

2018

**EQS - Vorschlag des Oekotoxentrums für:**  
*Methomyl*

## 1. Qualitätskriterien-Vorschläge

**CQK (AA-EQS): 0.032 µg/L**

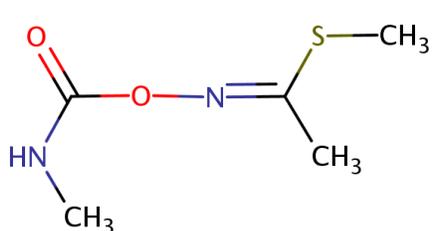
**AQK (MAC-EQS): 0.21 µg/L**

Das chronische Qualitätskriterium (CQK  $\triangleq$  AA-EQS) und das akute Qualitätskriterium (AQK  $\triangleq$  MAC-EQS) wurden nach dem TGD for EQS der Europäischen Kommission (EC, 2011) hergeleitet. Damit die Dossiers international vergleichbar sind, wird im Weiteren die Terminologie des TGD verwendet. Dies soll aber keine Empfehlung für eine bestimmte Überwachungsstrategie der QK beinhalten.

## 2. Physikochemische Parameter

Methomyl ist ein Gemisch von zwei Isomeren: -cis und -transisomer. Methomyl cis-Isomer wird jedoch thermodynamisch so stark bevorzugt, dass das trans-Isomer in der Praxis nicht nachweisbar ist (FAO 2002).

**Tab. 1:** Geforderte und zusätzliche Identitäts- und physikochemische Parameter nach dem TGD for EQS (EC 2011) für Methomyl. Die angegebenen Werte wurden soweit möglich zwischen experimentellen Werten (exp) und abgeschätzten, modellierten Werten (est) unterschieden.

Eigenschaften	Wert	Referenz
IUPAC Name	Methyl N-[(methylcarbamoyl)oxy]ethanimidothioate	Chemistry Dashboard US EPA
Chemische Gruppe	Carbamat	Chemistry Dashboard US EPA
Strukturformel		Chemistry Dashboard US EPA
CAS-Nummer	16752-77-5	DAR 2004 Vol. 1 S.6
EC (EEC)-Nummer	240-815-0	DAR 2004 Vol. 1 S.6
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	DAR 2004 Vol. 1 S.6
SMILES-code	CNC(=O)ON=C(C)SC	Chemistry Dashboard US EPA
INCHI KEY	UHXUZOCRWCRNSJ-DAXSKMNVSA-N	Chemistry Dashboard US EPA
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	162.2	DAR 2004 Vol. 1 S.6
Schmelzpunkt (°C)	79.6 (exp)	Tuffy 2001 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B2 S.8
Siedepunkt (°C)	Nicht messbar, thermische Zersetzung der Testsubstanz nach dem Schmelzen	Tuffy 2001 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B2 S.8
Dampfdruck (Pa)	7.2 x 10 <sup>-6</sup> (25°C) (exp)	Barefoot & Cooke 1989 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B2 S.9
Henry's-Konstante (Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	2.1 x 10 <sup>-6</sup> (20°C) (exp)	Barefoot & Cooke 1989 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B2 S.9
Wasserlöslichkeit (mg·L <sup>-1</sup> )	55000 (25°C) (exp)	Hoffman 1988 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B2 S.12
pK <sub>a</sub>	Nicht anwendbar. Methomyl ionisiert nicht im umweltrelevanten pH-Bereich.	Silveria 1990 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B2 S.15

Eigenschaften	Wert	Referenz
<i>n</i> -Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient ( $\log P_{ow}$ )	0.09 (25°C) (exp)	Singh 1988 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B2 S.13
Verteilungskoeffizient zw. dem org. Kohlenstoff im Boden/Sediment und Wasser ( $\log K_{oc}$ )	1.95 - 2.67 ( $K_{oc}= 90-474$ , exp) (b)	DAR 2004 Vol. 3 B8 S.330
Verteilungskoeffizient zwischen suspendierter Materie und Wasser ( $K_{susp-water}$ )	9 - 47.4 (est, basierend auf $K_{oc}=90-474$ )	TGD for EQS (EC 2011 S.131)
Photolytische Abbaubarkeit	Keine direkte Photolyse  indirekte Photolyse mit DT50 zw. 10 -50 Tagen (exp), in Abhängigkeit der Nitrat-Konzentration unter künstlichem Sonnenlicht, pH 7	Moore 1999, zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B8 S.343 ff.  Armbrust 1995 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B8 S.344 ff.
Hydrolytische Abbaubarkeit (Halbwertszeit in Tagen)	30 Tage (25°C, pH 5 und 7), 35.6-37 Tage (25°C, pH 9) (exp)	Friedman 1983 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B8 S.341 f.
Biologische Abbaubarkeit	Wasser-Sediment Studie Wasser: $DisT_{50} = 2.5-5.0$ Tage Gesamt System: $DisT_{50} = 2.5-4.8$ Tage	DAR 2004 Vol. 1 S.42 f.

### **3. Allgemeines**

#### **3.1. Anwendung**

Methomyl ist ein Insektizid und Akarizid, dass gegen blattfressenden Raupen, Blattläuse (Röhrenläuse) und Thripse in Gemüse eingesetzt wird (BLW 2018). Die Substanz wird in Spritzmitteln im Feld appliziert (DAR 2004, Vol. 1 S. 11). Im Schweizer Pflanzenschutzmittelverzeichnis ist lediglich eine Formulierung mit 25% von dem Wirkstoff Methomyl (Wasserdispergierbares Pulver) aufgeführt (BLW 2018).

#### **3.2. Wirkungsweise**

Methomyl ist neurotoxisch und wirkt über die Hemmung der Acetylcholinesterase (AChE), eines Schlüsselenzyms des Nervensystems. Die Hemmung kommt durch das Binden der Carbaminsäure am Methomyl an die Acetylcholinesterase zustande. In der Folge akkumuliert Acetylcholin in den Synapsen, was zu einer Störung der Nervenfunktion führt. Die Wirkung von Methomyl ist reversibel (PMEP 2018).

Arthropoden sind, im Vergleich zu höheren Tieren, besonders sensitiv für den Wirkmechanismus von Methomyl. Allerdings wirkt die Hemmung von AChE nicht sofort tödlich, der Tod kann jedoch indirekt aus einer sekundären Reaktion wie Hyperaktivität, Koordinationsverlust, Krämpfen, Lähmung und Verhaltensänderungen resultieren, die durch eine Unterbrechung der Nervensignale verursacht wird (Kuhr & Dorough 1976). Xuereb et al. (2009) berichten, dass in dem Amphipoden *Gammarus fossarum*, eine Hemmung von AChE von mehr als 50% zu Veränderungen der Frassraten und der Beweglichkeit führt.

In terrestrischen Ökosystemen wurde Methomyl gegen Insekten und Milben appliziert. In aquatischen Ökosystemen wurden jedoch Wasserflöhe, neben anderen Gliederfüßlern, als besonderes sensitiv identifiziert (Mano et al. 2010). In Kapitel 8 wird die unterschiedliche Toxizität von Methomyl innerhalb der aquatischen Invertebraten diskutiert.

#### **3.3. Analytik**

In Oberflächengewässern kann Methomyl bis zu einer Quantifizierungsgrenze (LOQ) von 0.25 µg/kg mittels HPLC-Fluoreszenz gemessen werden (DAR 2004 Vol. 1 S. 23). Mittels IF/MS/MS Analytik kann eine LOQ von 0.3 µg/L erreicht werden (Nanita 2015). Die analytische Nachweisgrenze von Methomyl liegt somit oberhalb der vorgeschlagenen EQS-Werte. Die Überprüfung der UQK mittels chemisch-analytischen Methoden ist daher zurzeit noch limitiert.

#### **3.4. Stabilität und Abbauprodukte**

Aus den Angaben in Tabelle 1 ist ersichtlich, dass Methomyl bei umweltrelevanten pH-Werten und Temperaturen hydrolytisch und photolytisch stabil ist (EFSA conclusion 2008 S.4). Methomyl dissipiert jedoch relativ schnell durch biologischen Abbau in Wasser-Sediment Systemen. Dort verbleibt Methomyl

aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit und der geringen Tendenz an Sediment zu binden (log  $K_{oc}$  von 1.40) zum Grossteil in der Wasserphase (maximale Konzentrationen von Methomyl zu jedem Zeitpunkt in Sediment <1 - 6.2%). Drei Hauptmetaboliten wurden im Wasser gefunden: **Acetonitril**, **Acetamid** und **Methomyloxim** (Z-Methyl N- Hydroxyethanimidothioat), die alle unter aeroben Bedingungen mit <10% AR (applizierte Radioaktivität) in der Wasserphase zu finden waren. Im Sediment, wo zum Teil auch anaerobe Bedingungen herrschen, wurde Acetonitril mit knapp über 10% AR bestimmt. Die Konzentrationen von Acetonitril im Sediment nahmen allerdings bereits 14 Tage nach der Applizierung von Methomyl schnell ab, auf unter <2% AR (DAR 2004 Vol.1 S. 42).

Die vergleichsweise Stabilität von Methomyl in der Wasserphase spiegelt sich auch in den Wiederfindungen in Biotests mit akuter Exposition wieder. In allen akuten Studien im DAR (2004), in denen die Wiederfindung berichtet wurde, beträgt die Wiederfindung >80%. Die maximale Dauer der statischen Exposition betrug dabei 4 Tage.

Aufgrund der oben aufgeführten Ergebnisse wird im vorliegenden Dossier eine analytische Validierung der Testkonzentrationen in aquatischen Biotests (ohne Sediment) nicht als zwingendes Kriterium für die Validität einer Kurzzeitstudie angenommen. Dasselbe gilt für chronische Studien, in denen die Testsubstanz kontinuierlich oder periodisch erneuert wurde (Durchfluss-Systeme und semi-statischer Testansatz). Wegen der niedrigen Tendenz von Methomyl an Sediment zu binden ist die Analytik für Testsysteme mit Sediment nicht zwingend erforderlich.

Die Stabilität der Testsubstanz ist nur ein Einflussfaktor auf die tatsächliche Testkonzentration, wenn auch ein sehr wichtiger. Andere Einflussfaktoren sind die Löslichkeit der Testsubstanz im Testmedium und das korrekte Einwiegen der Testsubstanz. Während sich die Löslichkeit anhand der Wasserlöslichkeit und den eingesetzten Testkonzentrationen plausibilisieren lässt, kann es beim Einwiegen zu nicht-systematischen Unterschieden kommen, die anhand der Angaben im jeweiligen Testbericht nicht ersichtlich sind. Bei deutlichen Unterschieden (Unterschied grösser als Faktor 10) zwischen nominalen und analytisch validierten Werten, sollen letztere bevorzugt werden.

### 3.5. Bestehende EQS

**Tab 2:** Übersicht über bestehende Qualitätskriterien

Land/Entität	Chronisches Qualitätskriterium [µg/L]	Akutes Qualitätskriterium [µg/L]	Referenzen
<b>Belgien</b>	<b>0.06</b> (MTC <sup>1</sup> )	-	Vergucht et al. (2006)
<b>Niederlande</b>	<b>0.08</b> (MTR <sup>2</sup> )	-	RIVM (1997)

<sup>1</sup> Maximum Tolerable Concentration

<sup>2</sup> MTR (Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau): Maximal zulässiges Risikoniveau, entspricht dem AA-EQS

### 3.6. Datenquellen, Bewertung und Verwendung

Neben Daten aus der öffentlichen Literatur (Suchzeitraum von 2004 bis 2018), wurden Toxizitätsdaten aus den Zulassungsdossiers Draft Assessment Report (DAR (EC 2004)), FAO (2002), und aus der OPP-Datenbank (*Office of Pesticide Programs*) der US-Umweltbehörde (US-EPA; letzter Zugriff: 26.02.2018) verwendet.

