

2016

oekotoxzentrum
centre ecotox



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

EQS - Vorschlag des Oekotoxzentrums für: *Thiamethoxam*

Ersterstellung	10.06.2013 (Stand der Literaturrecherche: 30.11.2012)
1. Aktualisierung	03.08.2016 (Stand der Datensuche)
	13.01.2017 (Einarbeitung des Gutachtens)

1. Qualitätskriterien-Vorschläge

CQK (AA-EQS): 0.042 µg/L (vor Aktualisierung 1 µg/L)

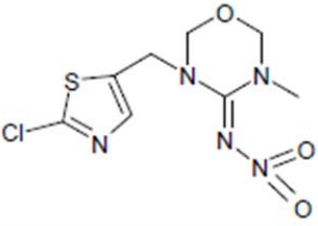
AQK (MAC-EQS): 1.4 µg/L (unverändert)

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

2. Physikochemische Parameter

In Tabelle 1 werden Identität sowie chemische und physikalische Parameter für Thiamethoxam angegeben. Wo bekannt, wird mit (exp) spezifiziert, dass es sich um experimentell erhobene Daten handelt, während es sich bei mit (est) gekennzeichneten Daten um abgeschätzte Werte handelt. Wenn keine dieser beiden Angaben hinter den Werten steht, fand sich in der zitierten Literatur keine Angabe.

Tabelle 1 Geforderte Angaben zu Thiamethoxam nach dem TGD for EQS (EC 2011). Zusätzliche Angaben in kursiv. **exp** = experimentell erhobene Werte, **est** = geschätzte Werte.

Eigenschaften	Name/Wert	Referenz
IUPAC Name	3-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-ylidene(nitro)amine	Tomlin 2009
Chemische Gruppe	Neonikotinoid	Tomlin 2009
Strukturformel		EC 2009
Summenformel	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	Tomlin 2009
CAS-Nummer	153719-23-4	Tomlin 2009
EINECS-Nummer	428-650-4	Tomlin 2009
SMILES-code	Clc1ncc(s1)CN2/C(=N\[N+][O-])=O)N(C)COC2	EPI 2011
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	291.7	Tomlin 2009
Schmelzpunkt (°C)	139.1 (exp)	Das 1995, zitiert in FDA (undatiert)
Siedepunkt (°C)	Thermische Zersetzung beginnt vor Erreichung des Siedepunktes bei 147°C (exp)	EC 2006
Dampfdruck (Pa)	6.6 · 10 ⁻⁹ (25°C, extrapoliert) (exp)	Geoffroy 1995, zitiert in FDA (undatiert)
	2.7 · 10 ⁻⁹ (20°C)	PMRA 2007
Henry-Konstante (Pa·m ³ ·mol ⁻¹)	4.7 · 10 ⁻¹⁰	EC 2006
	1.9 · 10 ⁻¹⁰	PMRA 2007

	6.96 · 10 ⁻¹⁰	EPI 2011
Wasserlöslichkeit (g·L ⁻¹)	4.1 (25°C, pH 7.3) (exp)	Stulz 1995a, zitiert in FDA (undatiert)
Dissoziationskonstante (pK _a)	Keine Dissoziation zwischen pH 2 bis 12 (exp) -0.78 (est)	Stulz 1995c, zitiert in FDA (undatiert) SPARC 2012
<i>n</i> -Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient (log K _{ow})	-0.13 (25°C) (exp)	Stulz 1995b, zitiert in FDA (undatiert)
Verteilungskoeffizient zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden/Sediment und Wasser (log K _{oc})	1.57 - 2.09 (exp) 2.43 und 1.37 (beide est; mit MCI Methode, bzw. K _{ow} Methode) 1.51 - 2.37	Peters 2000 EPI 2011 Tomlin 2009
Verteilungskoeffizient zwischen suspendierter Materie und Wasser (K _{susp-water})	1.73 (est)	EC 2009, S. 47
<i>Biodegradation</i>	Nicht leicht biologisch Abbaubar	EC 2006
<i>Hydrolysestabilität (Halbwertszeit in Tagen)</i>	25°C, pH 7: > 30 (96% verblieben nach 30 Tagen) 25°C, pH 9: 8.8 40°C, pH 7: > 30 (87% verblieben nach 30 Tagen) (alle exp) 25°C, pH 7: > 30 (98% verblieben nach 30 Tagen) 25°C, pH 9: 4.2 25°C, pH 5: > 30 (100% verblieben nach 30 Tagen) 40°C, pH 7: 70 40°C, pH 9: 1.1 (alle exp) 640 (pH 7), 8.4 (pH 9) (beide exp) 28°C, pH 7: 29.2 28°C, pH 9.2: 2.1 (beide exp) 25°C, pH 7: > 90 25°C, pH 8: 42.78 25°C, pH 9: 4.55 (alle exp)	Lowery 1997, zitiert in FDA (undatiert) Clark 1998, zitiert in FDA (undatiert) EC 2006 Karmakar <i>et al.</i> 2009 Liqing <i>et al.</i> 2006
<i>Photostabilität (Halbwertszeit in Tagen)</i>	25°C, pH 5; künstliches Sonnenlicht (Xenonlampe); 12h-Tag/Nacht-Zyklus: 3.1 (exp) 25°C, pH 5; künstliches Sonnenlicht (Xenonlampe); 12h-Tag/Nacht-Zyklus: 2.3 (exp) MilliQ-Wasser, pH 7.7, Sonnenlicht: 0.78 (exp) 25°C, pH 5; künstliches Sonnenlicht (Xenonlampe); 12h-Tag/Nacht-Zyklus: ca. 6 (exp)	Schwartz 1998, zitiert in FDA (undatiert) Sparrow 1997, zitiert in FDA (undatiert) Peña <i>et al.</i> 2011 Schwartz <i>et al.</i> 2000

3. Allgemeines

Anwendung:

Thiamethoxam wird zur Vorbeugung und Bekämpfung von Insektenbefall beim Anbau von verschiedenen Nutzpflanzen angewendet.^a Weiter kann Thiamethoxam als Holzschutzmittel, Schutzmittel für faserige und polymerisierte Materialien (Leder, Gummi, Papier, Textilien) sowie generell als Biozid gegen Arthropoden verwendet werden (EC 1998).

Wirkungsweise:

Thiamethoxam ist ein systemisches Insektizid, das auf das zentrale Nervensystem wirkt, indem es die nikotinischen Acetylcholinrezeptoren der Synapsen blockiert. Es wird schnell von Pflanzen aufgenommen, im Xylem transportiert und entfaltet seine systemische Aktivität bei Kontakt und im Magen von Insekten (Tomlin 2006).

Chemische Analytik:

Tabelle 2 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von Thiamethoxam in Oberflächengewässern.

