 6,1 $\mu g.L^{-1}$ (Bodar 2007)	2	3,0 $\mu g.L^{-1}$ gelöstes Zn
$AA\text{-}QS_{freshwater, sed.}$	*Hyalella azteca* 6 w NOEC = 488000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$ (European Union 2010, UK Environment Agency 2010)	10	49000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$
$AA\text{-}QS_{marine\ waters, sed.}$	---	---	Keine Daten

Daten zur chronischen Toxizität von Zink gegenüber Süßwasserorganismen liegen in ausreichender Qualität für 25 Spezies aus acht taxonomischen Gruppen vor: Algen, Amphibien, Kleinkrebse, Fische, Insekten, Mollusken, Rädertiere und Schwämme. Spezies-spezifische NOECs wurden nach Normalisierung hinsichtlich der physiko-chemischen Wasserparameter, die eine hohe Bioverfügbarkeit von Zink begünstigen (0,52 $mg.L^{-1}$ gelöster organischer Kohlenstoff, mittlere Ca Konzentration von 1,6 $mg.L^{-1}$ und mittlerer pH von 6,29) in einer SSD verwendet. Dabei wurde eine 'generische' HC5 von 10,9 $\mu g.L^{-1}$ bioverfügbares Zn berechnet, die 95 % der sensitiven Regionen schützt (UK Environment Agency 2010). Die Quantität der Daten, die taxonomische Diversität und die Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit sowie entsprechende Daten aus Freiland und Mesokosmen zeigen, dass ein Bewertungsfaktor >1 nicht benötigt wird. Damit ist der vorgeschlagene **$AA\text{-}QS_{freshwater}$ 10,9 $\mu g.L^{-1}$.**

Der MAC-$QS_{freshwater}$ kann aus dem AA-$EQS_{freshwater}$ als akut/chronisch Extrapolation berechnet werden. Mit dem AA-QS_{water} von 10,9 µg.L^{-1} (UK Environment Agency 2010) und einem ACR von 3 wird ein extrapolierter **MAC-QS_{water} von 33 µg.L^{-1} bioverfügbares Zn** erhalten.

Daten zur chronischen Toxizität von Zink gegenüber marinen Spezies liegen in ausreichender Qualität für sechs taxonomische Gruppen vor: Algen, Anneliden, Hohltiere, Kleinkrebse, Stachelhäuter und Mollusken. Bodar (2007) nutzte 28 Spezies-spezifische NOECs um eine HC5 von 6,1 µg.L^{-1} gelöstes Zink in Salzwasser zu berechnen. Weil chronische Daten für marine Fische fehlen, diese aber anhand der akuten Toxizitätsdaten als wenig sensitiv eingeschätzt werden können, wird ein Bewertungsfaktor von 2 als ausreichend angesehen für die Ableitung des **AA-$QS_{marine\ water}$ von 3,0 µg.L^{-1}**.

Die Anwendung eines ACR von 3 auf den vorgeschlagenen AA-$EQS_{marine\ water}$ von 3,0 µg.L^{-1} (Bodar 2007) ergibt einen extrapolierten **MAC-$QS_{marine\ water}$ von 9,0 µg.L^{-1}**.

Der niedrigste chronische NOEC für die benthische Spezies *Hyallela azteca* (488000 µg.kg^{-1}_{dw}) und ein Bewertungsfaktor von 10 resultiert für Süßwasser in einem **AA-$QS_{sediment}$ von 49000 µg.kg^{-1}_{dw}**. Dieser Wert liegt jedoch im Bereich der geogenen Hintergrundkonzentration. In Deutschland wurde für unbelastete Bachsedimente ein Median von 93200 **µg.kg^{-1}_{dw}** ermittelt (Birke et al. 2006).
Es ist zu diskutieren ob der 'added risk approach' angewendet werden sollte. Weiterhin ist zu klären ob der vorgeschlagene AA-$QS_{freshwater,\ eco}$ von 10.9 µg.L^{-1} ausreichend protektiv für benthische Spezies ist oder ob zusätzlich ein EQS für Sediment und/oder Schwebstoffe benötigt wird.

Bioakkumulation und Anreicherung entlang von Nahrungsketten ist für Zink nicht relevant. Ein $QS_{secpois}$ wurde nicht abgeleitet.

Es wurde keine Bewertung für Rückstände in aquatischen Biota im Hinblick auf die menschliche Gesundheit durchgeführt, da für Zink keine gentoxischen, karzinogenen oder reproduktionstoxischen Eigenschaften festgestellt wurden. Ein QS_{hh} wurde nicht abgeleitet.

Existierende UQN Vorschläge für Zink

PNEC aquatic für gelöstes Zink in Süßwasser	7,8 µg.L^{-1}	European Union 2010
AA-UQN-Rhein für Süßwasser	7,8 µg.L^{-1}	(IKSR 2009)
AA-EQS für Süßwasser	10,9 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
AA-EQS für Meerwasser	3 µg.L^{-1}	(Bodar 2007)
AA-UQN-Rhein für Meerwasser	3 µg.L^{-1}	(IKSR 2009)
MAC-EQS für Süßwasser	23,4 µg.L^{-1}	(European Union 2010)
MAC-EQS für Süßwasser	33 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
Zielwert für SPM (Oberflächenwasser)	400 mg.kg^{-1}	(Anonymous 2003)
AA-UQN für SPM (Oberflächenwasser)	800 mg.kg^{-1}	(OGewV 2011)

2 CHEMICAL IDENTITY

Common name	**Zinc**
Chemical name (IUPAC)	Zinc (min.)
CAS name	Zinc
Chemical class	Metal
CAS number	7440-66-6
EC number	231-175-3
Molecular formula	Zn
SMILES	
Molecular structure	
Molecular weight ($g.mol^{-1}$)	65.38

3 EXISTING EVALUATIONS AND REGULATORY INFORMATION

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC): Not included

Existing Substances Reg. (793/93/EC): Annex 1 lists Zinc and several of its compounds:

Name	Formula	EU	CAS
Zinc	Zn	231-175-3	7440-66-6
Zinc oxide	OZn	215-222-5	1314-13-2
Zinc chloride	Cl_2Zn	231-592-0	7646-85-7
Zinc bromide	Br_2Zn	231-718-4	7699-45-8
Zinc sulphate	$H_2O_4S.Zn$	231-793-3	7733-02-0
Zinc chromate	$CrH_2O_4.Zn$	236-878-9	13530-65-9
Trizinc bis(orthophosphate)	$H_3O_4P.3/2Zn$	231-944-3	7779-90-0
Naphthenic acids, zinc salts		234-409-2	12001-85-3
Zinc distearate, pure	$C_{18}H_{36}O2.½Zn$	209-151-9	557-05-01
Triammonium pentachloro-zincate(3-)	$Cl_5Zn.3H_4N$	238-688-1	14639-98-6
Frits, chemicals		266-047-6	65997-18-4