Generell sollen nur verlässliche und relevante Daten zur EQS-Herleitung verwendet werden (EC 2011). Es existieren verschiedene Ansätze zur Bewertung und Klassifizierung (öko)toxikologischer Daten (z.B. Klimisch et al. (1997), Moermond et al. (2016)). Basierend auf der etablierten Methodik von Klimisch et al. (1997) werden vier Verlässlichkeitsklassen vergeben: (1) verlässlich, (2) verlässlich mit Einschränkung, (3) nicht verlässlich, (4) nicht bewertbar. Die CRED-Methode<sup>3</sup> bietet zusätzlich eine vergleichbare Klassifizierung für die Relevanz von Testergebnissen für die Herleitung von Umweltqualitätskriterien.

Studienbewertungen aus dem DAR (2004) wurden ohne eigene Bewertung („*face-value*“) übernommen (e.g. akzeptierte Studien als Klimisch 1). In der OPP Datenbank (OPP 2018) und US EPA RED (1998) sind geprüfte experimentelle Effektdaten enthalten<sup>4</sup>, die als „C“ (*core*) oder „S“ (*supportive*) kategorisiert werden. Für die Risikobewertung der U.S. EPA werden im Normalfall die C-Studien verwendet. Fehlt für eine bestimmte Bewertung eine C-Studie, können nach sorgfältiger Prüfung auch S-Studien bei der Risikobewertung verwendet werden (US EPA 2004)<sup>5</sup>. Im vorliegenden Dossier wurden die Klassifizierung „*core*“ (C) und „*supporting*“ (S) übernommen (Tabelle 3). C-Studien werden wie Klimisch 1 Studien verwendet. S-Studien sollen nicht als kritische Studie bei der AF-Methode verwendet werden, können aber unter Umständen verwendet werden, wenn Datenlücken bestehen, zur Plausibilisierung anderer Testergebnisse, und zur Anpassung der AF.

Studien welche mit Formulierungen durchgeführt wurden, werden wegen der unbekanntenen Formulierungshilfsstoffe als nicht relevant angesehen und daher nicht für die Risikobewertung berücksichtigt. In Tabelle 3 wurden aber dennoch einige Effektdaten aus Tests mit Formulierungen zu Vergleichszwecken aufgeführt, welche aus dem DAR (2004) oder der OPP-Datenbank (2018) ungeprüft übernommen wurden. Gemäss TGD for EQS (EC 2011) werden bei den Biotests mit Algen die Werte zur Wachstumsrate gegenüber denen zum Biomassezuwachs bevorzugt für die EQS Herleitung verwendet (EC 2011). In der OPP Datenbank wird für Algen Biotests oft der Endpunkt „*Population- Abundance*“ (hier als „*Populationsabundanz*“ übersetzt) verwendet, mit dem mehrere Messungen assoziiert sein könnten, z.B. Biomasse, Yield, Wachstumsrate. Dieser Endpunkt soll nicht bevorzugt werden, wenn andere definierte

---

<sup>3</sup>Nach Moermond et al. (2016) wird Validität unterteilt in Verlässlichkeit (R) und Relevanz (C), wobei die zu vergebenen Klassen (1-4) mit den Klimisch Klassen übereinstimmen. Im vorliegenden Dossier wurde eine Evaluierung der Verlässlichkeit nicht vorgenommen, wenn eine Studie als nicht relevant (C3) bewertet wurde. Die nach Klimisch bewerteten Studien sind nicht mit einem Buchstaben gekennzeichnet.

<sup>4</sup> „The toxicity data inputted into the database is compiled from actual studies reviewed by EPA in conjunction with pesticide registration or reregistration and studies performed by USEPA, USDA and USFWS laboratories which have been reviewed by Agency biologists and judged acceptable for use in the ecological risk assessment process.“ <http://www.ipmcenters.org/Ecotox/index.cfm>

<sup>5</sup> [Seite 33]: [...] In some instances, a core study may not be available for a particular data requirement listed in 40 CFR 158. In this case, the risk assessment team may consider other sources of information to address the data gap (e.g., submitted studies considered to be supplemental and data from other sources not submitted as part of fulfillment of 40 CFR 158). If supplemental or non-guideline study data are available to address the type of information described by the associated guideline, then it may be used in the risk assessment after its use is carefully considered. Professional judgment is used by the risk assessment team to determine the utility of the available supplemental data for the proposed risk assessment [...].

Endpunkte (Wachstumsrate, Yield, Biomasse) vorliegen, kann aber verwendet werden, wenn kritische Daten fehlen.

## 4. Ökotoxikologische Parameter

**Tab. 3:** Effektdatensammlung für Methomyl. Eine Bewertung der Validität<sup>6</sup> wurde nach den CRED-Kriterien (Moermond et al. (2016)) durchgeführt. Studienbewertungen aus dem DAR (EC 2004), US EPA RED (1998) und der OPP Database<sup>7</sup> wurden gemäss TGD for EQS als „face value“ übernommen. Der derzeit anerkannte Speziesname wurde angegeben und der in der Originalstudie verwendete Name steht in Klammern dahinter. Studien mit Formulierung sind in einem separaten Abschnitt der Tabelle enthalten. Grau= „Supporting data“ (Validität S), „nicht belastbar“ (Validität 3 oder 4); fettgedruckte Studie in Schwarz = relevanteste Studie für die Art; unterstrichene Werte = kritische Toxizitätswerte. Exp = Expositionsregime; kA = keine Angaben.

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
akute Effektdaten - limnisch											
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i> ( <i>Scenedesmus subspicatus</i> )	mehrere Endpunkte (Zelldichte, Wachstumsrate)	72h	EC50	> <u>100000</u>	nom-m	S	100	F	1	Mead & Mullee 1999 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.407
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> )	Wachstumsrate (Zelldichte)	96h	EC50	= 108000	nom	S	99.5	kA	R4C1	Pereira et al. 2009a
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> )	mehrere Endpunkte (Zelldichte, Wachstumsrate)	72h	EC50	> <u>100000</u>	nom-m	S	100	F	1	Mead & Mullee 1999 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.407
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Selenastrum capricornutum</i> )	mehrere Endpunkte (Zellanzahl, Wachstumsrate)	120h	EC50	= 60000	kA	kA	99	J	4	FAO 2002
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Selenastrum capricornutum</i> )	Wachstumsrate	72h	EC50	= 60000	kA	S	98	kA	R4C1	Fernández-Alba et al. 2002
Wasserpflanze	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> )	Populationsabundanz	96h	EC50	> 8300	kA	S	94.5	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US EPA
Nematoden	<i>Caenorhabditis elegans</i>	Mortalität	48h	LC50	= 1731000	nom	S	≥99	kA	R2C2	Ristau et al. 2015

<sup>6</sup>Nach Moermond et al. (2016) wird Validität unterteilt in Verlässlichkeit (R) und Relevanz (C), wobei die zu vergebenen Klassen (1-4) mit den Klimisch Klassen (Klimisch et al. 1997) übereinstimmen. Eine Evaluierung der Verlässlichkeit wurde nicht vorgenommen, wenn eine Studie als nicht relevant (C3) bewertet wurde. Die nach Klimisch bewerteten Studien sind nicht mit einem Buchstaben gekennzeichnet.

<sup>7</sup>In der OPP Datenbank (2018) werden die Effektwerte unterschieden in „supplemental information“ (S) und „core information“ (C). Die C-Werte wurden als valid übernommen, die S-Werte hingegen wurden zur EQS-Herleitung nicht verwendet. Genauere Informationen sind im Kapitel *Vorgehen* zu finden.

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Krebstiere	<i>Acartia tonsa</i>	kA	kA	EC50	= 410	kA	kA	kA	D,H	4	Poletika et al. 2012
<b>Krebstiere</b>	<b><i>Ceriodaphnia reticulata</i></b>	<b>Immobilisierung</b>	<b>48h</b>	<b>EC50</b>	= <b><u>2.11</u></b>	<b>nom</b>	<b>S</b>	<b>&gt;99</b>	<b>kA</b>	<b>R2C1</b>	<b>Mano et al. 2010</b>
<b>Krebstiere</b>	<b><i>Chydorus sphaericus</i></b>	<b>Immobilisierung</b>	<b>48h</b>	<b>EC50</b>	= <b>7.1</b>	<b>nom</b>	<b>S</b>	<b>&gt;99</b>	<b>kA</b>	<b>R2C1</b>	<b>Mano et al. 2010</b>
<b>Krebstiere</b>	<b><i>Daphnia galeata</i></b>	<b>Immobilisierung</b>	<b>48h</b>	<b>EC50</b>	= <b>11.99</b>	<b>nom</b>	<b>S</b>	<b>&gt;99</b>	<b>M</b>	<b>R2C1</b>	<b>Mano et al. 2010</b>
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48h	EC50	= 24	nom	S	99.5	H	4	Pereira et al. 2009b zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48h	EC50	= 31	nom	S	kA	H	4	Pereira et al. 2009b zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48h	EC1	= 10.5	nom	S	99.5	kA	C3	Pereira et al. 2010
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	kA	kA	EC50	= 12.8	kA	kA	kA	D,H	4	Poletika et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	kA	48h	EC50	= 16	kA	S	≥90	H,I	4	Hartwell 2011
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität	24h	LC50	= 9.83	kA	kA	95	C <sup>8</sup>	R2C3	Ren et al. 2017
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48h	EC50	= 17	mm	S	100	F	1	Wetton & Mullee 1999 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.407
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität	48h	LC50	= 31.7	kA	S	>99	F	C	Goodman 1978 zitiert in FAO 2002 und US_EPA RED 1998
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48h	EC50	= 8.8	kA	S	95-98	C	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in UBA 2000 und US_EPA RED 1998 und OPP 2018

<sup>8</sup> Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)		Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48h	EC50	=	28.7	kA	T	>99	F	C	Perkow & Ploss 1996 zitiert in UBA 2000 und US_EPA RED 1998
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48h	EC50	=	21	nom	S	99.5	kA	R2C1	Pereira et al. 2009a
<b>Krebstiere</b>	<b><i>Daphnia magna</i></b>	<b>Immobilisierung</b>	<b>48h</b>	<b>EC50</b>	<b>=</b>	<b>19.6</b>						<b>Geom. Mittelwert</b>
Krebstiere	<i>Daphnia pulex</i>	kA	48h	EC50	=	6.79	kA	S	95	F	C	WLI <sup>9</sup> 2016 zitiert in OPP 2018 Ref. 33640
Krebstiere	<i>Diaphanosoma brachyurum</i>	Immobilisierung	48h	EC50	=	5.49	nom	S	>99	kA	R2C1	Mano et al. 2010
Krebstiere	<i>Echinogammarus tibaldii</i>	Immobilisierung	96h	LC50	=	250	kA	S	99	L	R4C1	Pantani et al. 1997 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.412
Krebstiere	<i>Eurytemora affinis</i>	kA	kA	EC50	=	290	kA	kA	kA	D,H	4	Poletika et al. 2012
Krebstiere	<i>Gammarus fossarum</i>	Mortalität	96h	LC50	>	160	nom-m	S	tg	kA	R2C1	Xuereb et al. 2009
Krebstiere	<i>Gammarus italicus</i>	Immobilisierung	96h	LC50	=	47	kA	S	99	L	R4C1	Pantani et al. 1997 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.412
Krebstiere	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	Mortalität	96h	LC50	=	920	kA	S	99	F	S	FWS <sup>10</sup> 1986 zitiert in OPP 2018 Ref. 1235
Krebstiere	<i>Hyalella azteca</i>	kA	48h	EC50	=	370	kA	S	99.4	F	2	WLI <sup>9</sup> 2016 zitiert in OPP 2018 Ref. 33961
Krebstiere	<i>Lepomis macrochirus</i>	kA	96h	EC50	=	2065	kA	S	≥90	H,I	4	Hartwell 2012
Krebstiere	<i>Moina macrocopa</i>	Immobilisierung	48h	EC50	=	135.67	nom	S	>99	kA	R2C1	Mano et al. 2010
Krebstiere	<i>Neomysis americana</i>	kA	kA	EC50	=	30	kA	kA	kA	D,H	4	Poletika et al. 2012
Krebstiere	<i>Scapholeberis kingi</i>	Immobilisierung	48h	EC50	=	124.17	nom	S	>99	kA	R2C1	Mano et al. 2010