Nachweisgrenze (µg/L)	Bestimmungsgrenze (µg/L)	Methode	Referenz
0.00063	-	SPE-APPI-MS	Yamamoto <i>et al.</i> 2012
0.003	0.01	SPE-HPLC-MS/MS	Jansson und Kreuger 2010
0.01	0.03	SPE-ESI-LC-MS	Seccia <i>et al.</i> 2005
0.5	2	SPE-HPLC-DAD	Ying und Kookana 2004
15; 39	50; 130	HPLC-TLS; HPLC-DAD	Guzsvány <i>et al.</i> 2007

Stabilität und

Abbauprodukte:

Thiamethoxam ist nicht leicht biologisch Abbaubar (EC 2006). Durch Hydrolyse wird Thiamethoxam bei pH 7 relativ langsam abgebaut mit Halbwertszeiten von mindestens 30 Tagen. Bei höherem pH sinkt die Halbwertszeit stark (2.1 - 8.8 Tage bei pH um 9) (Clark 1998, zitiert in FDA (undatiert); EC 2006; Karmakar *et al.* 2009; Liqing *et al.* 2006; Lowery 1997, zitiert in FDA (undatiert)).

Gegenüber Photolyse ist Thiamethoxam deutlich weniger stabil mit einer Halbwertszeit von 0.78 Tagen (pH 7.7) sowie 2.3 und 3.1 Tagen bei pH 5 (Peña *et al.* 2011; Schwartz 1998, zitiert in FDA (undatiert); Schwartz *et al.* 2000; Sparrow 1997, zitiert in FDA (undatiert)). Bei moderaten Lichtverhältnissen

^a Schweizerisches Pflanzenschutzmittelverzeichnis: <http://www.blw.admin.ch/psm/wirkstoffe/index.html?lang=de>

scheint Thiamethoxam jedoch relativ stabil. In Labortests mit Eintagsfliegen (pH= 7.4 - 8.4 und 12:12h Licht:Dunkel-Rhythmus) lag die Konzentration von Thiamethoxam nach 7 Tagen noch bei 101.8% der nominalen Ausgangskonzentration (van den Brink *et al.* 2016). Die Lichtintensität war nicht angegeben, es kann aber davon ausgegangen werden, dass schwache bis moderate Lichtverhältnisse gewählt wurden. In der Studie (Wasser-Sediment) von Cavallaro *et al.* 2016 wurde Thiamethoxam in die Wasserphase appliziert. Konzentrationen in der Wasserphase waren über 40 Tage stabil (allerdings wurden auch jeden dritten Tag 75% des Medium erneuert). Thiamethoxam scheint also nur wenig an das Sediment zu binden. In den Versuchsansätzen wurde auch zu keiner Zeit Clothianidin detektiert, was zeigt, dass Thiamethoxam auch nicht photolytisch abgebaut wurde.

Für Sediment/Wasser-Systeme findet sich in der Literatur eine Halbwertszeit zwischen 7.9 und 39.5 Tagen (ohne Licht) (Tomlin 2009).

Für statische Testsysteme mit stärkerer Beleuchtung (e.g. Pflanzen/Algentests) ist daher eine analytische Validierung der Testkonzentrationen als zwingendes Kriterium für die Validität einer Studie anzusehen. 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. Daher werden alle Werte, die auf nominalen Konzentrationen beruhen, gekennzeichnet. Bei deutlichen Unterschieden (Unterschied grösser als Faktor 10) zwischen Toxizitätswerten, die auf nominalen Konzentrationen beruhen, und analytisch validierten Werten, sollen daher die analytisch validierten bevorzugt werden.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Abbauprodukte von Thiamethoxam sowie deren Ökotoxizität. Clothianidin (CGA 322704) bildet sich durch Hydrolyse und in Thiamethoxam behandelten Pflanzen (Nauen *et al.* 2003). Es stellt das ökotoxikologisch relevanteste Transformationsprodukt dar (EC 2009, S. 32). Tabellen 9 bis 11 enthalten weitere Informationen zur Ökotoxizität von Clothianidin.

Tabelle 3 Abbauprodukte von Thiamethoxam und ihre Toxizität.

Abbauprodukt	Bemerkung	Ökotoxizität	Referenz
3-(2-chlorothiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-[1,3,5]oxadiazinan-4-one (CGA 355190)	Hauptprodukt der Hydrolyse; 2-19% nach 30 Tagen durch Photolyse	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>), <i>Daphnia magna</i> , <i>Oncorhynchus mykiss</i> EC/LC50 > 100 mg/L	EC 2006; EC2009; FDA (undatiert)
1-(2-chloro-thiazol-5-ylmethyl)-3-nitrourea (NOA 404617)	Hauptprodukt der Hydrolyse (FDA, undatiert)	Keine Angaben	FDA (undatiert); EC 2006
(2-chlorothiazol-5-yl)-methylamin (CGA 309335)	Hauptprodukt der Hydrolyse (FDA, undatiert)	Keine Angaben	FDA (undatiert); EC 2006
Clothianidin (CGA 322704)	Neonikotinoidpestizid; Nebenprodukt der Hydrolyse (FDA, undatiert)	<i>R. subcapitata</i> , <i>D. magna</i> , <i>O. mykiss</i> EC/LC50 > 100 mg/L <i>Chironomus riparius</i> NOEC (chronisch) = 0.67 µg/L	EC 2009; FDA (undatiert)
3,6-dihydro-3-methyl-2H-1,3,5-oxadiazin-4-amin (CGA 353042)	Entsteht durch Photolyse; 65.8% nach 30 Tagen	Keine Angaben	EC 2006; FDA (undatiert)

Existierende EQS:

Tabelle 4 EQS-Werte und PNEC aus anderen Ländern und der EU.

Land	AA-EQS [µg/L]	MAC-EQS [µg/L]	Referenz
EU	0.14 (PNEC)	-	EC 2009 und Carvalho <i>et al.</i> 2015
Finnland	1	1.4	Kontiakari und Mattsoff 2011
RIVM (NL)	1	-	Beek <i>et al.</i> 2008
RIVM (NL)	0.14	-	RIVM 2013

Vorgehen:

Für die EQS-Herleitung wurden Effektdaten aus wissenschaftlichen Publikationen sowie aus Zulassungs- und Evaluations-Berichten verwendet. Werte aus offiziellen EU Dokumenten (EC 2006; EC 2009) wurden gemäss TGD for EQS als „face value“ übernommen und mit Klimisch 1 bewertet, auch wenn nur wenige Informationen zu einer Studien vorlagen. Dieses Vorgehen ist konsistent mit den EQS-Herleitungen für andere Substanzen und zielt u.a. auf eine Harmonisierung zwischen Zulassung und Retrospektiver Risikobewertung. Daten aus dem kanadischen Evaluations-Report (PMRA 2007) wurden hingegen nicht *face value* übernommen, da dort kaum Informationen zu den Effektdaten angegeben

wurden, z.B. keine Angaben zur chemischen Analytik, Identität der Testsubstanz, Autoren. Es ist also unklar, ob Effektdaten aus Tests mit Formulierungen stammen, welche nicht direkt für die EQS-Herleitung verwendet werden. Bei fehlenden Autorenangaben ist es nicht möglich zu überprüfen, ob Effektdaten aus unterschiedlichen Studien stammen.