Pesticides (91/414/EEC): Annex 1 lists Zinc and several of its compounds:

Number	Common name, identification numbers	IUPAC Name
54	Propineb CAS No 12071-83-9 (monomer), 9016-72-2 (homopolymer) CIPAC No: 177	Polymeric zinc 1,2-propylenebis (dithio-carbamate)
74	Ziram CAS No 137-30-4 CIPAC No 31	Zinc bis (dimethyldithio-carbamate)
115	Mancozeb CAS No 8018-01-7 (ehem. 8065-67-5) CIPAC No 34	Manganese ethylenebis (dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt
115	Metiram CAS No 9006-42-2 CIPAC No 478	Zinc ammoniate ethylenebis (dithiocarbamate) – poly [ethylenebis(thiuram-disulfide)]
319	Zinkphosphid CAS No 1314-84-7 CIPAC No 69	Trizinc diphosphide

EC Directive 1107/2009	Not included
Biocides (98/8/EC)	Annex 1 lists Zinc and several of its compounds.
PBT substances	Not designated as PBT substance (according to Regulation (EU) No. 253/2011 Annex XIII (European Union 2011))
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	No
POPs (Stockholm convention)	No
Endocrine disrupter	There are no indications based on available information

Existing EQS for zinc

PNEC aquatic for dissolved zinc in freshwater	7.8 µg.L^{-1}	(European Union 2010)
AA-UQN-Rhine for freshwater	7.8 µg.L^{-1}	(IKSR 2009)
AA-EQS for freshwater	10.9 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
AA-EQS for marine water	3 µg.L^{-1}	(Bodar 2007)
AA-UQN-Rhine for marine water	3 µg.L^{-1}	(IKSR 2009)
MAC-EQS for freshwater	23.4 µg.L^{-1}	(European Union 2010)
MAC-EQS for freshwater	33 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
Target value for SPM (surface water)	400 mg.kg^{-1}	(Anonymous 2003)
AA-UQN for SPM (surface water)	800 mg.kg^{-1}	(OGewV 2011)

4 PROPOSED QUALITY STANDARDS (QS)

4.1 Environmental Quality Standard (EQS)

The AA-EQS (Annual Average Environmental Quality Standards) represent conditions of high bioavailability and so should be protective of sensitive areas. SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks) (2012) agrees on the way the AA-EQS for freshwater has been derived (10.9 µg/l bioavailable Zn) by the UK Environment Agency (2010).

Aiming at the protection of aquatic organisms in accordance with WFD Annex 5 the lowest (AA-$QS_{freshwater, eco}$) of the thresholds is proposed as an 'overall' EQS. It is to be verified whether a separate value for the protection of raw water for drinking water production is needed.

	Value	**Comments**
Proposed AA-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed AA-EQS for marine waters [µg.L^{-1}]**	10.9 3.0	Critical QS is AA-$QS_{freshwater, eco}$ See section 8.3
Proposed MAC-EQS for freshwater [µg.L^{-1}] **Proposed MAC-EQS for marine waters [µg.L^{-1}]**	33 9.0	See section 8.2

4.2 Specific Quality Standard (QS) [1]

Protection objective	Unit	Value	Comments
Pelagic community (freshwater)	[µg.L^{-1}]	10.9	See section 8.3
Pelagic community (marine waters)	[µg.L^{-1}]	3.0	
Benthic community (freshwater)	[µg.kg$^{-1}_{dw}$]	49000	See section 8.4
Benthic community (marine)	[µg.kg$^{-1}_{dw}$]	No data available	
Predators (secondary poisoning)	[µg.l^{-1}]	Not relevant	See section 8.5
Human health via consumption of fishery products	[µg.L^{-1}]	Not relevant	See section 8.6
Human health via consumption of water	[µg.L^{-1}]	Not relevant	See section 8.6

A substantial body of laboratory ecotoxicity data is available for zinc. Chronic freshwater ecotoxicity data of adequate quality are available for 25 species from eight taxonomic groups: algae (2 species of unicellular and 1 species of multicellular), amphibians (1 species), crustaceans (4 species), fish (8 species), insects (1 species), molluscs (2 species), rotifers (2 species) and sponges (4 species). The species NOECs have been used as input data to an SSD after normalization to a target water of physico-chemical conditions that favour high bioavailability (0.52 mg.L^{-1} dissolved organic carbon, mean Ca concentration of 1.6 mg.L^{-1} and mean pH of 6.29). To provide 95 % protection for the most sensitive region, a 'generic' HC5 of 10.9 µg.L^{-1} bioavailable Zn has been proposed (UK Environment Agency 2010). Based on quantity of data, taxonomic diversity and consideration of bioavailability as well as evaluation of field and mesocosm data there is no evidence that there is a need for an AF>1. Thus, the **proposed AA-QS$_{freshwater}$ is 10.9 µg.L^{-1}.**

The MAC-QS$_{freshwater}$ may be derived from the high quality AA-EQS$_{freshwater}$ based on an ACR of 3. With the AA-QS$_{water}$ value of 10.9 µg.L^{-1} (UK Environment Agency 2010) and an ACR of 3, an extrapolated **MAC-QS$_{water}$ of 33 µg.L^{-1} bioavailable Zn** is obtained.

Marine species are also well-represented with chronic NOECs for saltwater species from six taxonomic groups: algae (unicellular and multicellular), annelids, coelenterates, crustaceans, echinoderms, and molluscs. Bodar (2007) used a large number (28) of species mean values from various taxonomic groups to calculate a median 5th percentile value of 6.1 µg.L^{-1} for dissolved zinc in saltwater. Because chronic data for fish are lacking in the marine data set, but on the other hand acute toxicity for marine fish indicate that they have a rather low sensitivity to zinc compared to other species being sufficiently covered in the marine data set, an assessment factor of 2 is considered appropriate for the derivation of the marine AA-QS, resulting in a **AA-QS$_{marine\ water}$ value of 3.0 µg.L^{-1}**.

[1] Please note that as recommended in the Technical Guidance for deriving EQS, "EQSs […] are not reported for 'transitional and marine waters', but either for freshwater or marine waters". If justified by substance properties or data available, QS for the different protection objectives are given independently for transitional waters or coastal and territorial waters.

Application of an ACR of 3 to the tentative AA-$EQS_{marine\ water}$ of 3 µg.L^{-1} (Bodar 2007) results in an extrapolated **MAC-$QS_{marine\ water}$ of 9.0 µg.L^{-1}**.

For freshwater sediments the lowest chronic NOEC for the benthic species *Hyallela azteca* (488000 µg.kg^{-1}_{dw}; based on single-species laboratory studies) and an AF of 10 results in an **AA-$QS_{sediment}$ of 49000 µg.kg^{-1}_{dw}.** This value is in the range of geogenic background concentration. In Germany a median of 93,200 µg.kg^{-1}_{dw} was determined for sediments of unpolluted brooks and streams (Birke et al. 2006).