<sup>9</sup> WLI: Wildlife International Inc., MD

<sup>10</sup> FWS: Fish and Wildlife Service Laboratories, Department of Interior

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Krebstiere	<i>Simocephalus vetulus</i>	Immobilisierung	48h	EC50	= 12.15	nom	S	>99	kA	R2C1	Mano et al. 2010
Krebstiere	<i>Thamnocephalus platyurus</i>	Mortalität	24h	LC50	= 130	nom	S	kA	kA	R4C1	Bakoulia et al. 2008
Insekten	<i>Cheumatopsyche brevilineata</i>	Immobilisierung	48h	EC50	= 68	nom	S	98	kA	R3C1	Yokoyama et al. 2009
Insekten	<i>Chironomus plumosus</i>	Mortalität	48h	EC50	= 88	nom	S	95	F,N	S	Mayer & Ellersieck 1986 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.414 und OPP 2018
Insekten	<i>Culex pipiens</i>	Mortalität	24h	LC50	= 73	nom	S	90	H,I	4	Kamel et al. 2013 zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
Insekten	<i>Culex pipiens</i>	Mortalität	24h	LC50	= 156	nom	S	90	H,I	4	Kamel et al. 2013 zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
Insekten	<i>Culex pipiens</i>	Mortalität	24h	LC50	= 138	nom	S	90	H,I	4	Kamel et al. 2013 zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
Insekten	<i>Culex pipiens</i>	Mortalität	24h	LC50	= 152	nom	S	90	H,I	4	Kamel et al. 2013 zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
Insekten	<i>Culex pipiens</i>	Mortalität	24h	LC50	= 82	nom	S	90	H,I	4	Kamel et al. 2013 zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
Insekten	<i>Culex pipiens</i>	Mortalität	24h	LC50	= 146	nom	S	90	H,I	4	Kamel et al. 2013 zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
Insekten	<i>Isogenus sp.</i>	Mortalität	96h	LC50	= 343	nom	S	95	F,N	S	Mayer & Ellersieck 1986 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.414
Insekten	<i>Pteronarcella badia</i>	Mortalität	96h	LC50	= 69	nom	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413 f.

<sup>11</sup> Lösungsmittel: Aceton, Ethanol oder Dimethylformamid

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Insekten	<i>Skwala sp.</i>	Mortalität	96h	LC50	= 34	nom	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413 f.
Fische	<i>Cyprinus carpio</i>	Mortalität	96h	LC50	= 4300	kA	kA	kA	D	4	UBA-Datenbank zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Cyprinus carpio</i>	Mortalität	96h	LC50	= 3450	kA	S	90	I	S	BRC <sup>12</sup> 2012 zitiert in OPP 2018 Ref. 33635
Fische	<i>Danio rerio</i>	Entwicklungsmortalität	5d	AC50	= 6700	nom	R	>90	kA	R3C4	Padilla et al. 2012
Fische	<i>Ictalurus punctatus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 530	kA	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 875	kA	kA	kA	D	4	UBA-Datenbank zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 720	kA	kA	>99	J	4	FAO 2002
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 8700	kA	kA	kA	D	4	Worthing & Hance 1991 zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 2150	kA	S	90	I	4	ARC <sup>13</sup> 1971 zitiert in OPP 2018 Ref. 18008
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 1470	kA	T	99.9	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 1200	kA	S	99	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 480	kA	S	95	F	S	FWS <sup>10</sup> 1986 zitiert in OPP 2018 Ref. 1241
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 1750	kA	S	98.7	F	S	ARC <sup>13</sup> 1976 zitiert in OPP 2018 Ref. 7527

<sup>12</sup> BRC: Biosafety Research Center, Food, Drugs & Pesticides, Shizuoka, Japan

<sup>13</sup> ARC: Agricultural Research Center, USDA, Beltsville, MD.

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)		Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	=	630	nom-m	R	100	F	1	Wetton & Mullee 1999 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.407
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	=	1050	kA	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	=	900	kA	kA	kA	F	2	Perkow & Ploss 1996 zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	=	1880	kA	S	98.7	F	C	ARC <sup>13</sup> 1977 zitiert in OPP 2018 Ref. 1236
<b>Fische</b>	<b><i>Lepomis macrochirus</i></b>	<b>Mortalität</b>	<b>96h</b>	<b>LC50</b>	<b>=</b>	<b>1029</b>						<b>Geom. Mittelwert</b>
Fische	<i>Micropterus salmoides</i>	Mortalität	96h	LC50	=	1250	kA	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Oncorhynchus clarkii</i>	Mortalität	96h	LC50	=	4050	kA	S	98	F	S	DUP <sup>14</sup> 1978 zitiert in OPP 2018 Ref. 5893
Fische	<i>Oncorhynchus clarkii</i>	Mortalität	96h	LC50	=	6800	kA	S	95	F	C	FWS <sup>10</sup> 1980 zitiert in OPP 2018 Ref. 1240
Fische	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	Mortalität	96h	LC50	=	3300	kA	S	99	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96h	LC50	=	3400	kA	S	90	I	4	Perkow & Ploss 1996 zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96h	LC50	=	2400	kA	S	90	G,I	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96h	LC50	=	2600	kA	S	90	I	S	EPA <sup>15</sup> 1972 zitiert in OPP 2018 Ref. 24339

<sup>14</sup> DUP: Dupont E.I. Corporation, Delaware

<sup>15</sup> EPA: Environmental Protection Agency Labs, Beltsville, MD or Gulfbreeze, FL

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96h	LC50	= 3450	kA	S	94.5	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96h	LC50	= 860	kA	S	95	F	S	FWS <sup>10</sup> 1986 zitiert in OPP 2018 Ref. 1237
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96h	LC50	= 2490	mm	S	98.6	F	1	Boeri et al. 2000 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.407
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96h	LC50	= 1600	kA	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in UBA 2000
<b>Fische</b>	<b><i>Oncorhynchus mykiss</i></b>	<b>Mortalität</b>	<b>96h</b>	<b>LC50</b>	<b>= 1996</b>						<b>Geom. Mittelwert</b>
Fische	<i>Oreochromis niloticus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 430	kA	R	97	kA	R4C1	Meng et al. 2013
Fische	<i>Oryzias latipes</i>	Mortalität	48h	LC50	= 1500	nom	T	>95	kA	R2C1	Zhang et al. 2012
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalität	96h	LC50	= 2110	kA	kA	kA	D	4	Geiger et al. 1988 zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalität	96h	LC50	= 2800	kA	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Pseudorasbora parva</i>	Mortalität	96h	LC50	= 425	nom	S	98	kA	R3C1	Li et al. 2008
Fische	<i>Salmo clarki</i>	Mortalität	96h	LC50	= 6800	kA	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in UBA Endbericht 2000
Fische	<i>Salmo salar</i>	Mortalität	96h	LC50	= 560	kA	S	99	F	S	FWS <sup>10</sup> 1986 zitiert in OPP 2018 Ref. 1242
Fische	<i>Salmo salar</i>	Mortalität	96h	LC50	= 1120	kA	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in UBA 2000
Fische	<i>Salvelinus fontinalis</i>	Mortalität	96h	LC50	= 4450	kA	S	99	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Salvelinus fontinalis</i>	Mortalität	96h	LC50	= 1500	kA	S	95-98	C <sup>11</sup>	R2C1	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in UBA 2000

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Amphibien	<i>Duttaphrynus melanostictus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 940700	nom-m	R	98	kA	R4C1	Lau et al. 2015
Amphibien	<i>Microhyla pulchra</i>	Mortalität	96h	LC50	= 84570	nom-m	R	98	kA	R4C1	Lau et al. 2015
Amphibien	<i>Polypedates megacephalus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 380000	nom-m	R	98	kA	R4C1	Lau et al. 2015
<b>akute Effektdaten - marin</b>											
<b>Bakterien</b>	<b><i>Aliivibrio fischeri (Vibrio fischeri)</i></b>	<b>Biolumineszenz</b>	<b>30min</b>	<b>EC50</b>	<b>= 250</b>	<b>kA</b>	<b>S</b>	<b>98</b>	<b>kA</b>	<b>R2C1</b>	<b>Fernández-Alba et al. 2002</b>
Weichtiere	<i>Crassostrea virginica</i>	Immobilisierung	96h	EC50	= 550	kA	T	82.1	D,G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Weichtiere	<i>Crassostrea virginica</i>	Immobilisierung	96h	EC50	= 1000	kA	S	95.8	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
<b>Weichtiere</b>	<b><i>Crassostrea virginica</i></b>	<b>Schalenwachstum</b>	<b>96h</b>	<b>EC50</b>	<b>&gt; 140000</b>	<b>nom-m</b>	<b>kA</b>	<b>98.35</b>	<b>F</b>	<b>C</b>	<b>Ward 1991 zitiert in US_EPA RED 1998</b>
Krebstiere	<i>Americamysis bahia</i>	Mortalität	96h	LC50	= 75	kA	T	82.1	D,G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
<b>Krebstiere</b>	<b><i>Americamysis bahia (Mysidopsis bahia)</i></b>	<b>Mortalität</b>	<b>96h</b>	<b>LC50</b>	<b>= 230</b>	<b>nom-m</b>	<b>S</b>	<b>98.35</b>	<b>F</b>	<b>C</b>	<b>Ward &amp; Boeri 1989 zitiert in EPA_RED 1998 und OPP 2018</b>
Krebstiere	<i>Neopanope texana</i>	Mortalität	96h	LC50	= 410	nom-m	S	90	I	4	Sleight 1973 zitiert in EPA_RED 1998 und OPP 2018
Krebstiere	<i>Palaemonetes sp.</i>	Mortalität	96h	LC50	= 59.6	kA	S	95	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Krebstiere	<i>Palaemonetes vulgaris</i>	Mortalität	96h	LC50	= 49	nom-m	S	90	I	4	Sleight 1973 zitiert in EPA_RED 1998
Krebstiere	<i>Penaeus duorarum</i>	kA	96h	LC50	= 19	nom-m	kA	90	I	4	Sleight 1973 zitiert in EPA_RED 1998