4. Effektdatensammlung

Für Thiamethoxam und Formulierungen mit Thiamethoxam sind Effektdaten zu Algen, höheren Wasserpflanzen, Rädertierchen, Krebstieren, Insekten, Mollusken und Fischen vorhanden (Tabelle 5). Da Zusatzstoffe in Formulierungen die Toxizität beeinflussen könnten, werden Ergebnisse aus Tests mit Formulierungen nicht für die EQS-Ableitung verwendet und sind daher als „nicht relevant“ (C3) kategorisiert (Daten am Ende von Tabelle 5).

Tabelle 5 Effektdatensammlung für Thiamethoxam. Eine Bewertung der Validität^b wurde nach den Klimisch-Kriterien (Klimisch *et al.*, 1997) durchgeführt, bzw. nach den CRED-Kriterien für Studien, die im Zuge der Aktualisierung herangezogen wurden (Moermond *et al.* 2016). Eine Neubewertung der vor der Aktualisierung gelisteten Studien fand nicht statt. Im Falle von Cyanobakterien und Algen wird die Wachstumsrate vor Yield (Biomasse) bevorzugt (TGD for EQS, EC 2011, S. 136 f.). Liegen aus einer Studie ein EC10 und ein NOEC vor, wird der robustere Wert vorgezogen. Literaturdaten, die in grau dargestellt werden, erfüllen nicht die Datenanforderungen nach dem TGD for EQS, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden. Falls vorhanden, werden die Lebensstadien der Testorganismen hinter dem Namen angegeben. Der derzeit anerkannte Speziesname wurde angegeben und der in der Studie verwendete Name wurde in Klammern angegeben. Weiter werden, falls vorhanden, Angaben zum Testsystem, Reinheit und Salinität gemacht. Abkürzungen: **kA** = keine Angaben; **techn.** = technische Reinheit

EFFEKTDATENSAMMLUNG											
Sammelbezeichnung	Organismus (Lebensstadium)	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert (µg/L)	Reinheit (%)	Bemerkungen	Validität	Referenz
akute Daten limnisch											
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Wachstumsrate	96	h	EC50	>	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	>81'800	techn.	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006 und EC 2009
Höhere Wasserpflanzen	<i>Lemna gibba</i>	Fronzzahl und Trockengewicht	7	d	EC50	>	90'200	> 98.6	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006 und PMRA 2007
Rädertierchen	<i>Brachionus calyciflorus</i>	kA	24	h	EC50	>	100'000	techn.	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006
Rädertierchen	<i>Brachionus calyciflorus</i>	kA	24	h	EC0	=	100'000	techn.	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	kA	48	h	EC50	>	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	>	105'800	kA	basierend auf gemessener Testkonzentration	4	PMRA 2007
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	NOEC	=	36'500	kA	basierend auf gemessener Testkonzentration	4	PMRA 2007
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	kA	48	h	LC0	=	32'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	<i>Daphnia pulex</i>	kA	24	h	EC50	>	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009

^b Nach Moermond *et al.* (2016) wird die Validität unterteilt in Verlässlichkeit (R) und Relevanz (C), wobei die zu vergebenen Klassen (R1-4 bzw. C1-4) mit denen nach Klimisch (1-4) übereinstimmen. Nicht-relevante Studien wurden nicht auf ihre Verlässlichkeit hin überprüft.

EFFEKTDATENSAMMLUNG

Sammelbezeichnung	Organismus (Lebensstadium)	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert (µg/L)	Reinheit (%)	Bemerkungen	Validität	Referenz
Krebstiere	<i>Daphnia pulex</i>	kA	24	h	LC0	=	6'300	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	Gammarus sp.	kA	48	h	EC50	=	2'800	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	<i>Gammarus sp.</i>	kA	48	h	LC0	<	1'600	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	Ostracoda	kA	48	h	EC50	=	180	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	<i>Ostracoda</i>	kA	48	h	LC0	=	63	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	<i>Thamnocephalus platyurus</i>	kA	24	h	EC50	>	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	<i>Thamnocephalus platyurus</i>	kA	24	h	LC0	=	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Krebstiere	<i>Procambarus clarkii</i> (juvenil)	Immobilisierung	96	h	EC50	=	967	99.5	semi-statisch; kA über chemische Analyse und Lösungsmittelmenge	4	Barbee und Stout 2009
Krebstiere	<i>Procambarus clarkii</i> (juvenil)	Verhalten (Aggressivität)	96	h	NOEC	<	500	99.5	semi-statisch; kA über chemische Analyse und Lösungsmittelmenge	4	Barbee und Stout 2009
Insekten	<i>Aedes aegypti</i> (Imidacloprid resistenter Stamm)	Mortalität	24	h	LC50	=	183	kA	Sehr wenige Angaben zur Exposition	R4, C4	Riaz <i>et al.</i> 2013
Insekten	<i>Aedes aegypti</i> (Imidacloprid sensitiver Stamm)	Mortalität	24	h	LC50	=	806	kA	Sehr wenige Angaben zur Exposition	R4, C4	Riaz <i>et al.</i> 2013
Insekten	Chaoborus sp.	kA	48	h	EC50	=	180	techn.	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006
Insekten	Chaoborus sp.	kA	48	h	EC50	=	5'500	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Insekten	<i>Chaoborus sp.</i>	kA	48	h	LC0	=	3'100	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Insekten	Chironomus riparius	kA	48	h	EC50	=	35	kA	Thiamethoxam in Wasser zugegeben	1	EC 2009; PMRA 2007
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	Immobilisierung oder Lethargie	48	h	NOEC	=	13	kA	Thiamethoxam in Wasser zugegeben	1	EC 2009; PMRA 2007
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	Mortalität	14	d	LC50	=	23.6	98.9	basierend auf gemessener Testkonzentration, semi-statisch. Testdauer zu lange für akuten Test.	R2, C3	Cavallaro <i>et al.</i> 2016
Insekten	Cloeon sp.	kA	48	h	EC50	=	14	techn.	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006; EC 2009
Insekten	<i>Cloeon sp.</i>	kA	48	h	LC0	=	6.3	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Mollusken	<i>Lymnaea stagnalis</i>	kA	48	h	EC50	>	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Mollusken	<i>Radix peregra</i>	kA	48	h	EC50	>	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Mollusken	<i>Radix peregra</i>	kA	48	h	LC0	=	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	LC50	>	114'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009; PMRA 2007
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität oder subletale Effekte	96	h	NOEC	=	114'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009; PMRA 2007
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	>	125'000	98.6	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006; EC 2009
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	>	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2009