Secondary poisoning is considered to be not relevant in the effect assessment of zinc. An assessment for secondary poisoning was not performed. A $QS_{secpois}$ was not derived.

Zinc and zinc compounds do not meet the criteria for classification and labelling for carcinogenic, mutagenic, reproduction and/or high chronic toxicity. $QS_{biota,\ hh}$ and $QS_{dw,\ hh}$ assessments were not performed within this project. A QS_{hh} was not derived.

5 MAJOR USES AND ENVIRONMENTAL EMISSIONS

Zinc occurs naturally in average concentrations of 76 $mg.kg^{-1}$ in the earth crust. Generally, soil contents range between 50 and 100 $mg.kg^{-1}$. The background concentrations of total zinc are usually between 3 and 12 $\mu g.l^{-1}$ in freshwaters and between 70 and 90 $mg.kg^{-1}$ in sediments. Reported values for the natural concentrations in coastal seas are 0.5 and 1 $\mu g.l^{-1}$. The dissolved background concentration for the Atlantic Ocean is reported to be 0.1±0.4 $\mu g.l^{-1}$ (European Union 2010). Zinc is an essential element for many species.

5.1 Summary of uses and quantities

The International lead and zinc study group (2013) (ILZSG) released data for world zinc supply and demand during 2012:

000 tonnes	2007	2008	2009	2010	2011	2011 Jan -	2012 Dec	2012 Sep	2012 Oct	2012 Nov	2012 Dec
Mine production	11201	11882	11608	12486	12948	12948	13604	1186.4	1167.5	1168.6	1198.1
Metal production	11345	11772	11282	12885	13120	13120	12660	1015.3	1078.0	1105.1	1147.3
Metal Usage	11229	11574	10920	12637	12754	12754	12395	1033.5	1064.6	1024.1	1093.4

Source: ILZSG

The International lead and zinc study group (2013) also reported annual data for Europe:

000 tonnes	2008	2009	2010	2011	2012	Change 2012-2011	%
Mine production	1061	1010	1008	1034	1055	21	2.1%
Refined production	2476	2050	2382	2437	2404	-32	-1.3%
Refined consumption	2626	1939	2488	2525	2352	-173	-6.8%

5.2 Summary of estimated environmental emissions

Environmental emission data for the Netherlands indicate that the emissions from agriculture to surface waters account for ~ 30 % of total emissions, and qualify as discharges of “significant quantities”, as described by the WDF Annex VIII for pollutants.

Zinc emissions to water, soil and air in the Netherlands in t/yr in 2000, 2005 and 2007.
Source: Deltares, 2009. www.prtr.nl

Year	Source	Waste water	Surface water	Soil	Air
2000	Agriculture	1.2	145	1.548	0.0049
	Industry	22	33		56
	Waste treatment	9.1	0.9	2.3	0.12
	Traffic	38	175	113	35
	Consumers	192	1.9	4.2	5.0
	Trade and services	32	0.4	9.1	
	Effluents STP		101		
	Nature	57	324	70	
	Others	0.19	32	3.2	0.0006
	Total	**352.06**	**813.80**	**1.749.82**	**96.07**

Year		Waste water	Surface water	Soil	Air
2005	Agriculture	2.3	97	917	8
	Industry	23	22		38
	Waste treatment	5.2	0.6	2.3	0.01
	Traffic	42	177	110	38
	Consumers	208	0.8	3.7	4.8
	Trade and services	33	0.25	8.9	0.02
	Effluents STP		85		
	Nature	35	200	65	
	Others	0.13	30	5.0	0.0003
	Total	**348.82**	**613.17**	**1.112.46**	**88.90**

Year		Waste water	Surface water	Soil	Air
2007	Agriculture	2.1	156	822	9.0
	Industry	15	14		42
	Waste treatment	5	0.7	2.3	0.26
	Traffic	43	178	107	39
	Consumers	206	0.38	3.3	4.8
	Trade and services	29	0.01	7.8	0.03
	Effluents STP		84		
	Nature	34	192	50	
	Others	0.06	29	6.6	0.0003
	Total	**333.55**	**654.02**	**999.43**	**94.95**

6 ENVIRONMENTAL BEHAVIOUR

6.1 Environmental distribution

		Master reference
Water solubility ($g.L^{-1}$)	Insoluble as solid metal. Hence, only the results of tests with soluble zinc salts are used.	(European Union 2010)
Volatilisation		
Vapour pressure (Pa)	31 Pa at 450ºC	(European Union 2010)
Henry's Law constant ($Pa.m^3.mol^{-1}$)	Not applicable	(European Union 2010)
Adsorption		
Organic carbon – water partition coefficient (K_{oc})	Not applicable	
Suspended matter – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	$K_{susp-water}$ = 110000 $L.kg^{-1}$	(European Union 2010)
Sediment – water partition coefficient ($K_{susp-water}$)	$K_{sed-water}$ = 73000 $L.kg^{-1}$	(European Union 2010)
Bioaccumulation		
Octanol-water partition coefficient (log K_{ow})	Not applicable	

CF (measured)	Bioaccumulation and biomagnification (i.e. accumulation and transfer through the food chain, possibly causing secondary poisoning) of zinc in animals is considered to be not relevant in the effect assessment of zinc. Major decision points for this conclusion are the following. The accumulation of zinc, an essential element, is regulated in animals of several taxonomic groups, for example in molluscs, crustaceans, fish and mammals. In mammals, one of the two target species for secondary poisoning, both the absorption of zinc from the diet and the excretion of zinc, are regulated. This allows mammals, within certain limits, to maintain their total body zinc level (whole body homeostasis) and to maintain physiologically required levels of zinc in their various tissues, both at low and high dietary zinc intakes. The results of field studies, in which relatively small differences were found in the zinc levels of small mammals from control and polluted sites, are in accordance with the homeostatic mechanism. These data indicate that the bioaccumulation potential of zinc in both herbivorous and carnivorous mammals will be low. Based on the above data, evaluation of quality standards for protection of top predators from secondary poisoning and protection of human health from consumption of fishery products are deemed not relevant.	(Bodar 2007, European Union 2010, UK Environment Agency 2010)
BCF (calculated)	Not applicable	

6.2 Abiotic and biotic degradations

Abiotic and biotic degradation are not relevant parameters for the environmental fate of metals.