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Krebstiere	<i>Uca pugilator</i>	Mortalität	96h	LC50	= 2540	kA	S	95	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 490	kA	T	82.1	D,G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 530	kA	S	95.8	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 1160	nom-m	kA	98.35	F	C	Boeri & Wald 1989 zitiert in EPA_RED 1998
subchronische und chronische Effektdaten - limnisch											
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i> ( <i>Scenedesmus subspicatus</i> )	mehrere Endpunkte (Zelldichte, Wachstumsrate)	72h	NOEC	≥ <u>100000</u>	nom-m	S	100	F	1	Mead & Mullee 1999 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.407
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> )	mehrere Endpunkte (Zelldichte, Wachstumsrate)	72h	NOEC	≥ <u>100000</u>	nom-m	S	100	F	1	Mead & Mullee 1999 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.407
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Selenastrum capricornutum</i> )	mehrere Endpunkte (Zellanzahl, Wachstumsrate)	120h	NOEC	= 6250	kA	kA	99	J	4	FAO 2002
Wasserpflanze	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> )	Populations- abundanz	96h	NOEC	= 1600	kA	S	94.5	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Schlüpfen	21d	NOEC	= 9	kA	R	97.3	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Schlüpfen	21d	NOEC	= 9	kA	R	97.3	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	mehrere Endpunkte (Populations- wachstumsrate und Reproduktion)	21d	NOEC	= 9.5	nom	S	kA	H	4	Pereira et al. 2009b zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Populationswachstumsrate	21d	NOEC	= 15.6	nom	S	kA	H	4	Pereira et al. 2009b zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktionsrate	21d	NOEC	= 6.9	nom	S	kA	H	4	Pereira et al. 2009b zitiert in Pesticide Ecotoxicity Database (US EPA)
<b>Krebstiere</b>	<b><i>Daphnia magna</i></b>	<b>Anzahl der Nachkommen</b>	<b>21d</b>	<b>NOEC</b>	= <b>1.6</b>	<b>nom-m</b>	<b>R</b>	<b>99</b>	<b>F,K</b>	<b>1</b>	<b>Brittelli 1982 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.420 f.</b>
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	1. Tag der Reproduktion	21d	NOEC	= 0.4	nom-m <sup>16</sup>	R	99	F,K	1	Brittelli 1982 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.420 f.
Krebstiere	<i>Gammarus fossarum</i>	mehrere Endpunkte (Mortalität, Häutung, Vitellogenese)	21d	NOEC	> 80	nom	R	ag	kA	R2C1	Geffard et al. 2010
<b>Krebstiere</b>	<b><i>Gammarus fossarum</i></b>	<b>Reproduktionsrate (Anzahl der Oozyten pro Weibchen)</b>	<b>21d</b>	<b>NOEC</b>	= <b>20</b>	<b>nom</b>	<b>R</b>	<b>ag</b>	<b>kA</b>	<b>R2C1</b>	<b>Geffard et al. 2010</b>
Fische	<i>Oreochromis niloticus</i>	Enzymatische Aktivität <sup>17</sup>	30d	NOEC	= 0.2	nom-m	R	97	kA	R2C3	Meng et al. 2013 2014a und b
Fische	<i>Oreochromis niloticus</i>	Enzymatischer Gehalt <sup>17</sup>	30d	NOEC	= 2	nom-m	R	97	kA	R2C3	Meng et al. 2015
Fische	<i>Oreochromis niloticus</i>	Enzymatische Aktivität <sup>17</sup>	30d	NOEC	= 0.2	nom-m	R	97	kA	R2C3	Meng et al. 2015
Fische	<i>Oreochromis niloticus</i>	Hormon Aktivität	30d	NOEC	= 2	nom-m	R	97	kA	R2C3	Meng et al. 2017
Fische	<i>Oreochromis niloticus</i>	Hormon Aktivität	30d	NOEC	= 2	nom-m	R	97	kA	R2C3	Meng et al. 2016

<sup>16</sup> Mittlere gemessene Konzentrationen waren zwischen 100 und 175%

<sup>17</sup> Die Aktivität der Enzyme Katalase, Superoxid-Dismutase, Glutathion-S-Transferase, Glutathion-Peroxidase und Glutathion-Reduktase wurde untersucht

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Fische	<i>Oreochromis niloticus</i>	Mortalität	30d	NOEC	> 200	nom-m	R	97	kA	R2C1	Meng et al. 2013, 2014a und b
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Juvenil Wachstum (Nassgewicht, Länge)	35d	NOEC	= 73	mm	T	98.4	F	1	Rhodes 1991 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.417 ff.
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Wachstum F1 (Länge)	193d	NOEC	= 76	mm	T	98.35	F	1	Strawn et al. 1993 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.419 f.
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Schlüpfen F0	193d	NOEC	= 76	mm	T	98.35	B	3	Strawn et al. 1993 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.419 f.
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalität F0	193d	NOEC	= 142	mm	T	98.35	F	1	Strawn et al. 1993 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.419 f.
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Larven Mortalität	28d	NOEC	= <u>57</u>	kA	T	>99	F	C	Driscoll & Muska 1982 zitiert in US_EPA RED 1998
subchronische und chronische Effektdaten - marin											
Krebstiere	<i>Americamysis bahia</i>	Schlüpfen	28d	NOEC	= 29	kA	T	98.6	G	4	Pesticide Ecotoxicity Database zitiert in US_EPA
Fische	<i>Cyprinodon variegatus</i>	kA	kA	NOEC	= 260	kA	T	98.6	F	4	FAO 2002
Formulierung											
akute Effektdaten											
Weichtiere	<i>Biomphalaria alexandrina</i>	Mobilisierung	96h	EC50	= 1100	kA	S	90 (Lannate)	A	C3	Aboul-Ela & Khalil 1987 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413
Weichtiere	<i>Bulinus truncatus</i>	Mobilisierung	96h	EC50	= 870	kA	S	90 (Lannate)	A	C3	Aboul-Ela & Khalil 1987 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Krebstiere	<i>Cyclops strennus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 190	kA	S	90 (Lannate)	A	C3	Aboul-Ela & Khalil 1987 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413
Krebstiere	<i>Daphnia longispina</i>	Mortalität	96h	LC50	= 220	kA	S	90 (Lannate)	A	C3	Aboul-Ela & Khalil 1987 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i> (<24 Stunde)	Immobilisierung	48h	EC50	= 19.3	nom-m	S	21.5 (Methomyl 20 SL)	A	C3	Ward 2001 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.408
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i> (12 Tage)	Immobilisierung	48h	EC50	= 36.2	nom-m	S	21.5 (Methomyl 20 SL)	A	C3	Ward 2001 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.408
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i> (27 Tage)	Immobilisierung	96h	EC50	= 84	nom-m	S	21.5 (Methomyl 20 SL)	A	C3	Hoke 2002b zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.409 f.
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i> (28 Tage)	Immobilisierung	48h	EC50	> 123	mm	S	21.5 (Methomyl 20 SL)	A	C3	Hoke 2002a zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.408
Krebstiere	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	Mortalität	48h	LC50	= 1050	kA	S	24 (Fl. Konz.)	A	C3	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413 f.
Krebstiere	<i>Gammarus pulex</i>	Mortalität	96h	LC50	= 760	kA	S	90 (Lannate)	A	C3	Aboul-Ela & Khalil 1987 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413
Krebstiere	<i>Pteronarcella badia</i>	Mortalität	96h	LC50	= 60	nom	S	24 (kA)	A	C3	Johnson & Finley 1980 auch zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413 f.
Insekten	<i>Chironomus</i> sp.	Mortalität	96h	LC50	= 32	nom	S	24 (kA)	A	C3	Johnson & Finley 1980 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413 f.
Insekten	<i>Skwala</i> sp.	Mortalität	96h	LC50	= 29	nom	S	24 (kA)	A	C3	Johnson & Finley 1980 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.413 f.

Gruppe	Organismus	Endpunkt	Dauer	Parameter	Wert (µg/L)	Chem. Analytik	Exp	Reinheit	Notiz	Validität	Literaturquelle
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96h	LC50	= 1100	nom-m	S	21.5 (Methomyl 20 SL)	A	C3	Baer 1991 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.408
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96h	LC50	= 3900	nom-m	S	21.5 (Methomyl 20 SL)	A	C3	Baer 1991 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.408

#### subchronische und chronische Effektdaten

Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	21d	NOEC	= 2500	nom	T	21.5 (Methomyl 20 SL)	A	C3	Baer 1991 zitiert in DAR 2004 Vol.3 B9 S.415 ff.
--------	----------------------------	------------	-----	------	--------	-----	---	-----------------------	---	----	--------------------------------------------------

#### Legende

##### Angaben zur chemischen Analytik

mm: Basierend auf der mittleren gemessenen Konzentration.

nom: Basierend auf der nominalen Konzentration (ohne begleitende chemische Analytik).

nom-m: Basierend auf der nominalen Konzentration aber Wiederfindung wurde gemessen. Wiederfindung lag zwischen 80-120 %, dann können die nominalen Effektwerte verwendet werden. Wenn die gemessene Konzentration <80% der nominalen Konzentration beträgt, wird der Effektwerte invalidiert, oder, wenn möglich, neu berechnet (e.g. «Time-Weighted Average»).

##### Angaben zum Expositionsregime

S: statische Exposition

R: semi-statische Exposition

T: Durchfluss (flow-through) Exposition

##### Reinheit

ag: Analysereinheit

tg: Technischereinheit

Fl. Konz.: Flüssig konzentriert

##### Notizen

A: Test mit Formulierung; Daten werden nicht direkt zur EQS-Herleitung verwendet.

B: Der Endpunkt zeigte keinen Dose-Wirkungs Effekt.

C: Losungsmittelkonzentration über 100 µL/L aber unter 500 µL/L. Die Wirkung der Losungsmittel in der Kontrolle wurde nicht berichtet. Aus diesem Grund wurde die Studie als 'Zuverlässig mit Einschränkung' bewertet.

D: Es ist unklar, ob die Studie mit Formulierung oder Wirkstoff durchgeführt wurde.

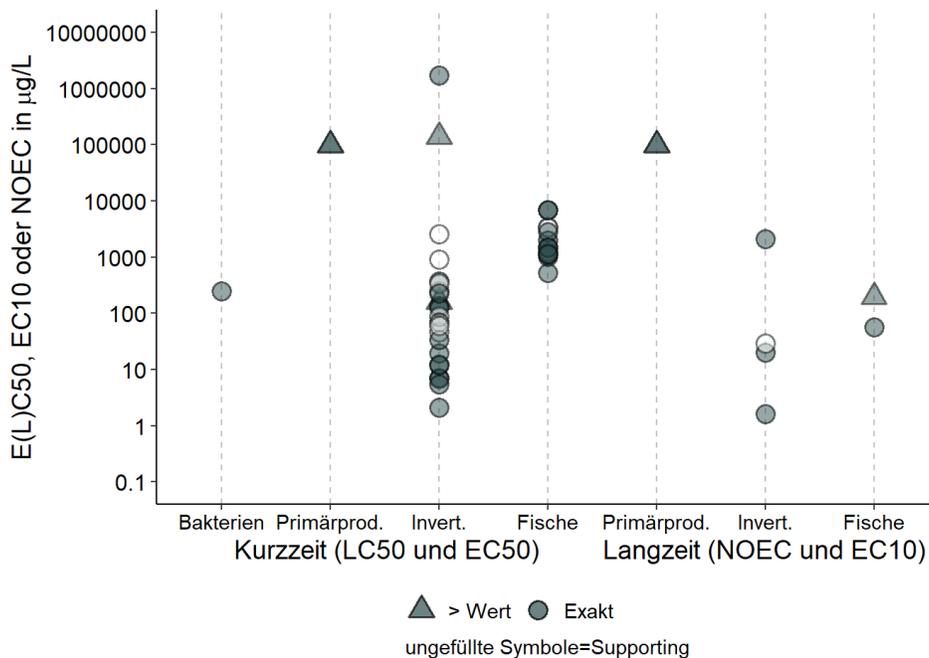
E: Testdauer unbekannt.

F: Die Validität wurde als face-value übernommen.