EFFEKTDATENSAMMLUNG											
Sammelbezeichnung	Organismus (Lebensstadium)	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert (µg/L)	Reinheit (%)	Bemerkungen	Validität	Referenz
									value“ eingestuft		
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität oder subletale Effekte	96	h	NOEC	=	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value“ eingestuft	1	EC 2009; PMRA 2007
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC0	=	125'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value“ eingestuft	1	EC 2009
Fische	<i>Channa punctata</i>	Glutamatdehydrogenase-Aktivität	96	h	NOEC	≥	29'483	kA	kA über chemische Analytik	4	Chilke 2012
akute Daten marin											
Krebstiere	<i>Americamysis bahia</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	6'800	kA	kA über chemische Analytik	4	PMRA 2007
Krebstiere	<i>Americamysis bahia</i>	Subletale Effekte	96	h	NOEC	=	4'500	kA	kA über chemische Analytik	4	PMRA 2007
Krebstiere	<i>Americamysis bahia</i>	Mortalität oder subletale Effekte	96	h	NOEC	</=	2'000	kA	kA über chemische Analytik; unklar ob = oder <	4	PMRA 2007
Mollusken	<i>Crassostrea virginica</i>	kA	96	h	EC50	>	119'000	99.2	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value“ eingestuft	1	EC 2006; PMRA 2007
Mollusken	<i>Crassostrea virginica</i>	Schalenwachstum	96	h	NOEC	=	119'000	kA	kA über chemische Analytik	4	PMRA 2007
Fische	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortalität	96	h	LC50	>/=	111'000	kA	kA über chemische Analytik; unklar ob = oder >	4	PMRA 2007
Fische	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortalität oder subletale Effekte	96	h	NOEC	≥/=	111'000	kA	kA über chemische Analytik; unklar ob = oder ≥	4	PMRA 2007
chronische und subchronische Daten limnisch											
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Wachstumsrate	96	h	EC0	=	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value“ eingestuft	1	EC 2009
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Wachstumsrate	72	h	NOEC	=	81'800	techn.	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value“ eingestuft	1	EC 2006; EC 2009
Höhere Wasserpflanzen	<i>Lemna gibba</i>	Fronzahl und Trockengewicht	7	d	EC0	=	90'200	> 98.6	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value“ eingestuft	1	EC 2009; PMRA 2007
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	kA	21	d	NOEC	=	100'000	techn.	basierend auf gemessener Testkonzentration	1	EC 2006; EC 2009
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität oder subletale Effekte	21	d	NOEC	=	100'500	techn.	basierend auf gemessener Testkonzentration	1	PMRA 2007
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	Emergenz	30	d	NOEC	=	10	techn.	Thiamethoxam in Wasser zugegeben	1	EC 2006; EC 2009
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	Emergenz	30	d	NOEC	=	5	kA	kA über chemische Analytik	4	PMRA 2007
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	kA	30	d	EC50	=	11	kA	kA über chemische Analytik	4	PMRA 2007
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	kA	30	d	EC50	=	99	kA	kA über chemische Analytik	4	PMRA 2007
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	Emergenz	40	d	NOEC	=	2.11	98.9	basierend auf gemessener Testkonzentration, semi-statisch.	R2, C1	Cavallaro <i>et al.</i> 2016
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Letale und subletale Effekte	88	d	NOEC	=	20'000	99.2	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value“ eingestuft	1	EC 2006; PMRA 2007
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	kA	28	d	NOEC	=	100'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value“ eingestuft	1	EC 2009; PMRA 2007
chronische und subchronische Daten marin											
Keine											

EFFEKTDATENSAMMLUNG											
Sammelbezeichnung	Organismus (Lebensstadium)	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert (µg/L)	Reinheit (%)	Bemerkungen	Validität	Referenz
Tests mit Formulierungen (in µg a.i./L)											
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Wachstum	72	h	EC50	=	25'300	techn.	WG25%; kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006; EC 2009
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Wachstum	72	h	EC50	>	70'600	techn.	WS70%; kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006; EC 2009
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	kA	48	h	EC50	=	27'300	kA	WG70%; Effektwert korrigiert auf den Gehalt an aktiver Substanz; kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	kA	48	h	EC50	>	25'000	kA	WG25%; Effektwert korrigiert auf den Gehalt an aktiver Substanz; kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006
Krebstiere	<i>Gammarus kischineffensis</i>	Mortalität	96	h	EC50	=	3751	kA	Formulierung Actara® 240SC (commercial grade) wurde eingesetzt. Keine begleitende chem. Analytik. Semi-statischer Versuchsansatz.	R3, C3	Uğurlu et al. 2015
Krebstiere	<i>Gammarus kischineffensis</i>	Histopathologische Veränderungen der Kiemen	14	d	NOEC	<	4	kA	Formulierung Actara® 240SC (commercial grade) wurde eingesetzt. Keine begleitende chem. Analytik. Semi-statischer Versuchsansatz.	R3, C3	Uğurlu et al. 2015
Insekten	<i>Cloeon dipterum</i>	Immobilität/Mortalität	96	h	EC50	=	20	kA	Wasserlösliche Granules mit 25% Thiamethoxam (w/w) wurde eingesetzt. Begleitende chem. Analytik bestätigte nominale Konzentrationen. Statischer Versuchsansatz	R2, C3	Van den Brink et al. 2016
Insekten	<i>Cloeon dipterum</i>	Immobilität/Mortalität	28	d	EC50	=	0.68	kA	Wasserlösliche Granules mit 25% Thiamethoxam (w/w) wurde eingesetzt. Begleitende chem. Analytik bestätigte nominale Konzentrationen. Semi-statischer Versuchsansatz.	R2, C3	Van den Brink et al. 2016
Fische	<i>Aristichthys nobilis</i>	Biomarker (biochemische, histologische und histochemische Veränderungen in der Leber)	96	h	LOEC	≤	6600	ka	„Actara 25 WG“ wurde getestet. Keine Angaben zur chemischen Analytik.	R4, C3	Stoyanova et al. 2016
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	>	25'000	kA	kA über chemische Analytik, jedoch als «face value» eingestuft	1	EC 2006
Mikro- und Mesokosmosstudien											
div.	Phytoplankton, Zooplankton, Makroinvertebraten	Abundanz und physikochemische Parameter	93	d	NOEC	=	30	kA	ACTARA 25 WG, Einzelapplikation, rasche Abnahme der Konzentration (34-60% nach 3 Tagen, nach 21 Tagen <=0.6 µg a.i./L), der NOEC basiert auf der nominalen Konzentration nach der Applikation	C3	EC 2009

5. Grafische Darstellung der Effektdaten

In Abbildung 1 sind alle validen Kurzzeit- und Langzeiteffektwerte aus Tabelle 5 aufgeschlüsselt in die drei Kategorien (trophische Ebenen) Algen/höhere Wasserpflanzen, Invertebraten und Vertebraten dargestellt. Ausser für Insekten liegen alle Effektwerte von Thiamethoxam an oder über der Grenze von 100 mg/L. Der tiefste Kurzzeiteffektwert liegt bei 14 µg/L für *Cloeon* sp. (Eintagsfliegenlarve), der tiefste Langzeiteffektwert bei 10 µg/L für *Chironomus riparius* (Zuckmückenlarve).