		Master reference
Hydrolysis	Not applicable	
Photolysis	Not applicable	
Biodegradation	Not applicable	

7 AQUATIC ENVIRONMENTAL CONCENTRATIONS

7.1 Background concentrations

The concentrations of zinc in surface waters (both marine waters and freshwater) are dependent on natural conditions: it is almost impossible to determine experimentally a natural background concentration in Europe. Due to geochemical differences, the natural background concentrations differ around Europe. In addition, since the concentrations that are measured in the environment are the sum of anthropogenic and 'natural' sources, one cannot simply distinguish the 'natural' part from the anthropogenic part. Hence, background concentrations are not measured, but estimated or determined with other methods (European Union 2010, UK Environment Agency 2010).

		Master reference
Surface open ocean	Range 0.001 – 0.06 µg.L^{-1}	(European Union 2010, UK Environment Agency 2010)
Dissolved concentration in deep Atlantic Ocean water	0.1 ± 0.4 µg.L^{-1}	
Coastal seas	Range 0.5 – 1 µg.L^{-1}	
European Freshwater	3 – 12 µg total Zn.L^{-1}	
Freshwater Sediment	Range: 70-175 mg.kg^{-1}_{dw}	
Germany, Background Freshwater	Median: 3 µg Zn.L^{-1} 90-percentile: 15.7 µg Zn.L^{-1}	(Birke et al. 2006)
Germany, Background Freshwater Sediment	Median: 93,2 mg.kg^{-1}_{dw} 90-percentile: 267 mg.kg^{-1}_{dw}	

Examples of estimates of average region specific bioavailability factors are given in the following Table (UK Environment Agency 2010).[2]

River basin or Region	**Average Zinc Bioavailability**
Meuse River (Belgium/Netherlands)	0.8
Elbe	0.5
Main	0.7
Mosel	0.7
Flanders Region (Belgium)	0.6
Walloon Provinces Region (Belgium)	0.7
Netherlands Region	0.3
Rhine Meuse region (France)	0.6
Rhone Region (France)	0.9
UK (England & Wales) – average of 86 rivers	0.56

[2] Average bioavailability factors taken from EU RA except for UK which is calculated from 86 river sites monitored for compliance against the Freshwater Fish directive.

7.2 Estimated concentrations

The EU RAR gives calculated PECs in a theoretical EU-region and the Netherlands (NL) region (European Union 2010).

	EU-region	**NL-region**
Compartment		
PEC air	0.01 µg.m^{-3}	0.006 µg.m^{-3}
PEC water	16.8 µg.L^{-1} (total)	12.2 µg.L^{-1} (total)
PEC sediment	268 mg.kg$^{-1}_{ww}$	194 mg.kg$^{-1}_{ww}$
PEC soil agricultural	56.8 mg.kg$^{-1}_{ww}$	56.5 mg.kg$^{-1}_{ww}$
PEC soil natural	0.9 mg.kg$^{-1}_{ww}$	0.5 mg.kg$^{-1}_{ww}$
PEC soil industrial	86 mg.kg$^{-1}_{ww}$	38 mg.kg$^{-1}_{ww}$

Assuming 15 mg.L^{-1} suspended solids, the PEC for total Zn in water, calculated for EU-region, of 16.8 µg.L^{-1} was used to derive a freshwater PEC of 6.3 µg.L^{-1} added dissolved zinc (UK Environment Agency 2010).

7.3 Measured concentrations

Most recent information about monitored zinc data, with details by country, by water body type (river Water, lake water, transitional water, coastal water) and by fraction (benthos, whole fish, fish liver, macro invertebrate, molluscs, mussel, water dissolved fraction, whole water, SPM, sediment fraction <2mm, <63µm, <20µm) are available online (Office International de l'Eau 2013).

8 EFFECTS AND QUALITY STANDARDS

A Risk Assessment Report (RAR) for Zinc and Zinc compounds has been prepared and published (European Union 2010), reflecting the status of May 2008. Based on a rich data base, the PNEC is based on extrapolation using an SSD using 18 chronic NOECs normalised to physico-chemistry relating to water quality conditions that reflect protection of 95 % of European watercourses. The derivation resulted in a median 5th percentile value (HC5) of 15.6 µg.L^{-1} and justified the use of an assessment factor of 2. The $PNEC_{aquatic}$ of 7.8 µg.L^{-1} for dissolved zinc in freshwater was considered sufficiently protective for the most sensitive species and for the field situation.

In 2010, the UK conducted a review (UK Environment Agency 2010), which modified the conclusions drawn in the RAR in the light of new information. It developed a ‘generic’ EQS for zinc that aims to afford protection to waters in which zinc is highly bioavailable. The approaches taken in the EU RAR and by UK have much in common i.e. both take account of bioavailability of zinc but differ in the input data, the way in which bioavailability is dealt with and the levels of protection afforded.

Bioavailability of zinc (UK Environment Agency 2010): Zinc exists in the +2 oxidation state in forms that are dependent on physicochemical parameters, particularly pH, hardness and the

content of dissolved organic carbon. Bioavailability and toxicity may be affected by organic and inorganic complexation, with anions such as chloride (Cl^-) and carbonate (CO_3^{2-}), and by the competition of cations (e.g. Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ and H^+) with zinc at biological receptors. These abiotic factors may vary considerably in freshwater environments.

Biotic Ligand Models (BLMs) have been developed for zinc which account for the effects of these factors, reducing substantially the observed variation in ecotoxicity to organisms when tests are carried out in different waters.

The UK tiered approach to EQS implementation (UK Environment Agency 2010): Because of variations in key water quality characteristics, the bioavailability of zinc will vary across different locations. This means that a risk may exist at one location but the same concentration of dissolved zinc does not pose a risk at another location because much less of the zinc is actually in a form that is bioavailable.

For an EQS that can be applied across all MSs, the 'generic' EQS should be protective even under 'worst case' conditions, i.e. 100 % bioavailability. Measured total zinc concentrations below the 'generic' EQS pass the compliance check at the first tier. If the measured zinc concentration exceeds the 'generic' EQS, bioavailability is taken into account at subsequent tiers using BLMs[3] (initially screening versions of BLMs in conjunction with local measurements of key water quality parameters (pH, DOC and [Ca]), or default values where these are not available). If a sample still exceeds the 'generic' EQS after bioavailability is accounted for, then local background levels of zinc may be considered. If these steps do not help to meet the zinc EQS, good chemical status may not have been achieved and remedial measures may be needed.

8.1 Acute and chronic aquatic ecotoxicity

Toxicity data were taken from the EU RAR (European Union 2010), as also used by IKSR (2009) and Bodar (2007), and the UK EQS dossier (UK Environment Agency 2010). The toxicity data were not subjected to additional quality assessment as experts had already assessed these.

A substantial body of laboratory ecotoxicity data is available for zinc. Chronic freshwater ecotoxicity data of adequate quality are available for 25 species from eight taxonomic groups: algae (2 species of unicellular and 1 species of multicellular), amphibians (1 species), crustaceans (4 species), fish (8 species), insects (1 species), molluscs (2 species), rotifers (2 species) and sponges (4 species). Not all these data were available in 2008 when the RAR was carried out. Marine species are also well-represented with chronic NOECs for saltwater species from six taxonomic groups: algae (unicellular and multicellular), annelids, coelenterates, crustaceans, echinoderms and molluscs.