G: Die Daten wurden in der "Pesticide Ecotoxicity Database" in ECOTOX Knowledgebase (US EPA. Es handelt sich dabei generell um Studien, welche in Zulassungsverfahren verwendet wurden. Studien aus diesem Datensatz wurden in die OPP 2018 überführt. Allerdings wird die OPP-Datenbank laufend revidiert und Studien re-evaluieren. Aus diesem Grund finden sich nicht alle Studien mit der Ref. 344 in der OPP-Datenbank. Für solche Studie, die nur noch in der ECOTOX Knowledgebase unter der Ref. 344 enthalten sind, aber nicht in der OPP-Datenbank, liegt keine (aktuelle) Validitätsbewertung vor und sie wurden daher als 'nicht bewertbar' (Klimisch 4) eingetragen.

- H Literaturquelle nicht verfügbar. Aus diesem Grund wurde die Studie als 'nicht bewertbar' bewertet.
- I Reinheit 90%: Es ist unklar ob die Studie mit Wirkstoffe oder Formulierung ausgeführt wurde, da eine Formulierung (Lannate) mit 90% Reinheit existiert.
- J Es gibt nicht genügend Information, die Validität der aufgeführten Studien zu überprüfen. Aus diesem Grund wurde die Studie als 'nicht bewertbar' bewertet.
- K Nach DAR (2004) wurden zwei Endpunkte von der Studie von Brittelli (1982) berichtet: Anzahl der Nachkommen und 1. Tag der Reproduktion. Nach RMS wurde der Endpunkt 1. Tag der Reproduktion als 'nicht biologisch relevant' beschrieben. Ebenfalls wurde nach dem OECD (211) der Endpunkt 'Anzahl der lebenden Nachkommen, die pro lebendem Elterntier produziert werden' als 'ökologischer relevanter Endpunkt' beschrieben. Aus diesen Grunde wurde der Endpunkt Anzahl der Nachkommen bevorzugt.
- L Obwohl pre-Tests mit hohe Lösungsmittelkonzentration durchgeführt wurden, wurde die Endkonzentration des Lösungsmittels im Biotest nicht berichtet.
- M Um die Organismen von der Wasseroberfläche fernzuhalten, wurden 2 mg of Cetylalkohol [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>2</sub>OH] in 2L-Becherglass appliziert. Die applizierte Konzentration lag unter 100 mg/L und kein Effekt auf das Überleben der Organismen wurde gefunden
- N Die ursprüngliche Studie wurde nicht mehr gefunden. Aus diesem Grund wurde die Validität aus OPP 2018 übernommen.

## 5. Graphische Darstellung der Toxizitätsdaten



**Abb.1:** Grafische Darstellung aller validen Kurzzeit- und Langzeit-Effekt-daten für limnische und marine Primärproduzenten, Invertebraten und Fische aus Tabelle 3 für Methomyl. Mangels exakter Effektdaten für einige Spezies werden auch «grösser als» Werte von zuverlässigen Studien gezeigt. Die Standardabweichung der logarithmierten E(L)C50-Werte wurde nicht berechnet, da für einige Spezies nur nicht exakte Werte vorliegen.

Aus der Abbildung 1 ist zu entnehmen, dass die empfindlichsten Organismen aus Kurzzeit- und Langzeittest aus der Gruppe der Invertebraten (Arthropoda) stammen. Wie in Kapitel 3 angemerkt, ist zu erwarten, dass Insekten und Wasserflöhe in den aquatischen Biotests besonders empfindlich auf den spezifischen Wirkmechanismus von Methomyl reagieren.

Die in Tabelle 3 gesammelten Daten aus Test mit Formulierungen wurden in Abb. 1 nicht dargestellt. Die Ergebnisse aus diesen Tests stehen im Einklang mit den Ergebnissen für die Aktivsubstanz und werden im Folgenden nicht weiter behandelt.

### 5.1 Vergleich der Empfindlichkeit mariner und limnischer Organismen

Für marine Organismen liegen zwei exakte und verlässliche Testergebnisse für *Americamysis bahia* und *Allivibrio fischeri* vor. Daher ist eine statistische Analyse der Unterschiede in der Empfindlichkeit von marinen und limnischen Organismen nicht möglich. Die Werte für marine Organismen geben aber keine Hinweise auf einen Unterschied in der Empfindlichkeit zwischen Süss- und Salzwasserorganismen. Für die

EQS-Herleitung gemäss TGD for EQS (EC 2011) wird daher nicht zwischen marinen und limnischen Organismen unterschieden.

## **6. Herleitung der EQS**

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

## 7. Chronische Toxizität

### 7.1. AA-EQS Herleitung für Methomyl mit AF-Methode

Tab.4: Übersicht der kritischen chronischen Toxizitätswerten von Methomyl auf Wasserorganismen.

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in µg/L	Literatur
<b>Basisdatensatz</b>				
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i> <i>Raphidocelis subcapitata</i>	NOEC	≥100000	Mead & Mullee 1999 zitiert in DAR 200 Vol. 3 B9 S. 407
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	1.6	Brittelli 1982 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B9 S. 420f. und US_EPA RED 1998
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC	57	Driscoll & Muska 1982 zitiert in US_EPA RED 1998

Es liegen exakte NOEC-Werte für die Organismengruppen der Algen, Krebstiere und Fische vor. Aufgrund des Wirkmechanismus ist zu erwarten, dass Invertebraten (Gliederfüßer) die empfindlichste taxonomische Gruppe darstellen. Leider liegt keine akute Insekten-Studie vor. In Kapitel 8 wird jedoch die unterschiedliche chronische Toxizität der Invertebraten diskutiert und die Insekten scheinen nicht die empfindlichsten Invertebraten zu sein. Das tiefste chronische valide Effektdatum ist einen NOEC von 0.4 µg/L mit dem Endpunkt Tag der Reproduktion für einen Biotest mit *D. magna* (Brittelli 1982 zitiert in DAR 2004). Nach RMS wurde jedoch der Endpunkt Anzahl der Nachkommen von der gleichen Studie mit einem NOEC von 1.6 µg/L als 'biologisch relevanter' beschrieben und daher auch für die EQS Herleitung bevorzugt. Nach einer wissenschaftlichen Publikation von Mano et al. (2010) wurde die unterschiedliche Empfindlichkeit der Krebstiere für Kurzzeit Biotests untersucht. Der akute Effektwert für *Daphnia galeata* lag im Vergleich zum empfindlichsten Krebstier in der Studie (*Ceriodaphnia reticulata*) 6-fach höher. Auch im Vergleich zu anderen Studien mit *Daphnia magna*, die in dem vorliegenden Dossier ausgeführt wurden (siehe Tabelle 3), war *C. reticulata* zwischen 4 und 15-fach empfindlicher. Es gibt dennoch genügend Beweise dafür, dass *Daphnia sp.* nicht das empfindlichste Krebstier in aquatischen Ökosystemen ist. Aus diesem Grund wird ein Sicherheitsfaktor von 50 vorgeschlagen und auf den NOEC von 1.6 µg/L für *D. magna* (Brittelli 1982) angewendet, wodurch sich folgendes Langzeit-Qualitätskriterium ergibt:

$$\text{AA-EQS} = 1.6 \mu\text{g/L} / 50 = \mathbf{0.032 \mu\text{g/L}}$$

### 7.2. AA-EQS mit SSD-Methode

Aufgrund des spezifischen Wirkmechanismus wäre eine SSD für Invertebraten (Krebstiere und Insekten) am relevantesten. Die Ableitung eines AA-EQS mittels SSD ist aufgrund mangelnder chronischer Daten nicht möglich.

### 7.3. AA-EQS aus Mikro-/Mesokosmosstudien

Im DAR ist lediglich eine Mikrokosmosstudie aufgeführt, die mit der Formulierung «Lannate» durchgeführt wurde (DAR 2004 S.422). Der RMS weist in der Beschreibung auf eine Vielzahl von Schwächen hin und schlägt daher vor die Studie nicht zu berücksichtigen. Es wurden keine Ergebnisse aus der Studie aufgeführt.

Aus der öffentlichen Literatur liegt ein Multispezies-Test vor in dem Methomyl untersucht wurde (Mano & Tanaka (2016)). In der Studie wurden Effekte auf drei Krebstiere (*Ceriodaphnia reticulata*, *Daphnia galeata* und *Moina macrocopa*) und einen Fish (*Oryzias latipes*) über 4 Wochen untersucht. Es wurde lediglich eine nominale Wasserkonzentration von 8 µg/L Methomyl, die mittels einer einzelnen Dosis appliziert wurde, getestet. Insgesamt wurden 14 Laboraquarien (100 L) getestet, mit jeweils 7 Tanks als Kontrolle. Die Reinheit von Methomyl wurde in der Studie nicht beschrieben. Nur zwei von den drei Krebstieren wurden in dem gleichen Aquarium getestet, d.h. in jedem Aquarium wurden entweder *C. reticulata* und *D. galeata* oder *C. reticulata* und *M. macrocopa* untersucht. Nach einer 3-wöchigen Akklimatisierung wurden Fische in die Aquarien hinzugegeben und eine Woche später wurde Methomyl appliziert. Die Endpunkte des Tests waren: Biomasse (Nassgewicht) für die Fische und Biomasse und Dichte für die Krebstiere. Die Fische reagierten auf die Insektizidbehandlung nur in den Tanks mit *C. reticulata* und *D. galeata*. In diesen Tanks wurde eine Abnahme der Biomasse von beiden Krebstierspezies im Vergleich zu den Kontrollen beobachtet. Methomyl scheint daher keine direkte Wirkung auf Fische gehabt zu haben, sondern indirekt über Nahrungsmangel, da Methomyl direkt auf die Krebstiere wirkte. Die stärkste Abnahme der Populationsdichte wurde für *C. reticulata* beobachtet, welche, wegen direkter Mortalität oder durch erhöhte Prädation, auf null sank. Da die Studie kein simuliertes Ökosystem (Teich oder Bach) ist und nur eine Konzentration in der Studie getestet wurde (8 µg/L), wird der Test für die AA-EQS Herleitung nicht berücksichtigt. Da die Expositionskonzentration aber durchaus im Bereich des kritischen NOECs von 1.6 µg/L liegen könnte, scheint auch die Verwendung des höheren AF von 50 als gerechtfertigt.

### 7.4. AA-EQS Schlussfolgerung

Wie im TGD for EQS (EC 2011) vorgesehen, sollen nach Möglichkeit alle Methoden zur EQS-Herleitung angewendet werden. In diesem Fall ist lediglich die Bestimmung eines AA-EQS<sub>AF</sub> möglich. Dieser steht aber nicht im Widerspruch zu Ergebnissen aus Mesokosmosstudien. Demnach wird eine AA-EQS von 0.032 µg/L vorgeschlagen.

## 8. Akute Toxizität

### 8.1. MAC-EQS Herleitung für Methomyl mit AF-Methode

Tab. 5: Übersicht der kritischen akuten Toxizitätswerte von Methomyl auf Wasserorganismen.

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in µg/L	Literatur
<b>Basisdatensatz</b>				
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	EC50	>100000	Mead & Mullee 1999 zitiert in DAR 2004 Vol. 3 B9 S. 407
	<i>Raphidocelis subcapitata</i>			
Krebstiere	<i>Ceriodaphnia reticulata</i>	EC50	2.11	Mano et al. 2010
Fische	<i>Ictalurus punctatus</i>	LC50	530	Johnson & Finley 1980
<b>Weitere</b>				
Bakterien	<i>Aliivibrio fischeri</i>	EC50	250	Fernández-Alba et al. 2002
Nematoden	<i>Caenorhabditis elegans</i>	LC50	1731000	Ristau et al. 2015
Insekten	<i>Skwala</i> sp.	LC50	34	Johnson & Finley 1980
Weichtiere	<i>Crassostrea virginaca</i>	EC50	>140000	Ward 1991 zitiert in US_EPA RED 1998

Methomyl wird gemäss dem global harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (UN, 2015) als sehr giftig für aquatische Lebewesen eingestuft (Tabelle 6).