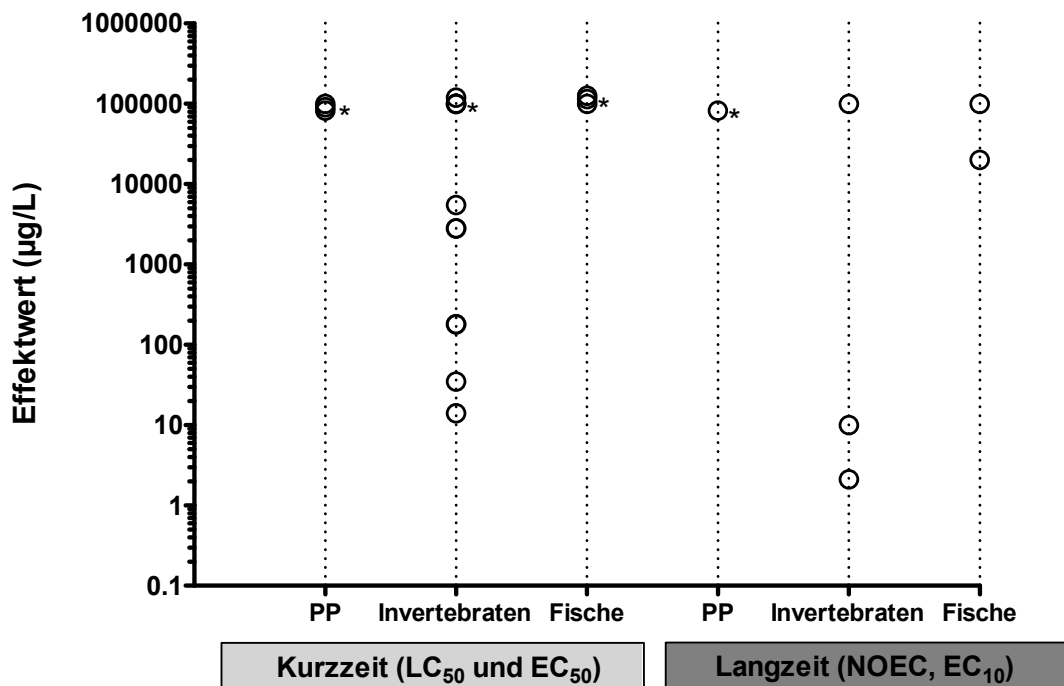


Abbildung 1 Grafische Darstellung aller validen Kurzzeit- und Langzeit-Effektdaten für Vertreter der Primärproduzenten (PP), Invertebraten (Insekten und Krebstiere) und Fische aus Tabelle 5 für Thiamethoxam (limnische und marine Organismen, ohne Formulierungen). Ein Asterisk (*) zeigt \geq Werte an.

5.1 Vergleich marine/limnische Organismen

Da nur ein valider, nicht exakter Effektwert für marine Organismen (*Crassostrea virginica*, EC₅₀ > 119'000 µg/L) gefunden wurde, ist ein Vergleich der Sensitivität von marinen/limnischen Organismen nicht möglich. Für die folgende EQS-Ableitung wurden beide Datensätze zusammengelegt.

6. Herleitung der EQS

Um chronische und akute Qualitätsziele herzuleiten, kann die Sicherheitsfaktormethode (AF-Methode) auf der Datenbasis von Kurzzeit- und Langzeiteffektdata verwendet werden. Dabei wird mit dem tiefsten chronischen Datenpunkt ein AA-EQS (Annual-Average-Environmental-Quality-Standard) und mit dem tiefsten akuten Datenpunkt ein MAC-EQS (Maximum-Acceptable-Concentration-Environmental-Quality-Standard) abgeleitet. Wenn der Datensatz umfassend genug ist, 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. Die Evaluation der Mikro- und Mesokosmosstudien basiert auf den Qualitätsleitlinien beschrieben im TGD for EQS und de Jong *et al.* (2008).

7. Chronische Toxizität

7.1 AA-EQS Herleitung mit AF-Methode

Es liegen belastbare Langzeiteffektdata für die Gruppen Algen, höhere Wasserpflanzen, Krebstiere, Fische und Insekten vor (Tabelle 6). Die deutlich sensitivste Organismengruppe sind die Insekten.

Tabelle 6 Übersicht zu den kritischen Toxizitätswerten für Wasserorganismen aus längerfristigen Untersuchungen für Thiamethoxam.

Gruppe	Art	Wert	Konz. in µg/L	Referenz
<u>Basisdatensatz</u>				
Primärproduzenten	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	NOEC	81'800	EC 2006; EC 2009
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	100'000	EC 2006; EC 2009
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC	20'000	EC 2006; PMRA 2007
<u>Weitere</u>				
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	NOEC	2.11	Cavallaro <i>et al.</i> 2016

Gemäss TGD for EQS kann ein AF von 10 auf den tiefsten NOEC-Wert angewendet werden, wenn Effektwerte zu allen 3 trophischen Ebenen (Primärproduzenten, Krebstiere, Fische) vorhanden sind. Der tiefste Wert ist ein NOEC (40 d, Emergenz) = 2.11 µg/L für die Larve der Zuckmücke *Chironomus riparius*. In dem Test wurde Thiamethoxam in die Wasserphase appliziert. Jeden dritten Tag wurden 75% des Mediums/Testsubstanz erneuert. Die Konzentration der Testsubstanz wurde analytisch verifiziert und der

NOEC bezieht sich auf die gemessene Konzentration. Die Konzentration in der Wasserphase blieb über die Expositionsdauer stabil. Ferner wurde zu keiner Zeit Clothianidin detektiert, was darauf schliesst dass Thiamethoxam weder stark an das Sediment gebunden hat, noch photolytisch abgebaut wurde.