[3] 'Full' BLMs take account of all water quality factors that affect zinc bioavailability whilst 'screening' BLMs are restricted to the main factors (DOC, pH and hardness). Estimates of bioavailable concentrations of zinc using the 'screening' BLMs tend to be more conservative (lower) than those derived using the 'full' BLMs.

ACUTE EFFECTS

			Master reference
Algae & aquatic plants	**Freshwater**	*Selenastrum capricornutum* 72 h ErC50 = 136 µg.L^{-1} (lowest value still valid after revision of dataset (UK Environment Agency 2010))	(European Union 2010)
	Marine	No data	
Invertebrates	**Freshwater**	*Daphnia magna* 48 h LC50 = 70 µg.L^{-1}	(European Union 2010)
		Daphnia magna 48 h LC50 = 76 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
		Daphnia magna 48 h LC50 species geomean = 244 µg.L^{-1} (n=9; data obtained under most sensitive conditions)	(UK Environment Agency 2010)
	Marine	EC50: 170 – 950000 µg.L^{-1}	(European Union 2010)
	Sediment	No data	
Fish	**Freshwater**	*Oncorhynchus mykiss* 96 h LC50 = 136 µg.L^{-1}	(European Union 2010)
		Oncorhynchus mykiss 96 h LC50 = 170 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
	Marine	EC50: 190 – 83000 µg.L^{-1} (majority: 3000 – 30000)	(European Union 2010)

LONG-TERM EFFECTS

			Master reference
Algae & aquatic plants	**Freshwater**	*Pseudokirchneriella subcapitata* 72 h NOEC: 4.9 – 124 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 25) = 17 µg.L^{-1}	(European Union 2010)
		Pseudokirchneriella subcapitata 72 h NOEC: 4.9 – 65 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 5) = 25.5 µg.L^{-1} (high bioavailability conditions)	(UK Environment Agency 2010)
		Cladophora glomerata 3 d NOEC = 60 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Chlorella sp 48h NOEC/EC10: 4.9 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
	Marine	*Amphidinium carteri* 9 d NOEC = 100 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Asterionella japonica 72 h NOEC: 7 – 40 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 7) = 15 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Chaetoceros compressum 72 h NOEC = 10 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Gymnodinium splendens 5 w NOEC = 500 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Nitzchia closterium 72 h NOEC: 10 - 40 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 2) = 20 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Phaeodactylum tricornutum 2 w NOEC = 500 – 10000 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 3): 2700 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Prorocentrum micans 5 w NOEC = 100 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)

		Rhizosolenia spp. 12/24-h NOEC = 15 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Schroederella schroederi 11 d NOEC = 10 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Scrippsiella faeroense 7 w NOEC = 100 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Skeletonema costatum 10 d NOEC = 7 – 200 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 9): 32 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Thalassiosira pseudonana 9/14 d NOEC = 100 – 200 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 2): 140 µg.L^{-1} ($C_{not\ reported}$)	(European Union 2010)
		Thalassiosira rotula 14 d NOEC = 10 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Thalassiosira guillardii 10/14-d NOEC = 200 µg.L^{-1} ($C_{not\ reported}$)	(European Union 2010)
		Laminaria hyperborea 4 w NOEC = 100 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
Invertebrates	**Freshwater crustaceans**	*Ceriodaphnia dubia* 7 d NOEC = 14 – 100 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 13): 37 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Daphnia magna 21 d NOEC = 31 – 420 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 27): 88 µg.L^{-1} ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
		Daphnia longispina NOEC = 70.5 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
		Hyalella azteca NOEC = 42 µg.L^{-1} ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
	Freshwater insects	*Chironomus tentans* 8 w NOEC = 137 µg.L^{-1} (analysed-$C_{background}$)	(European Union 2010)
	Freshwater molluscs	*Dreissena polymorpha* 10 w NOEC = 400 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Potamopyrgus jenkinsi 16 w NOEC = 75 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
	Freshwater rotifers	*Anuraeopsis fissa* NOEC = 48 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
		Brachionus rubens NOEC = 24 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
	Freshwater sponges	*Ephydatia fluviatilis* 7 d NOEC = 43 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Ephydatia muelleri 7 d NOEC = 43 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Spongilla lacustris 7 d NOEC = 65 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Eunapius fragilis 7 d NOEC = 43 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
	Marine annelids	*Capitella capitata* 25/40 d ? NOEC = 320 µg.L^{-1} ($C_{not\ reported}$)	(European Union 2010)
		Ctenodrilus serratus 21-31 d NOEC: 100 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 2) = 100 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Nereis arenaceodentata 4 m ? NOEC = 100 µg.L^{-1} ($C_{not\ reported}$)	(European Union 2010)
		Ophryotrocha diadema	(European

		3-4 w NOEC: 100 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 2) = 100 µg.L^{-1} (($C_{nominal}$)	Union 2010)
	Marine coelenterates	*Eirene viridula* 3 m NOEC = 300 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
	Marine crustaceans	*Callianassa australiensis* 14 d NOECs = 440 µg.L^{-1} ($C_{not\ reported}$)	(European Union 2010)
		Holmesimysis costata 7 w NOEC = 18 µg.L^{-1} ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
		Mysidopsis bahia NOEC = 120 µg.L^{-1} ($C_{not\ reported}$)	(European Union 2010)
	Marine echinoderms	*Arbacia lixula* 4 d NOEC = 10 µg.L^{-1} ($C_{not\ reported}$)	(European Union 2010)
	Marine molluscs	*Crassostrea gigas* 5 d NOEC = 50 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Haliotis refescens 9 d NOEC = 19 µg.L^{-1} ($C_{not\ reported}$)	(European Union 2010)
		Mercenaria mercenaria 8 d NOEC = 50 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Scrobicularia plana 14 d NOECs = 1000 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
	Sediment oligochaetes	*Tubifex tubifex* 4 w NOEC = 1135000 µg.kg$^{-1}_{dw}$ ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
	Sediment crustaceans	*Hyalella azteca* 6 w NOEC = 488000 µg.kg$^{-1}_{dw}$ (analysed-$C_{background}$)	(European Union 2010)
	Sediment insects	*Chironomus tentans* 8 w NOEC = 850000 µg.kg$^{-1}_{dw}$ ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
		Chironumus tentans 3 w NOEC = 639000 µg.kg$^{-1}_{dw}$ ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
Fish	**Freshwater**	*Brachidanio rerio* 2 w NOEC = 180 – 2900 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 9): 660 µg.L^{-1} ($C_{nominal}$)	(European Union 2010)
		Jordanella floridae 14 w NOEC = 26 – 75 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 2): 44 µg.L^{-1} ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
		Oncorhynchus mykiss 30 d NOEC = 25 – 974 µg.L^{-1} Geometric mean (n = 15): 189 µg.L^{-1} ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
		Phoxinus phoxinus 5 m NOEC = 50 µg.L^{-1} ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
		Pimephales promelas 8 m NOEC = 78 µg.L^{-1} ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
		Salvelinus fontinalis 3 y NOEC = 530 µg.L^{-1} ($C_{analysed}$)	(European Union 2010)
		Salmo trutta NOEC = 76 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
		Cottus bairdii NOEC = 170 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)
	Marine	No data	
Amphibian	**Freshwater**	*Rhinella arenarum* NOEC = 840 µg.L^{-1}	(UK Environment Agency 2010)

$C_{nominal}$: Nominal zinc concentration in test water.