Tab. 6: Risikoklassierung der akuten aquatischen Toxizität anhand der niedrigsten EC50-Werte (UN 2015).

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

Es liegen EC50-Werte für die Organismengruppen der Algen, Krebstiere, Fische, Bakterien, Nematoden, Insekten und Weichtiere vor. Das niedrigste akute Effektdatum ist ein EC50 von 2.11 µg/L für den Wabenwasserfloh *C. reticulata*.

Um ein akutes Qualitätskriterium (MAC-EQS) herzuleiten, kann die AF-Methode auf Datenbasis akuter Toxizitätsdaten verwendet werden. Allerdings müssen mindestens 3 valide EC50-Kurzzeittestergebnisse von Vertretern der 3 trophischen Ebenen (Fische, Krebstiere, Algen) vorhanden sein um einen Assessmentfaktor von 100 mit dem EC50 der sensitivsten Studie verwenden zu können. Für Substanzen mit einem spezifischen Wirkmechanismus kann der AF weiter reduziert werden, wenn ein Vertreter einer der vermutlich sensitivsten Gruppen im Effektdatensatz vorhanden ist. Aufgrund des Wirkungsmechanismus wurde erwartet, dass aquatische Gliederfüsser die empfindlichsten Organismengruppen darstellen. Sowohl im akuten, wie auch im chronischen Datensatz zählen die

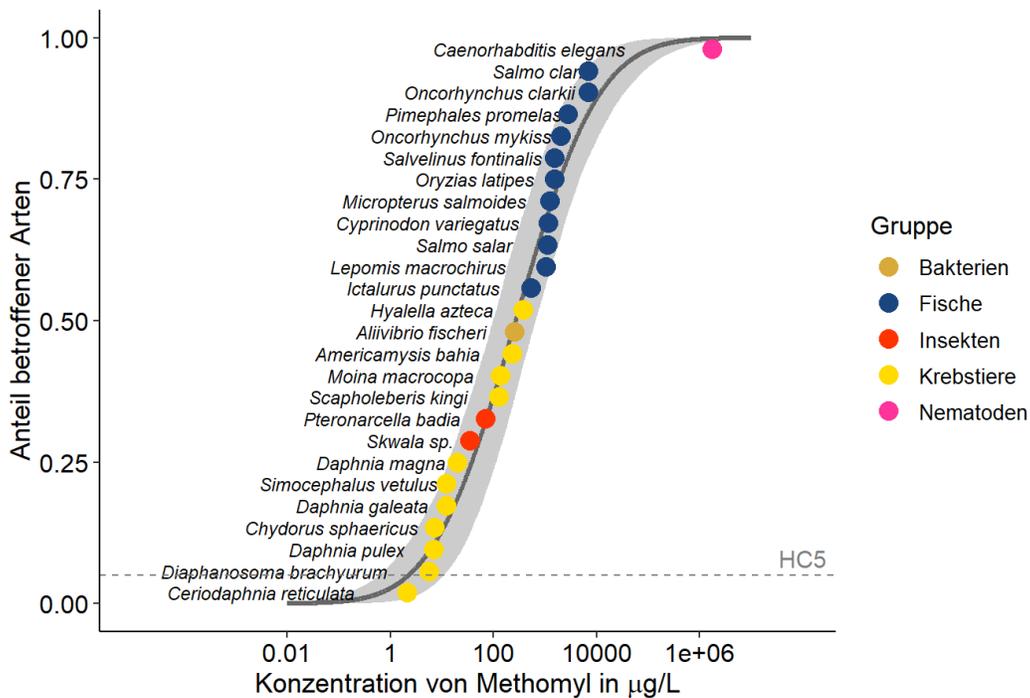
Krebstiere zu den sensitivsten Organismen. Die Sensitivität der verschiedenen Krebstiere ist in Kapitel 8.2 diskutiert. In Tabelle 3 liegen einige Studie für Insekten vor. Jedoch wurden nur zwei Studie mit *Skwala* sp. und *Pteronarcella badia* (Steinfliegen) als verlässlich bewertet. Die Empfindlichkeit der Steinfliege liegt etwas unterhalb derer von *C. reticulata*, aber in einem ähnlichen Bereich wie jene anderer Krebstiere. Es ist daher nicht zu vermuten, dass Insekten generell sensitiver sein könnten als Krebstiere. Andere Invertebraten und Bakterien scheinen ebenfalls nicht empfindlicher als Krebstiere zu sein. Es scheint daher angemessen den Standard-AF auf 10 zu reduzieren und auf das tiefste valide und relevante akute Effektdatum, ein EC50 von 2.11 µg/L für das Krebstier *C. reticulata*, anzuwenden. Daraus ergibt sich folgendes Kurzzeit-Qualitätskriterium:

$$\text{MAC-EQS}_{\text{AF}} = 2.11 \mu\text{g/L} / 10 \approx \mathbf{0.21 \mu\text{g/L}}$$

## 8.2. MAC-EQS mit SSD-Methode

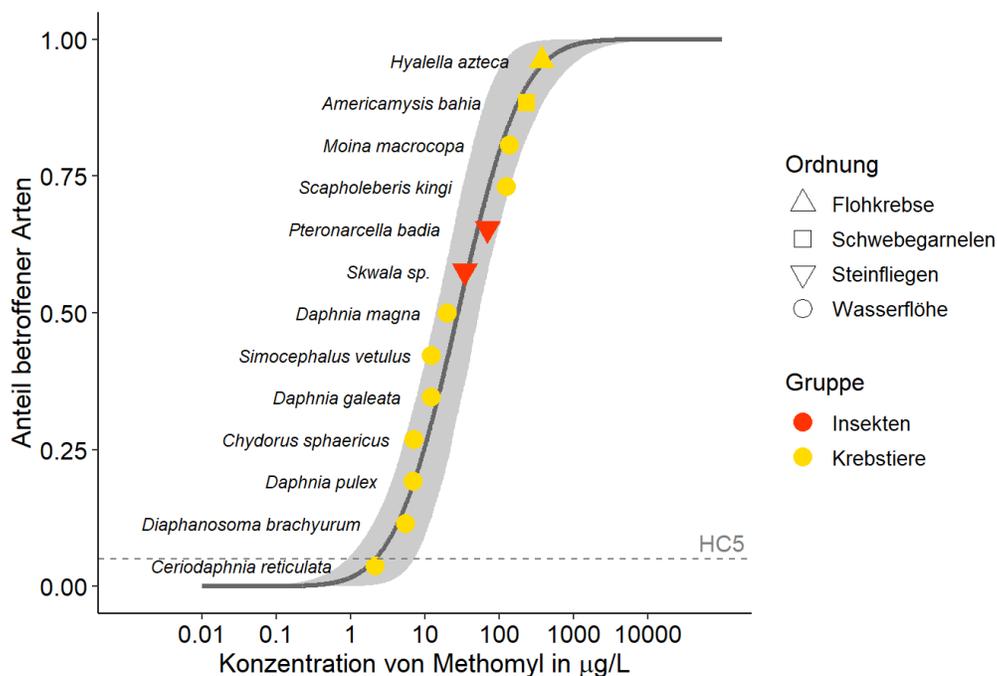
Die Voraussetzungen für die Erstellung einer SSD für alle Taxa sind nicht gänzlich gegeben, da Effektdaten zu höheren Pflanzen fehlen (TGD for EQS 2011 S. 41). Im vorhandenen Datensatz liegen jedoch Effektdaten für Algen vor, welche zeigen, dass Primärproduzenten im Vergleich zu den Invertebraten deutlich weniger empfindlich sind. Andere Organismengruppe, wie Fische, Bakterien und Nematoden erscheinen auch nicht als sensitiver als Krebstiere und Insekten. Daher wurde eine SSD erstellt, da mit 26 Datenpunkten eine gute Datenlage gegeben ist. Details zur statistischen Auswertung dieser SSD befinden sich im Annex (Tabelle A1-A3 und Abb. A1). Pro Spezies wurde jeweils der niedrigste verlässliche und belastbare EC50/LC50 Werte verwendet (siehe Tab. A3 im Annex). Lagen zu einer Spezies mehrere gleichermassen verlässliche Werte für den gleichen Endpunkt vor, so wurde der geometrische Mittelwert berechnet und in der SSD verwendet (dies war für *Daphnia magna* der Fall).

Die Anforderungen an die Normalverteilung der Daten sind erfüllt (Tabelle A.1 im Appendix). In Abbildung 3 ist die SSD grafisch dargestellt. Der resultierende HC5 ist 2.21 µg/L



**Abb. 2:** Speziessensitivitätsverteilung (SSD) der akuten EC50 oder LC50 Werte für alle Arten aus relevanten und validen Studien (R Core Team 2018). Anzahl Datenpunkte (n) = 26; Tests auf Normalverteilung gemäss ETX 2.2 (van Vlaardingen et al. 2005) wurden erfüllt.

Gemäss TGD for EQS sollte eine SSD für die empfindlichsten taxonomischen Gruppen gemacht werden. Da der Wirkmechanismus von Methomyl bekannt ist, kann eine SSD mit der empfindlichsten taxonomischen Gruppe der Invertebraten (Krebstiere und Insekten) erstellt werden. Obwohl kein Bruch in der Verteilung zu sehen ist, der eine Abweichung von der erwarteten Verteilung zeigen würde, scheinen die Krebstiere und Insekten deutlich empfindlicher auf Methomyl als die andere taxonomische Gruppe. Die Anforderungen für eine SSD für die Invertebraten (Krebstiere und Insekten) sind gegeben, da mit 13 Datenpunkte eine gute Datenlage gegeben ist (TGD for EQS 2011, S. 41) (Abb. 3).



**Abb. 3:** Speziessensitivitätsverteilung (SSD) der akuten EC50 oder LC50 Werte für Krebstiere und Insekten aus relevanten und validen Studien (R Core Team 2018). Anzahl Datenpunkte (n) = 13; Tests auf Normalverteilung gemäss ETX 2.2 (van Vlaardingen et al. 2005) wurden erfüllt.

Die resultierende SSD ist normalverteilt (Tab. A4, Abb. A2 im Annex). Die sieben empfindlicheren Arten gehören zu den Krebstieren. Andere Krebstiere sind aber deutlich weniger empfindlich, so dass die Empfindlichkeiten mit den Insekten überlappen. Innerhalb der Krebstiere zeigen sich aber die Wasserflöhe, als besonders empfindlich. Der Standard-Testorganismus *D. magna* stellt hierbei allerdings nicht den empfindlichsten Vertreter der Wasserflöhe dar, und *C. reticulata* zeigt sich 9-fach sensitiver.

Der HC5 entspricht 2.14 µg/L (sehr ähnlich als die SSD für alle Taxa) mit einem unteren Konfidenzlevel (LL) von 0.90 µg/L (Tab. A5 im Annex). Das niedrige Verhältnis zum HC5/LLHC5 von 2.36 spricht für eine hohe Sicherheit bei der Bestimmung des HC5. Mit 13 Datenpunkten liegen ausreichend, aber nicht mehr als die im TGD bevorzugten 10-15 Datenpunkte vor. Es gibt auch keine weiteren Hinweise, wie z.B. ein niedriges Verhältnis akut/chronisch, welche die Reduzierung des Assessmentfaktors rechtfertigen würde. Daher wird hier ein AF von 10 vorgeschlagen (TGD for EQS S. 51) und es ergibt sich folgender MAC-EQS<sub>SSD</sub>-Vorschlag:

$$\text{MAC-EQS}_{\text{SSD}} = 2.14 \mu\text{g/L} / 10 \approx \mathbf{0.21 \mu\text{g/L}}$$

### 8.3. MAC-EQS aus Mikro-/Mesokosmosstudien

Es liegen keine Mikro- oder Mesokosmosstudien vor, von denen sich ein MAC-EQS ableiten liesse.