Obwohl alle trophischen Ebenen abgedeckt sind, gibt es bei der Wahl des Assessmentfaktors (AF) Gründe, welche gegen eine Reduzierung des AF auf 10 sprechen. Im akuten Datensatz ist die Eintagsfliege (*Cloeon* sp.) mit einem LC50 von 14 µg/L noch sensitiver als die Zuckmücke *Chironomus riparius* (LC50=35 µg/L). Für die Eintagsfliege liegt allerdings kein belastbarer NOEC vor. Van den Brink *et al.* (2016) exponierten *Cloeon dipterum* über 28 Tage mit einer Thiamethoxam-Formulierung und bestimmte einen EC50 von 0.68 µg/L. Ein NOEC läge naturgemäss noch niedriger. Allerdings ist schon der EC50 mehr als 3-fach unter dem NOEC für *Chironomus riparius*. Die Thiamethoxam-Testlösung wurde bei Van den Brink *et al.* (2016) aus einem wasserlöslichen Granulat (25% a.i.) hergestellt. Die Expositionskonzentrationen wurden analytisch verifiziert. Tests mit Formulierungen sollen nicht direkt für die EQS-Ableitung verwendet werden, da die Zusatzstoffe einen unbekanntem Einfluss auf die Toxizität haben könnten. Für eine Plausibilisierung und Anpassung eines AF können solche Daten aber berücksichtigt werden. Aufgrund der möglichen höheren Sensitivität der Eintagsfliegen gegenüber Thiamethoxam wird daher ein AF von 50 vorgeschlagen, woraus sich folgendes chronisches Qualitätskriterium ableiten lässt:

$$\text{AA-EQS (AF)} = 2.11 \mu\text{g/L} / 50 = \mathbf{0.042 \mu\text{g/L}}$$

7.2 AA-EQS mit SSD-Methode

Die Ableitung eines AA-EQS mittels SSD ist aufgrund der ungenügenden Anzahl (valider und diskreter) Langzeiteffektdata nicht möglich.

7.3 AA-EQS aus Mikro-/Mesokosmosstudien

Es sind keine validen Mikro- oder Mesokosmosstudien vorhanden, so dass ein AA-EQS basierend auf Mikro-/Mesokosmosstudien nicht abgeleitet werden kann.

8. Akute Toxizität

8.1 MAC-EQS Herleitung mit AF-Methode

Es liegen valide EC50-Werte für die Organismengruppen Algen, höhere Wasserpflanzen, Krebstiere, Fische, Rädertierchen, Insekten und Mollusken vor (Tabelle 7). Thiamethoxam wird gemäss EC (2001) als sehr giftig eingestuft (Tabelle 8).

Tabelle 7 Übersicht der kritischen akuten Toxizitätswerte für Wasserorganismen für Thiamethoxam.

Gruppe	Art	Wert	Konz. in µg/L	Referenz
<u>Basisdatensatz</u>				
Primärproduzenten	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	EC50	> 81'800	EC 2006 und EC 2009
Krebstiere	<i>Ostracoda</i>	EC50	180	EC 2009
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	EC50	> 100'000	EC 2009
<u>weitere</u>				
Rädertierchen	<i>Brachionus calyciflorus</i>	EC50	> 100'000	EC 2006
Insekten	<i>Cloeon</i> sp.	EC50	14	EC 2006; EC 2009
Mollusken	<i>Lymnaea stagnalis</i> und <i>Radix peregra</i>	EC50	> 100'000	EC 2009

Tabelle 8: Risikoklassierung der akuten aquatischen Toxizität von Thiamethoxam anhand der niedrigsten gemessenen EC50-Werte nach der Europäischen Kommission (EC 2001).

Risikoklasse	Niedrigster EC50-Wert	Erreichter Wert
Nicht eingestuft	>100mg/l	
schädlich	<100mg/l; >10 mg/l	
Giftig	<10mg;>1mg/l	
Sehr giftig	<1mg/l	X

Der tiefste Kurzzeiteffektwert (14 µg/L) stammt aus einer Studie mit der Larve der Eintagsfliege *Cloeon* sp. Ein weiterer ähnlich tiefer Wert wurde für die Larve der Zuckmücke bestimmt (35 µg/L). Um Kurzzeit-Qualitätskriterien (MAC-EQS) herzuleiten, kann die AF-Methode auf Daten aus akuten Toxizitätsstudien angewendet 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 den EC50 der sensitivsten Studie verwenden zu können. Laut dem TGD for EQS (EC 2011) kann der AF von 100 auf 10 reduziert werden, wenn entweder die Standardabweichung der logarithmierten

EC50-Werte < 0.5 ist, oder der Wirkmechanismus bekannt ist und ein der empfindlichsten taxonomischen Gruppe im Effektdatensatz enthalten ist. Die Standardabweichung der logarithmierten EC50-Werte wurde nicht berechnet, da eine Vielzahl von nicht exakten „größer als“-Werte vorlagen. Die Streuung der Daten ist verhältnismässig hoch, was auf den spezifischen Wirkmechanismus zurückzuführen ist. Da mit *Cloeon sp.* ein repräsentativer Vertreter der empfindlichsten taxonomischen Gruppe im Effektdatensatz mit dem tiefsten Wert vertreten ist, wird ein AF von 10 verwendet, woraus sich folgender Qualitätskriterien-Vorschlag ergibt:

$$\text{MAC-EQS (AF)} = 14 \mu\text{g/L} / 10 = 1.4 \mu\text{g/L}$$

Wie in Kapitel 7.1 erwähnt, exponierten Van den Brink *et al.* (2016) *Cloeon dipterum* über 28 Tage mit einer Thiamethoxam-Formulierung und bestimmte einen EC50 von 0.68 µg/L (analytisch verifiziert). Das Testergebnis kann nicht direkt zur Herleitung eines MAC-EQS verwendet werden, da eine Formulierung getestet wurde und da die Testdauer ist für ein Kurzzeit-Qualitätskriterium zu lang ist. Bei kürzerer Expositionsdauer (e.g. 48 h) läge der EC50 aber vermutlich über dem Wert von 0.68 µg/L. Dieses Ergebnis stützen den angegebene EC50 für *Cloeon sp.*, zu dem es in den EU-Dokumenten nur wenige Informationen gibt.

8.2 MAC-EQS mit SSD Methode

Die Ableitung eines MAC-EQS mittels SSD ist aufgrund der ungenügenden Anzahl (valider und diskreter) Kurzzeiteffektdaten nicht möglich.

8.3 MAC-EQS aus Mikro-/Mesokosmosstudien

Es liegt lediglich eine Mikrokosmenstudie aus dem EC 2009 vor, in der die Effekte der Formulierung ACTARA 25 WG auf die Abundanz von Phytoplankton, Zooplankton und Makroinvertebraten bestimmt wurden. Die Formulierung wurde nur einmalig zu Beginn appliziert. Es zeigte sich eine rasche Abnahme der Konzentration (34-60% nach 3 Tagen, nach 21 Tagen $\leq 0.6 \mu\text{g a.i./L}$). Wegen der schnellen Abnahme der Konzentration würde sich diese Studie lediglich für die MAC-EQS Herleitung eignen. Die erste Auswertung der Makroinvertebratengemeinschaft fand 8 Tage nach der Applikation statt. Ephemoptera (die empfindlichste taxonomische Gruppe aus den Einzelartentests und auch die empfindlichste Gruppe für andere Neonicotinoide) hatten sich nicht ausreichend in den Mesokosmen etabliert (Abundanz von 1%). Für Chironomidae (die zweitempfindlichste taxonomische Gruppe) wurde an