$C_{background}$: Background zinc concentration in test water.

$C_{analysed}$: Analysed zinc concentration in test water.

$C_{not\ reported}$: Unknown; reported NOEC from review, without data on analysis of zinc in test water.

UK Environment Agency (2010) processed the available aquatic ecotoxicity data to obtain species NOEC values:
- The geometric mean of NOECs or EC10 values was taken if several studies of comparable exposure duration and endpoint for the same species were available[4].
- If differences in EC10 and NOEC values for the same species were due to differences in water quality, sensitive (i.e. high bioavailability) tests from each study were identified and a species geometric mean was derived only from the selected tests[5].

This approach yielded the **species NOECs** (UK Environment Agency 2010) listed in the following Table:

SPECIES	**NOEC [µg.L^{-1}]**
Algae (unicellular)	
*P. subcapitata**	25.5
Chlorella sp.	4.9
Algae (multicellular)	
C. glomerata	60
Sponges	
E. fluviatilis	43
E. muelleri	43
S. lacustris	65
E. fragilis	43
Molluscs	
D. polymorpha	400
P. jenkinsi	75
Crustaceans	
*C. dubia**	36.9
*D. magna**	90.1
D. longispina	70.5
H. azteca	42
Insects	
C. tentans	137
Rotifers	
A. fissa	48
B. rubens	24
Fish	
*D. rerio**	666.1
*J.floridae**	44.2
P. phoxinus	50
P. promelas	78
*O. mykiss**	189.3
S. fontinalis	530
S. trutta	76.4
C. bairdi	169
Amphibians	
R. arenarum	840

* Geometric mean values

[4] 29 individual test results were available for the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*, with EC10 or NOEC values ranging from 4.9 to 124 µg.L^{-1}.
[5] In the case of these algal tests, there are 5 test results performed under 'high bioavailability' conditions giving rise to NOECs of 4.9, 24, 28, 50 and 65 µg.L^{-1} zinc. The geometric mean of these values is 25.5 µg.L^{-1} zinc. The geometric mean of all the algal data (29 values) is 19.7 µg.L^{-1} zinc, but this is made up of values spanning a range of water qualities.

8.2 Derivation of the MAC-QS_{WATER}

In contrast to the chronic data, the set for acute toxicity does not meet the criteria for applying a species sensitivity distribution (number of taxonomic groups is too low: only one algae species, only cladocerans for invertebrates). As the TGD assessment factor method does not result in a reliable MAC-QS_{water} and the use of the SSD-method is not valid for the MAC-QS_{water}, an alternative method is used that is based on acute-to-chronic toxicity ratios (ACR). Despite the various limitations (Bodar 2007, IKSR 2009) ACRs for zinc appear to be well below 10. A more conservative ACR of 2 (Bodar 2007, IKSR 2009) or an ACR of 3 (UK Environment Agency 2010) can be used to extrapolate the 'unknown' MAC-QS_{water} value (acute) from the well-founded AA-QS_{water} value (chronic).

Freshwater environment

The MAC-$QS_{freshwater}$ may be derived from the high quality AA-$EQS_{freshwater}$ based on an ACR of 3. With the AA-QS_{water} value of 10.9 µg.L^{-1} (UK Environment Agency 2010), see section 8.3, and an ACR of 3, an extrapolated **MAC-QS_{water} of 33 µg.L^{-1} bioavailable Zn** is obtained.

Marine environment

Application of an ACR of 3 to the tentative AA-$EQS_{marine\ water}$ of 3.0 µg.L^{-1} (Bodar 2007), see section 8.3, results in an extrapolated **MAC-$QS_{marine\ water}$ of 9.0 µg.L^{-1}**.

8.3 Derivation of the AA-QS_{WATER}

The AA-EQS (Annual Average Environmental Quality Standards) represent conditions of high bioavailability and so should be protective of sensitive areas. SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks) (2012) agrees on the way the AA-EQS for freshwater has been derived (10.9 µg/l bioavailable Zn) by the UK Environment Agency (2010).

Freshwater environment

The species NOECs shown in section 8.1 have been used as input data to an SSD after normalization to a target water of physico-chemical conditions that favour high bioavailability (UK Environment Agency 2010). The target water conditions were selected as follows: North West Region in the UK is the most sensitive of the 10 Regions in Great Britain (six in England, one in Wales and three in Scotland) for which data are available, followed by Wales and the South West[6]. HC5 values were calculated from SSDs constructed for approximately 100 sites from each Region in the UK by normalising the species NOECs to the actual water quality at each of those 100 sites/Region. For each site, the annual averages of pH (mean), DOC (median) and Ca (mean) of at least six samples were used[7].
This process gave rise to around 100 HC5 values for each Region from which various percentiles of the calculated Zn HC5 for individual sites across the whole of Great Britain (n = 916) and the North West Region (n = 103) could be estimated. The Table below shows the frequency distribution of Zn HC5 values [µg.L^{-1}] for Great Britain and North West Region (UK Environment Agency 2010):

[6] Predominantly upland areas of igneous geology

[7] The Environment Agency monitoring data was collected in 2007 to 2008 for Scotland and 2000 to 2009 for England and Wales. The use of the mean is consistent with requirements under the WFD, whereas a median value for DOC was chosen as it is less likely to be sensitive to outliers and skewed data.

Percentile	Great Britain	North West
5th	14.15	10.92
10th	16.56	11.59
15th	18.29	12.01
25th	21.85	12.85
50th	31.01	23.46
75th	41.21	41.35
90th	54.61	57.78
95th	64.47	63.50

The 'generic' HC5 of 14.2 $\mu g.L^{-1}$ for the whole of Great Britain represents a rather lower level of protection (approximately only 68 %) in the North West Region. To provide 95 % protection for the most sensitive region – which would ensure a high level of protection if applied on a UK basis - **a 'generic' HC5 of 10.9 $\mu g.L^{-1}$ bioavailable Zn has been proposed (UK Environment Agency 2010).** This corresponds to water conditions of 0.52 $mg.L^{-1}$ dissolved organic carbon, a mean Ca concentration of 1.6 $mg.L^{-1}$ and a mean pH of 6.29.