#### 8.4. MAC-EQS Schlussfolgerung

Wie im TGD for EQS (EC 2011) vorgesehen, sollen nach Möglichkeit alle Methoden zur EQS-Herleitung angewendet werden. Schlussendlich sollte bevorzugt ein mittels SSD-Ansatz oder von Micro- und Mesokosmen abgeleiteter EQS vorgeschlagen werden, da diese Methoden eine höhere Robustheit bezüglich Effekten in Ökosystemen aufweisen. Im vorliegenden Dossier ergeben die MAC-EQS mittels der SSD- und AF-Methode das gleiche Ergebnis. Daher wird ein MAC-EQS von 0.21 µg/L vorgeschlagen.

#### 9. Bewertung des Bioakkumulationspotentials und der sekundären Intoxikation

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

In Tabelle 1 wird ein  $\log K_{ow}$  von 0.09 angegeben. Daher wurde eine Bioakkumulationsstudie für Fische als «nicht erforderlich» in DAR (2004 Vol. 3 B9 S.422) beschrieben. Aufgrund des  $\log K_{ow} < 3$  wird die Herleitung eines EQS für sekundäre Intoxikation für Methomyl hier als nicht notwendig erachtet. Eine Anreicherung von Methomyl über die Nahrungskette ist unwahrscheinlich und somit ist auch das Risiko einer sekundären Intoxikation von Lebewesen höherer trophischer Ebenen gering.

#### 10. Schutz der aquatischen Organismen

Der Effektdatensatz für Methomyl umfasst alle 3 trophischen Ebenen bei den Kurzzeit- und den Langzeittoxizitäten. Ein **AA-EQS von 0.032 µg/L** und ein **MAC-EQS von 0.21 µg/L** wurden mittels der AF-Methode bzw. AF und SSD-Methoden hergeleitet. Die vorgeschlagenen MAC- und AA-EQS sollten einen ausreichenden Schutz für aquatische Organismen unterschiedlicher trophischer Ebenen bieten. Das Risiko einer sekundären Intoxikation wird als gering erachtet.

## 11. Appendix

**Tabelle A1:** «Goodness of fit» für die SSD der akuten Effektdaten (LC50/EC50) aller taxonomischen Gruppen – berechnet mittels ETX2.2 (van Vlaardingen et al. 2005).

### Anderson-Darling test for normality

Sign. level	Critical	Normal?		
0.1	0.631	Accepted		
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic:	0.478354
0.025	0.873	Accepted	n:	26
0.01	1.035	Accepted		

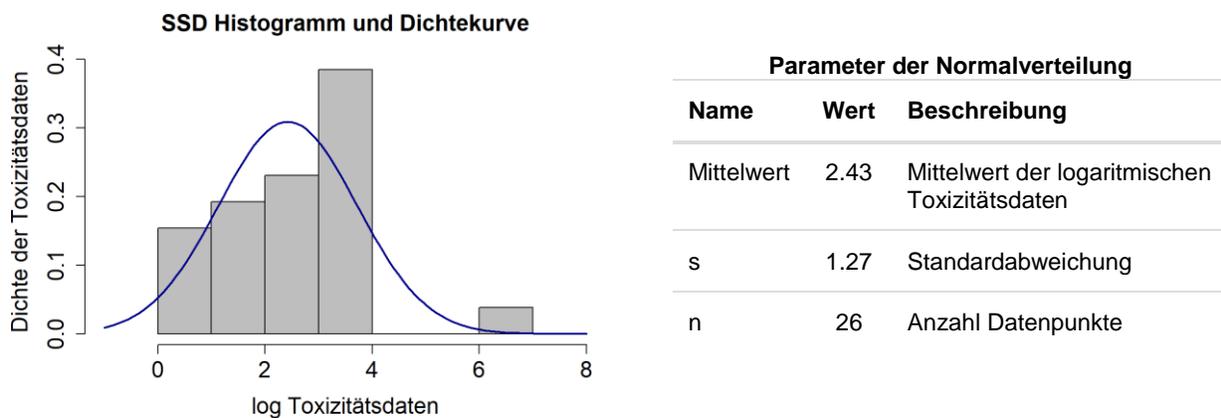
### Kolmogorov-Smirnov test for normality

Sign. level	Critical	Normal?		
0.1	0.819	Accepted		
0.05	0.895	Accepted	KS Statistic:	0.522781
0.025	0.995	Accepted	n:	26
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:	0.05435
0.025	0.148	Accepted	n:	26
0.01	0.179	Accepted		

**Abbildung A1:** Histogramm für die SSD der akuten Effektdaten (LC50/EC50) für alle taxonomischen Gruppen - berechnet mittels R (R Core Team 2018).



**Tabelle A2:** HC5 und HC50 von der SSD der akuten Effektdaten (LC50/EC50) für alle taxonomischen Gruppen - berechnet mittels R (R Core Team 2018). Verteilung: log-normal.

Ergebnisse			
Name	Wert (µg/L)	90% Konfidenzintervall	HCx/LLHCx
HC5	2.21	0.61-10.75	3.64
HC50	267	96.63-652.38	2.76

\*HCx/LLHCx: Streuung zwischen HCx (HC5 oder HC50) und seine untere Konfidenzgrenze

**Tabelle A3:** Daten, aus denen die SSD der akuten EC50/LC50-Werte für alle taxonomische Gruppen und Ordnung besteht – in der Reihenfolge steigender EC50-Werte.

EC50 µg/L	Art	Taxonomische Gruppe
2.11	<i>Ceriodaphnia reticulata</i>	Krebstiere
5.49	<i>Diaphanosoma brachyurum</i>	Krebstiere
6.79	<i>Daphnia pulex</i>	Krebstiere
7.1	<i>Chydorus sphaericus</i>	Krebstiere
11.99	<i>Daphnia galeata</i>	Krebstiere
12.15	<i>Simocephalus vetulus</i>	Krebstiere
19.6	<i>Daphnia magna</i>	Krebstiere
34	<i>Skwala sp.</i>	Insekten
69	<i>Pteronarcella badia</i>	Insekten
124.17	<i>Scapholeberis kingi</i>	Krebstiere
135.67	<i>Moina macrocopa</i>	Krebstiere
230	<i>Americamysis bahia</i>	Krebstiere
250	<i>Aliivibrio fischeri</i>	Bakterien
370	<i>Hyalella azteca</i>	Krebstiere
530	<i>Ictalurus punctatus</i>	Fische
1029	<i>Lepomis macrochirus</i>	Fische
1120	<i>Salmo salar</i>	Fische
1160	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Fische
1250	<i>Micropterus salmoides</i>	Fische
1500	<i>Oryzias latipes</i>	Fische

EC50 µg/L	Art	Taxonomische Gruppe
1500	<i>Salvelinus fontinalis</i>	Fische
1996	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Fische
2800	<i>Pimephales promelas</i>	Fische
6800	<i>Oncorhynchus clarkii</i>	Fische
6800	<i>Salmo clarki</i>	Fische
1731000	<i>Caenorhabditis elegans</i>	Nematoden

**Tabelle A4:** «Goodness of fit» für die SSD der akuten Effektdaten (LC50/EC50) der Invertebraten (Krebstiere und Insekten) – berechnet mittels ETX2.2 (van Vlaardingen et al. 2005).

#### Anderson-Darling test for normality

Sign. level	Critical	Normal?		
0.1	0.631	Accepted		
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic:	0.31952
0.025	0.873	Accepted	n:	13
0.01	1.035	Accepted		

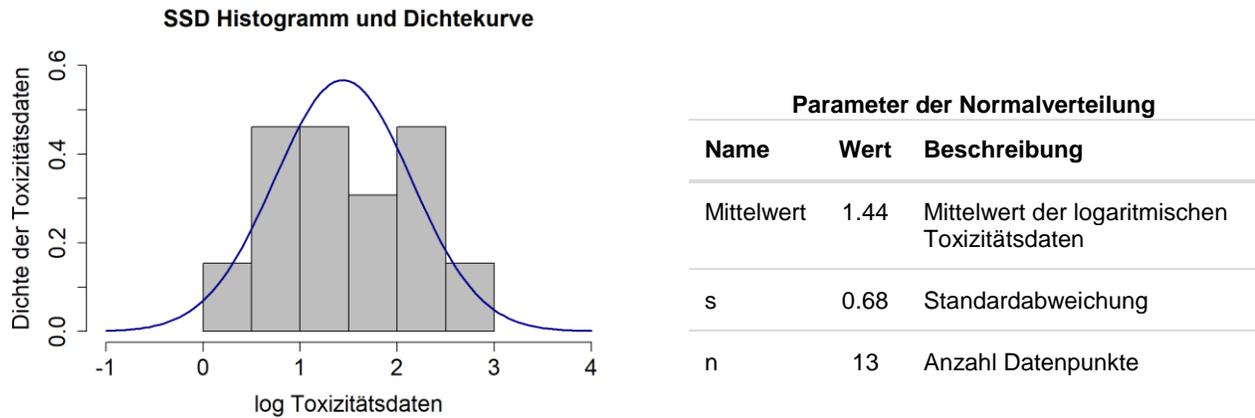
#### Kolmogorov-Smirnov test for normality

Sign. level	Critical	Normal?		
0.1	0.819	Accepted		
0.05	0.895	Accepted	KS Statistic:	0.595259
0.025	0.995	Accepted	n:	13
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:	0.045321
0.025	0.148	Accepted	n:	13
0.01	0.179	Accepted		

**Abbildung A2:** Histogramm für die SSD der akuten Effektdaten (LC50/EC50) für die Invertebraten (Krebstiere und Insekten) - berechnet mittels R (R Core Team 2018).



**Tabelle A5:** HC5 und HC50 von der SSD der akuten Effektdaten (LC50/EC50) für für die Invertebraten (Krebstiere und Insekten) - berechnet mittels R (R Core Team 2018). Verteilung: log-normal.

Ergebnisse			
Name	Wert (µg/L)	90% Konfidenzintervall	HCx/LLHCx
HC5	2.14	0.90-7.10	2.36
HC50	27.6	13.92-53.27	1.98

\*HCx/LLHCx: Streuung zwischen HCx (HC5 oder HC50) und seine untere Konfidenzgrenze

**Tabelle A6:** Daten, aus denen die SSD der akuten EC50/LC50-Werte für die taxonomischen Gruppen der Krebstiere und Insekten besteht – in der Reihenfolge steigender EC50-Werte.