Tag 8 für 100 und 30 µg a.i./L eine Verringerung der „*Detransformed adjusted means*“ (bezogen auf die Anzahl der Individuen) beobachtet (>60% sowohl bezogen auf den Zeitpunkt vor der Applikation als auch bezogen auf die Kontrolle an Tag 8). Das deutet darauf hin, dass für die MAC-EQS Herleitung statt 30 eher 10 µg a.i./L genommen werden müsste. Für den Rest des Experiments konnten zwar keine Unterschiede zwischen allen Konzentrationen beobachtet werden, allerdings nahmen die „*Detransformed adjusted means*“ der Kontrolle von Tag 8 auf Tag 22 (dem nächsten Beobachtungszeitpunkt) um 90% ab, so dass die Aussagekraft der späteren Zeitpunkte nur als eingeschränkt betrachtet werden kann. Aus diesem Grund und weil die Testkonzentration zum ersten Beobachtungszeitraum bereits deutlich abgenommen hatte (um >80% zwischen Tag 0 und Tag 7), wird die Studie als nicht relevant für die MAC-EQS Herleitung angesehen. Die Studie zeigt aber, dass der mittels Sicherheitsfaktormethode ermittelte MAC-EQS von 1.4 µg a.i./L plausibel ist.

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.

Es konnten keine BCF und BMF recherchiert werden. Der experimentelle $\log K_{ow}$ von Thiamethoxam beträgt -0.13 (Stulz 1995b, zitiert in FDA (undatiert)). Die Gefahr für Vertebraten durch sekundäre Intoxikation kann daher als gering eingeschätzt werden.

10. Schutz der aquatischen Organismen

Der Effektdatensatz für Thiamethoxam umfasst alle 3 trophischen Ebenen sowohl bei den Kurzzeit- als auch bei den Langzeittoxizitäten. Ein Vergleich der Empfindlichkeiten von limnischen und marinen Organismen konnte aufgrund der ungenügenden Anzahl von Effektdaten zu marinen Organismen nicht gemacht werden. Sowohl für akute als auch für chronische Expositionszeiten stellen aufgrund des spezifischen Wirkmechanismus von Thiamethoxam die Insekten die empfindlichste Organismengruppe dar. Die Eintagsfliegen (Ephemeroptera) stellen vermutlich eine der sensitivsten Gruppen innerhalb der Insekten dar. In akuten Tests waren sie noch sensitiver als die Zuckmücken (Chironomiden). Im chronischen Datensatz fehlen allerdings belastbare Effektdaten für Eintagsfliegen. Die Studie von Van

den Brink *et al.* (2016) lässt aber vermuten, dass die Eintagsfliegen auch chronisch sensitiver sind als Chironomiden (siehe Kapitel 7.1 und 8.1).

Zum Schutz aquatischer Organismen werden für Thiamethoxam folgende Umweltqualitätsziele vorgeschlagen:

AA-EQS = 0.042 µg/L

MAC-EQS = 1.4 µg/L

Im Vergleich zu bereits existierenden AA-EQS-Vorschlägen von Experten aus Finnland und den Niederlanden (AA-EQS = 1 µg/L) liegt der hier vorgeschlagene Wert etwas niedriger. Dies liegt vor allem an der erst kürzlich veröffentlichten Schlüsselstudie für den AA-EQS. Der hier vorgeschlagene MAC-EQS ist hingegen identisch mit den Vorschlägen aus Finnland und den Niederlanden. Der PNEC-Wert aus EC (2009) von 0.14 µg/L wurde vom akuten Wert für *Cloeon* sp. (14 µg/L) mit einem AF von 100 abgeleitet. Dasselbe gilt vermutlich für den AA-EQS von RIVM (2013).

Clothianidin, welches als Abbauprodukt von Thiamethoxam identifiziert wurde und selbst kommerziell als Insektizid vertrieben wird, scheint bei Langzeitexposition auf Insekten deutlich toxischer zu sein als Thiamethoxam. In EC (2005) wird ein akuter EC50-Wert von 29 µg/L und ein chronischer NOEC-Wert von 0.72 µg/L für *C. riparius* angegeben (Tabelle 9). Auch in der Biozidzulassung wurde Clothianidin bereits bewertet – sowohl als Aktiv-Substanz (Tabelle 10), als auch als Abbauprodukt von Thiametoxam (Tabelle 11). Die abgeleiteten PNECs (vergleichbar mit dem AA-EQS) schwanken zwischen 0.13 µg/L (AF 5 auf EC10 von *C. riparius*, Tabelle 10) und 0.067 µg/L (AF 10 auf EC10 von *C. riparius*, Tabelle 11). Bei Anwendung eines AF von 10 auf den akuten Effektwert für *C. riparius* würde ein MAC-EQS von 2.9 µg/L resultieren. Während der MAC-EQS vergleichbar ist mit dem von Thiamethoxam, bietet der hier abgeleitete AA-EQS für Thiamethoxam keinen sicheren Schutz für aquatische Organismen hinsichtlich seines Abbauproduktes Clothianidin. Um dies zu erreichen müsste für dieses Insektizid ein separater AA-EQS abgeleitet werden.

Tabelle 9 Clothianidin: Akute und chronische Effektdaten für aquatische Organismen (unverändert aus der Pflanzenschutzmittelzulassung - EC (2005)).

Group	Test substance	Time-scale	Endpoint	Toxicity
Laboratory tests				
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	clothianidin	Acute (96 h)	LC50	> 104.2 mg/L
<i>Pimephales promelas</i>	clothianidin	Long term (28 d)	NOEC	20 mg/L
Not required; log Pow < 3				
<i>Daphnia magna</i>	clothianidin	Acute (48 h)	LC50	> 40 mg/L
<i>Daphnia magna</i>	clothianidin	Long term (21 d)	NOEC	0.12 mg/L
<i>Selenastrum capricornutum</i>	clothianidin	Acute (96 h)	E _b C ₅₀	55 mg/L
<i>Chironomus riparius</i>	clothianidin	Acute (48 h)	EC ₅₀	0.029 mg/L
<i>Chironomus riparius</i>	clothianidin	Long term (28 d)	EC ₁₅ =	0.72 x 10 ⁻³ mg/L
Microcosm or mesocosm tests				
EAC = 3.1 µg a.s./L				

Tabelle 10 Clothianidin: Akute und chronische Effektdaten für aquatische Organismen (unverändert aus der Biozidzulassung - EC (2007)).