The selected bioavailability conditions also provide a high level of protection to other regions across Europe, including those with upland, igneous geology. Comparison of the percentiles of estimated PNEC [$\mu g.L^{-1}$] from NW UK with those calculated for several other European datasets is shown in the Table below (UK Environment Agency 2010). The data in the table clearly show that the HC5 at the 5th percentile of sites from North West Region in the UK is the lowest of those estimated.

Dataset	5th percentile	10th percentile
Austria* (n = 1779)	9.29	10.55
Sweden# (n = 3997)	15.34	18.24
Northern France# (n = 144)	16.68	17.29
North West Region (UK) ∞ (n = 103)	8.56 [8]	9.05

* http://wisa.lebensministerium.at
Data from EIONET
∞These data are annual averages and annual medians

The same principles, in terms of DOC complexation and competition from major ions, are responsible for affecting zinc toxicity across a wide range of water qualities, including soft waters. Therefore, there did not appear to be a need for a separate softwater EQS because the proposed 'generic' HC5 applies across a wide range of waterbodies, including soft waters (UK Environment Agency 2010).

To account for residual uncertainty, an assessment factor between 1 and 5 should be applied to the 50 % confidence value of the 5th percentile value (i.e. EQS = HC5/AF). Based on quantity of data, taxonomic diversity and consideration of bioavailability as well as evaluation of field and mesocosm data there is **no evidence that there is a need for an AF>1** in order to ensure adequate protection of sensitive aquatic organisms from zinc toxicity (UK Environment Agency 2010). Thus, the **proposed AA-$QS_{freshwater}$ is 10.9 $\mu g.L^{-1}$, i.e. the generic HC5 of with an AF = 1 (UK Environment Agency 2010).** The UK Environment Agency (2010) AA-$QS_{freshwater}$ of 10.9 $\mu g.L^{-1}$ is slightly higher than the European Union (2010) AA-$QS_{freshwater}$ of 7.8 $\mu g.L^{-1}$. The UK Environment Agency (2010) AA-$QS_{freshwater}$ of 10.9 $\mu g.L^{-1}$ represents conditions of high

[8] The value of 8.56 $\mu g.L^{-1}$ is lower than the proposed HC5 of 10.9 µg/l due to the use of a more conservative Screening Tool rather than the 'full' ZnBLM. However, the relative difference shown in the table between the PNEC at the 5th percentile of the NW data and the other datasets provide a robust indication that this will be protective of the other regions/Member states listed.

bioavailability and should be protective of sensitive areas. A bioavailability correction needs to be made to compensate for local conditions when undertaking a compliance check.

The results of a recent study 'Effects of zinc in freshwater microcosms' on behalf of the International Zinc Association (Rand et al. 2012) with lowest NOEC of 14 $\mu g.L^{-1}$ and lowest LOEC of 21 $\mu g.L^{-1}$ are very well in line with the proposed AA-$QS_{freshwater}$ of 10.9 $\mu g.L^{-1}$ (UK Environment Agency 2010). Indeed, the lowest LOEC with an AF = 2 would result in the same AA-$QS_{freshwater}$.

Marine environment

The database on toxicity to saltwater organisms meets the criteria on number of species and taxonomic diversity allowing the use of statistical extrapolation. Bodar (2007) used a large number (n = 28) of species mean values from various taxonomic groups to calculate a median 5th percentile value of 6.1 $\mu g.L^{-1}$ for dissolved zinc in saltwater (lower 95 % C.I. is 2.6 and higher 95 % C.I. is 11.6).

Chronic fish data are lacking in the marine data set. This is of course a shortcoming, but on the other hand acute toxicity for marine fish indicate that they have a rather low sensitivity to zinc compared to other species being sufficiently covered in the marine data set. In addition, read across to the freshwater data set also points to a lower zinc sensitivity for fish compared to algae and invertebrates (Bodar 2007).

Bodar (2007) considered an assessment factor of 2 most appropriate for the derivation of the marine AA-QS, resulting in a **AA-$QS_{marine\ water}$ value of 3.0 $\mu g.L^{-1}$**.

The European Union (2010) presented natural background concentrations of zinc for marine environments. On average, natural background concentrations of zinc in marine waters tend to be lower than freshwater concentrations. The background concentration for the North Sea is estimated to be 1 $\mu g.L^{-1}$ and used for the AA-$QS_{marine\ water}$ for zinc, resulting in an overall marine AA-QS value of 3.0 $\mu g.L^{-1}$ + 1 $\mu g.L^{-1}$ = 4.0 $\mu g.L^{-1}$ (Bodar 2007).

8.4 Derivation of the AA-$QS_{SEDIMENT}$

Freshwater and marine environment

The available freshwater benthic studies for zinc with *Hyallela azteca*, *Chironimus tentans* and *Tubifex tubifex* represent three taxonomic groups of invertebrates with different living and feeding conditions. They have been used to derive AA-$QS_{sediment}$ (Bodar 2007, European Union 2010) and are still the most current data base (UK Environment Agency 2010). Therefore, it is recommended to adopt the AA-$QS_{sediment}$ described in the EU RAR (European Union 2010). After detailed discussion of the wet or dry weight normalized PNEC approach, the Acid-Volatile Sulphide (AVS) hypothesis, consideration of regional bioavailability and evaluation of results of field studies, it was emphasised that the Equilibrium Partition (EP) method has limitations for the derivation of a reliable AA-$QS_{sediment}$, especially for metals (European Union 2010). Preference is given to the application of an assessment factor of 10 on the lowest chronic NOEC for the benthic species *Hyallela azteca* (488000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$; based on single-species laboratory studies). Based on the above data, an AF of 10 is considered to be justified, leading to an **AA-$QS_{sediment}$ of 49000 $\mu g.kg^{-1}_{dw}$**.

For saltwater benthic organisms no chronic toxicity data for Zn-spiked sediments are available and no $PNEC_{sediment}$ could be derived for the marine environment.