EC50 µg/L	Art	Taxonomische Gruppe	Ordnung
2.11	<i>Ceriodaphnia reticulata</i>	Krebstiere	Wasserflöhe
5.49	<i>Diaphanosoma brachyurum</i>	Krebstiere	Wasserflöhe
6.79	<i>Daphnia pulex</i>	Krebstiere	Wasserflöhe
7.1	<i>Chydorus sphaericus</i>	Krebstiere	Wasserflöhe
11.99	<i>Daphnia galeata</i>	Krebstiere	Wasserflöhe
12.15	<i>Simocephalus vetulus</i>	Krebstiere	Wasserflöhe
19.6	<i>Daphnia magna</i>	Krebstiere	Wasserflöhe
34	<i>Skwala sp.</i>	Insekten	Steinfliegen
69	<i>Pteronarcella badia</i>	Insekten	Steinfliegen
124.17	<i>Scapholeberis kingi</i>	Krebstiere	Wasserflöhe

<b>EC50 µg/L</b>	<b>Art</b>	<b>Taxonomische Gruppe</b>	<b>Ordnung</b>
135.67	<i>Moina macrocopa</i>	Krebstiere	Wasserflöhe
230	<i>Americamysis bahia</i>	Krebstiere	Schwebegarnelen
370	<i>Hyalella azteca</i>	Krebstiere	Flohkrebse

## 12. Literatur

### Wissenschaftliche Literatur und Berichte

- Bakoulia, P., Karadima, C., Rouvalis, A. and Iliopoulou-Georgudaki, J. (2008) Acute toxicity evaluation of an insecticide used in potato cultures with the use of bioassays. *Fresenius Environmental Bulletin* 17, 1002-1006.
- EC (2004) Draft Assessment Report (DAR) - public version - Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State United Kingdom for the existing active substance Methomyl.
- EC (2011) Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27, Europäische Kommission (EC).
- FAO (2002) FAO specifications and evaluations for plant protection products - Methomyl.
- Fernández-Alba, A.R., Hernando, D., Agüera, A., Cáceres, J. and Malato, S. (2002) Toxicity assays: A way for evaluating AOPs efficiency. *Water Research* 36, 4255-4262.
- Geffard, O., Xuereb, B., Chaumot, A., Geffard, A., Biagianti, S., Noël, C., Abbaci, K., Garric, J., Charmantier, G. and Charmantier-Daures, M. (2010) Ovarian cycle and embryonic development in *Gammarus fossarum*: Application for reproductive toxicity assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 2249-2259.
- Hartwell, S.I. (2011) Chesapeake Bay watershed pesticide use declines but toxicity increases. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1223-1231.
- Johnson, W.W. and Finley, M.T. (1980) Handbook of acute toxicity of chemicals to fish and aquatic invertebrates. United States Department of the Interior Fish and Wildlife service.
- Kamel, N.H., Bahgat, I.M. and El Kady, G.A. (2013) Digestive Enzyme as Benchmark for Insecticide Resistance Development in *Culex pipiens* Larvae to Chemical and Bacteriologic Insecticides. *J. Egypt. Soc. Parasitol.* 43(1), 245-258.
- Klimisch, H.J., Andreae, M. and Tillmann, U. (1997) A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 25, 1-5.
- Kuhr, R. and Dorough, H. (1976) Carbamate insecticides: chemistry, biochemistry and toxicology: CRC Press, Boca Raton.
- Lau, E.T.C., Karraker, N.E. and Leung, K.M.Y. (2015) Temperature-dependent acute toxicity of methomyl pesticide on larvae of 3 Asian amphibian species. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34, 2322-2327.
- Li, H., Jiang, H., Gao, X., Wang, X., Qu, W., Lin, R. and Chen, J. (2008) Acute toxicity of the pesticide methomyl on the topmouth gudgeon (*Pseudorasbora parva*): Mortality and effects on four biomarkers. *Fish Physiology and Biochemistry* 34, 209-216.
- Mano, H., Sakamoto, M. and Tanaka, Y. (2010) A comparative study of insecticide toxicity among seven cladoceran species. *Ecotoxicology* 19, 1620-1625.

- Mano, H. and Tanaka, Y. (2016) Mechanisms of compensatory dynamics in zooplankton and maintenance of food chain efficiency under toxicant stress. *Ecotoxicology* 25, 399-411.
- Meng, S.-L., Qiu, L.-P., Hu, G.-D., Fan, L.-M., Song, C., Zheng, Y., Wu, W., Qu, J.-H., Li, D.-D., Chen, J.-Z. and Xu, P. (2017) Effect of methomyl on sex steroid hormone and vitellogenin levels in serum of male tilapia (*Oreochromis niloticus*) and recovery pattern. *Environmental Toxicology* 32, 1869-1877.
- Meng, S.L., Chen, J.Z., Hu, G.D., Song, C., Fan, L.M., Qiu, L.P. and Xu, P. (2013) Effects of chronic exposure of methomyl on the antioxidant system in kidney of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) and recovery pattern. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 101, 1-6.
- Meng, S.L., Chen, J.Z., Hu, G.D., Song, C., Fan, L.M., Qiu, L.P. and Xu, P. (2014a) Effects of chronic exposure of methomyl on the antioxidant system in liver of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 101, 1-6.
- Meng, S.L., Chen, J.Z., Xu, P., Qu, J.H., Fan, L.M., Song, C. and Qiu, L.P. (2014b) Hepatic antioxidant enzymes SOD and CAT of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) in response to pesticide methomyl and recovery pattern. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 92, 388-392.
- Meng, S.L., Qu, J.H., Fan, L.M., Qiu, L.P., Chen, J.Z. and Xu, P. (2015) Responses of glutathione-related antioxidant defense system in serum of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to sublethal concentration of methomyl and recovery pattern. *Environmental Toxicology* 30, 483-489.
- Meng, S.L., Qiu, L.P., Hu, G.D., Fan, L.M., Song, C., Zheng, Y., Wu, W., Qu, J.H., Li, D.D., Chen, J.Z. and Xu, P. (2016) Responses and recovery pattern of sex steroid hormones in testis of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to sublethal concentration of methomyl. *Ecotoxicology* 25, 1805-1811.
- Moermond, C.T.A., Kase, R., Korkaric, M. and Ågerstrand, M. (2016) CRED: Criteria for reporting and evaluating ecotoxicity data. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35(5), 1297-1309.
- Nanita, S.C. (2015) Ammonium salting out extraction with analyte preconcentration for sub-part per billion quantitative analysis in surface, ground and drinking water by flow injection tandem mass spectrometry. 7.
- Padilla, S., Corum, D., Padnos, B., Hunter, D.L., Beam, A., Houck, K.A., Sipes, N., Kleinstreuer, N., Knudsen, T., Dix, D.J. and Reif, D.M. (2012) Zebrafish developmental screening of the ToxCast™ Phase I chemical library. *Reproductive Toxicology* 33, 174-187.
- Pereira, J.L., Antunes, S.C., Castro, B.B., Marques, C.R., Gonçalves, A.M.M., Gonçalves, F. and Pereira, R. (2009a) Toxicity evaluation of three pesticides on non-target aquatic and soil organisms: Commercial formulation versus active ingredient. *Ecotoxicology* 18, 455-463.
- Pereira, J.L., Mendes, C.D. and Goncalves, F. (2009b) Acute and Chronic Effects of a Mixture of Formulated Pesticides and Its Corresponding Active Ingredients in *Daphnia magna*. *Fresenius Environ. Bull.* 18(7b), 1281-1288.
- Pereira, J.L., Hill, C.J., Sibly, R.M., Bolshakov, V.N., Gonçalves, F., Heckmann, L.H. and Callaghan, A. (2010) Gene transcription in *Daphnia magna*: Effects of acute exposure to a carbamate insecticide and an acetanilide herbicide. *Aquatic Toxicology* 97, 268-276.

- Poletika, N.N., Teply, M., Dominguez, L.G., Cramer, S.P., Schocken, M.J., Habig, C., Kern, M., Ochoa-Acuña, H. and Mitche, G.C. (2012) A spatially and temporally explicit risk assessment for salmon from a prey base exposed to agricultural insecticides. *Integrated Environmental Assessment and Management* 8, 285-300.
- Ren, Q., Zhao, R., Wang, C., Li, S., Zhang, T., Ren, Z., Yang, M., Pan, H., Xu, S., Zhu, J. and Wang, X. (2017) The Role of AChE in Swimming Behavior of *Daphnia magna*: Correlation Analysis of Both Parameters Affected by Deltamethrin and Methomyl Exposure. *Journal of Toxicology* 2017.
- Ristau, K., Akgül, Y., Bartel, A.S., Fremming, J., Müller, M.T., Reiher, L., Stapela, F., Splett, J.P. and Spann, N. (2015) Toxicity in relation to mode of action for the nematode *Caenorhabditis elegans*: Acute-to-chronic ratios and quantitative structure-activity relationships. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34, 2347-2353.
- RIVM (1997) Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for pesticides. Authors: T. Crommentuijn, D.F. Kalf, M.D. Polder, R. Posthumus and E.J. van de Plassche.
- UBA (2000) Ableitung von Zielvorgaben für prioritäre Stoffe zum Schutz von Oberflächengewässern. Endbericht zum F+E-Vorhaben.
- UN (2015) Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS).
- US\_EPA (2004) Overview of the ecological risk assessment process in the Office of Pesticide Programs, US Environmental Protection Agency endangered and threatened species effects determinations; Jones, R., Leahy, J., Mahoney, M., Murray, L., Odenkrichen, E., & Petrie,.
- US\_EPA (2012) Estimation Programs Interface Suite TM for Microsoft R Windows, v. 4.1. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. USA.
- van Vlaardingen, P.L.A., Traas, T.P., Wintersen, A.M. and Aldenberg, T. (2005) ETX 2.0. A program to calculate hazardous concentrations and fraction affected, based on normally distributed toxicity Data.
- Vergucht, S., Claeys, S., Harcz, P., Pineros, J., Delouvroy, O., Seurbaut, W. and Pussemier, L. (2006) Belgian pesticide risk and use indicators methodology.
- Xuereb, B., Lefèvre, E., Garric, J. and Geffard, O. (2009) Acetylcholinesterase activity in *Gammarus fossarum* (Crustacea Amphipoda): Linking AChE inhibition and behavioural alteration. *Aquatic Toxicology* 94, 114-122.
- Yokoyama, A., Ohtsu, K., Iwafune, T., Nagai, T., Ishihara, S., Kobara, Y., Horio, T. and Endo, S. (2009) A useful new insecticide bioassay using first-instar larvae of a net-spinning caddisfly, *Cheumatopsyche brevilineata* (Trichoptera: Hydropsychidae). *Journal of Pesticide Science* 34, 13-20.
- Zhang, G., Chen, L., Chen, J., Ren, Z., Wang, Z. and Chon, T.S. (2012) Evidence for the Stepwise Behavioral Response Model (SBRM): The effects of Carbamate Pesticides on medaka (*Oryzias latipes*) in an online monitoring system. *Chemosphere* 87, 734-741.

### **Webseite und Datenbank**

Chemistry Dashboard (US-EPA) <https://comptox.epa.gov/dashboard>.

Schweizer Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis des Bundesamtes für Landwirtschaft (BLW)  
<https://www.psm.admin.ch/de/wirkstoffe>.

Ecotox Knowledgebase - US EPA <https://cfpub.epa.gov/ecotox/>.

Datenbank (Office of Pesticide Programs) (US EPA) <http://www.ipmcenters.org/Ecotox/index.cfm> (2018).

Pesticide Management Education Program. Extension Toxicology Network (Exttoxnet).  
<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/exttoxnet/haloxifop-methylparathion/methomyl-ext.html#32>  
(2018).

## **Statistik**

Delignette-Muller, M.L. and Dutang, C. (2015) fitdistrplus: An R Package for Fitting Distributions. Journal of Statistical Software, 64(4), 1-34.

Team, R.C. (2018) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Wickham, H. (2007) Reshaping Data with the reshape Package. Journal of Statistical Software, 21(12), 1-20.

Wickham, H. (2016) ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis. Springer-Verlag New York.

Wickham, H., François, R., Henry, L. and Müller, K. (2018) dplyr: A Grammar of Data Manipulation. R package version 0.7.6.

Xie, Y. (2018) knitr: A General-Purpose Package for Dynamic Report Generation in R. R package version 1.20. Hao Zhu (2018). kableExtra: Construct Complex Table with 'kable' and Pipe Syntax. R package version 0.9.0.

Zhu, H. (2018) kableExtra: Construct Complex Table with 'kable' and Pipe Syntax. R package version 0.9.0.