Tentative QS_{water}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$MAC_{freshwater, eco}$	'generic' HC5 of 10.9 µg.L^{-1} bioavailable Zn (UK Environment Agency 2010)	ACR = 3	33 µg.L^{-1} bioavailable Zn
$MAC_{marine\ waters, eco}$	HC5 = 6.1 µg.L^{-1} (Bodar 2007)	AF = 2 ACR = 3	9.0 µg.L^{-1} dissolved Zn
$AA\text{-}QS_{freshwater, eco}$	'generic' HC5 of 10.9 µg.L^{-1} bioavailable Zn (UK Environment Agency 2010)	1	10.9 µg.L^{-1} bioavailable Zn
$AA\text{-}QS_{marine\ waters, eco}$	HC5 = 6.1 µg.L^{-1} (Bodar 2007)	2	3.0 µg.L^{-1} dissolved Zn
$AA\text{-}QS_{freshwater, sed.}$	*Hyalella azteca* 6 w NOEC = 488000 µg.kg^{-1}_{dw} (European Union 2010)	10	49000 µg.kg^{-1}_{dw}
$AA\text{-}QS_{marine\ waters, sed.}$	---	---	No data available

8.5 Secondary poisoning

Bioaccumulation and biomagnification (i.e. accumulation and transfer through the food chain, possibly causing secondary poisoning) of zinc in animals is considered to be not relevant in the effect assessment of zinc (Bodar 2007, IKSR 2009, European Union 2010, UK Environment Agency 2010). An assessment for secondary poisoning was not performed. A $QS_{secpois}$ was not derived.

Tentative QS_{biota}	Relevant study for derivation of QS	Assessment factor	Tentative QS
$QS_{secpois}$	---	---	Not relevant

8.6 Human health

Zinc and zinc compounds do not meet the criteria for classification and labelling for carcinogenic, mutagenic, reproduction and/or high chronic toxicity. $QS_{biota, hh}$ and $QS_{dw, hh}$ assessments were not performed within this project.

Human health via consumption of fishery products		**Master reference**
Mammalian oral toxicity	Upper limits of safe intake (female >18 years): 35 $mg.d^{-1}$	(WHO 1996b)
	Upper limits of safe intake (male >18 years): 45 $mg.d^{-1}$	(WHO 1996b)
	RfD (oral reference dose): 15 mg	(US EPA 2005)
	RDI (recommended daily intake): 0.3 mg/kg/day	(US EPA 2005)
	NOAEL: 50 $mg.d^{-1}$	(European Food Safety Authority 2006)
CMR	---	

A QS_{hh} assessment was not performed within this project.

Tentative $QS_{biota, hh}$	**Relevant study for derivation of $QS_{biota, hh}$**	**Assessment Factor**	**Tentative $QS_{biota, hh}$**
Human health	Not required	-	-

Human health via consumption of drinking water		**Master reference**
Existing drinking water standard(s)	Derivation of a health-based guideline value is not required.	(WHO 1996a)
	Drinking-water containing zinc at levels above 3 $mg.L^{-1}$ tends to be opalescent, develops a greasy film when boiled, and has an undesirable astringent taste.	(WHO 1996a)

8.7 Mode of action

Zinc is an essential metal which is important to nutritional health. Zinc is necessary for the function of various enzymes and plays an essential role in DNA, RNA and protein synthesis.

Following high-level oral exposure, zinc appears to exert adverse health effects primarily through interaction with copper. Specifically, high levels of zinc can result in a saturation of the carrier-mediated pathway of zinc absorption and a shift to metallothionein-mediated absorption. It is believed that the copper deficiency results from a zinc-induced decrease in copper absorption. Zinc-induced copper deficiency is consistent with numerous reports of effects of zinc

on various biomarkers of copper nutritional status following exposures to elevated levels of zinc in humans and animals, as well as by reports indicating that copper supplementation can result in an attenuation of zinc-induced toxicity (US EPA 2005).

9 IDENTIFICATION OF ISSUES RELATING TO UNCERTAINTY IN RELATION TO THE QSS DERIVED

The **AA-$QS_{sediment}$ of 49000 µg.kg^{-1}_{dw}** for the protection of benthic freshwater species is in the range of geogenic background levels. It has to be discussed if the added risk approach should be used. Furthermore, it should be debated if the proposed AA-$QS_{freshwater, eco}$ of 10.9 µg.L^{-1} is already protective for benthic species or if additionally an EQS for sediment and/or suspended matter should be set.

10 IDENTIFICATION OF ANY POTENTIAL IMPLEMENTATION ISSUES IN RELATION TO THE QSS DERIVED

The UK tiered approach to EQS implementation (UK Environment Agency 2010): Because of variations in key water quality characteristics, the bioavailability of zinc will vary across different locations. This means that a risk may exist at one location but the same concentration of dissolved zinc does not pose a risk at another location because much less of the zinc is actually in a form that is bioavailable. The concept underlying the zinc EQS is based on a single 'generic' EQS coupled with a tiered approach that takes account of the factors that mitigate bioavailability.

For an EQS that can be applied across all MSs, the 'generic' EQS should be protective even under 'worst case' conditions, i.e. 100 % bioavailability. Measured total zinc concentrations below the 'generic' EQS pass the compliance check at the first tier. If the measured zinc concentration exceeds the 'generic' EQS, bioavailability is taken into account at subsequent tiers using BLMs (initially screening versions of BLMs in conjunction with local measurements of key water quality parameters (pH, DOC and [Ca]), or default values where these are not available). If a sample still exceeds the 'generic' EQS after bioavailability is accounted for, then local background levels of zinc may be considered. If these steps do not help to meet the zinc EQS, good chemical status may not have been achieved and remedial measures may be needed.

11 BIBLIOGRAPHY, SOURCES AND SUPPORTIVE INFORMATION

Anonymous. 2003. Bericht der Bundesrepublik Deutschland zur Durchführung der Richtlinie 76/464/EWG und der Tochterrichtlinien betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft für den Zeitraum 1999 - 2001. Umweltbundesamt, Berlin, Germany.

Birke, M., U. Rauch, H. Raschka, H. Wehner, R. Kringel, H. E. Gäbler, C. Kriete, U. Siewers, and W. Kantor. 2006. Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächenwässern und Bachsedimenten. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

Bodar, C. W. M. 2007. Environmental Risk Limits for Zinc. RIVM, Bilthoven, The Netherlands.

European Food Safety Authority. 2006. Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals.

European Union. 2010. Risk Assessment Report - Zinc Metal.

European Union. 2011. Commission Regulation (EU) No 253/2011 of 15 March 2011 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XIII.

IKSR. 2009. Ableitung von Umweltqualitätsnormen für die Rhein-relevanten Stoffe. Internationale Kommission zum Schutz des Rheins.

International lead and zinc study group. 2013. Review of trends in 2012 Zinc.

Office International de l'Eau, I. 2013. Substances factsheet of chemical pollutants Zinc [CAS nø 7440-66-6].

OGewV. 2011. Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV), Anlage 5.

Rand, G. M., T. C. Hoang, and J. Brausch. 2012. Effects of zinc in freshwater microcosms. SERC, Florida International University, Miami, FL, USA.

SCHER (Scientific Committee on Health and Environmental Risks). 2012. Opinion on draft environmental quality standards under the Water Framework Directive – Zinc.

UK Environment Agency. 2010. Zn fact Sheet.

US EPA. 2005. Toxicological review of zinc and compounds.

WHO. 1996a. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2, Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva.

WHO. 1996b. Trace elements in human nutrition and health Geneva, Switzerland.