Species	Time-Scale	Endpoint	Toxicity
Fish			
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	96 h	mortality	EC ₅₀ > 100 mg/l
<i>Pimephales promelas</i>	33 d	hatching, mortality and growth	NOEC ≥ 20 mg/l
Invertebrates			
<i>Daphnia magna</i>	48 h	immobility	EC ₅₀ = 26 [†] mg/l
<i>Daphnia magna</i>	21 d	mortality, reproduction	NOEC = 0.12 mg/l
<i>Chironomus riparius</i>	48 h	mortality	EC ₅₀ = 0.029 mg/l
<i>Chironomus riparius</i>	28 d	emergence, development	EC₁₀ = 0.00065 mg/l
Algae			
<i>Selenastrum capricornutum</i>	96 h	growth inhibition	E _b C ₅₀ = 56 mg/l NOEC = 15 mg/l
Microorganisms			
Activated sludge from sewage treatment plant	3 h stat.	respiration inhibition	EC ₅₀ > 1000 mg/L
Freshwater species community			
Sediment dwelling organisms, phytoplankton and zooplankton	14 weeks	mesocosm	NOEC = 1 µg/l

PNEC = 0.13 µg/l (EC 2007)

Tabelle 11 Clothianidin als Thiametoxam Metabolit CGA 322704: Akute und chronische Effektdaten für aquatische Organismen (unverändert aus der Biozidzulassung - EC (2008) und EC (2009)).

CGA 322704				
Type of Organisms	Species	Study Type	LC50 /EC50 or LOECa [mg/L]	LC0 (acute) or NOEC (chronic) [mg/L]
Fish	Rainbow trout,	96-h acute	> 100	100
Crustaceans	<i>Daphnia magna</i>	48-h acute	> 100	100
Algae	Green algae <i>Selenastrum capric.</i>	72-h acute	> 100	100
Insects	<i>Chironomus riparius larvae</i>	30-d chronic sediment appl.	0.025 ^e	0.015 ^e
	<i>Chironomus</i> (Larvae development rate)	30-d chronic sediment appl.	0.0529	0.015
	<i>Chironomus riparius</i>	28-d chronic water spiked		0.00067

PNEC = 0.067 µg/l (EC 2008 & EC 2009)

11. Änderungen gegenüber der Version vom 10.06.2013

Im Zuge der Aktualisierung konnten zunächst nur Tests mit Formulierungen recherchiert werden, die nicht direkt zur EQS-Herleitung verwendet werden können. Aus der Studien von Van den Brink *et al.* (2016) ergaben sich aber Hinweise auf eine besondere Sensitivität der Larven der Eintagsfliege bei chronischer Exposition. Im akuten Datensatz stellen die Eintagsfliegen die sensitivste Spezies dar. Im chronischen Datensatz fehlen jedoch belastbare Effektdaten für Eintagsfliegen. Daher wurde der Sicherheitsfaktor zur Herleitung des AA-EQS vorsorglich auf 50 erhöht. Dieses Vorgehen wurde von den Gutachtern bestätigt. Dadurch verringerte sich der AA-EQS zunächst von 1 µg/L auf 0.2 µg/L.

Kurz nach der Begutachtung des Stoffdatenblattes lag eine neue Studie mit verlässlichen und relevante Effektdaten vor (Cavallaro et al. 2017). Diese Studie lieferte ein noch niedrigeres chronische Effektdatum (NOEC) für die Zuckmücke und ist nun Schlüsselstudie für den AA-EQS. Dadurch verringerte sich der **AA-EQS** erneut auf nunmehr **0.042 µg/L**.

12. Referenzen

- Barbee G C, Stout M J (2009): Comparative acute toxicity of neonicotinoid and pyrethroid insecticides to non-target crayfish (*Procambarus clarkii*) associated with rice-crayfish crop rotations. *Pest Management Science* 65(11): 1250-1256
- Beek M, ten Hulscher D, Heugens E, Janssen P (2008): Afleiding van 41 ad hoc MTR's 2007. Rijkswaterstaat Waterdienst, Nederlande
- Carvalho R, Ceriani L, Ippolito A (2015): Development of the first Watch List under the Environmental Quality Standards Directive water policy.
- Cavallaro M C, Morrissey C A, Headley J V, Peru K M, & Liber K (2016). Comparative chronic toxicity of imidacloprid, clothianidin, and thiamethoxam to *Chironomus dilutus* and estimation of toxic equivalency factors. *Environmental Toxicology and Chemistry*.
- Chilke A M (2012): Short term effect of Thiamethoxam on glutamate dehydrogenase (GHD) activity in Snake Head, *Ophiocephalus punctatus*. *Journal of Research in Biology* 1: 23-27
- Clark A (1998): Hydrolysis of 2-14C-thiazolyl CGA 293343 under laboratory conditions. Novartis Crop Protection, USA. Report ABR-96106. Study 214-95. GLP. Unpublished. Zitiert in FDA (undatiert)
- Das R (1995): Report on melting point / melting range. Ciba-Geigy, Switzerland. Project 35441. GLP. Unpublished. Zitiert in FDA (undatiert)
- De Jong F M W, Brock T C M, Foekema E M, Leeuwangh P (2008): Guidance for Summarizing and Evaluating Aquatic Micro- and Mesocosm Studies. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands
- EC (1998): DIRECTIVE 98/8/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market. European Commission
- EC (2001): Richtlinie 2001/59/EG der Kommission vom 6. August 2001 zur 28. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt. Annex 6. Amtsblatt der europäischen Gemeinschaften L225/263. Europäische Kommission
- EC (2005): Review report for the active substance clothianidin. Finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 27 January 2006 in view of the inclusion of clothianidin in Annex I of Directive 91/414/EEC. European Commission
- EC (2006): Review report for the active substance thiamethoxam. Finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 14 July 2006 in view of the inclusion of thiamethoxam in Annex I of Directive 91/414/EEC. European Commission
- EC (2007): Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market - Annex I - Clothianidin - Product-type 8 (Wood Preservatives). European Commission
- EC (2008): Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market - Annex I - Thiametoxam - Product-type 8 (Wood Preservatives). European Commission

- EC (2009): Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market - Document I - Thiamethoxam - Product-type 18 (Insecticides, acaricides and products to control other arthropods). European Commission
- EC (2011): Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document No. 27. Technical guidance for deriving environmental quality standards. Technical report 2011-055. European Communities
- EPI (2011): Version 4.10 .The EPI (Estimation Programs Interface) Suite™. A Windows®-based suite of physical/chemical property and environmental fate estimation programs developed by the EPA's Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC)
- FDA (undatiert): Thiamethoxam (245). Food and Drug Administration, Silver Spring, MD, USA
- Geoffroy A (1995): Report on Vapour Pressure Curve. Ciba-Geigy, Switzerland. Test PP-95-53P-VPC. Project 35445. GLP. Unpublished. Zitiert in FDA (undatiert)
- Guzsvány V, Madžgalj A, Trebše P, Gaál F, Franko M (2007): Determination of selected neonicotinoid insecticides by liquid chromatography with thermal lens spectrometric detection. *Environmental Chemistry Letters* 5(4): 203-208
- Jansson C, Kreuger J (2010): Multiresidue analysis of 95 pesticides at low nanogram/liter levels in surface waters using online preconcentration and high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International* 93(6): 1732-1747
- Karmakar R, Singh S B, Kulshrestha G (2009): Kinetics and mechanism of the hydrolysis of thiamethoxam. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 44(5): 435-441
- Klimisch H J, Andreae M, Tillmann U (1997): A systematic approach for evaluating the quality of experimental toxicological and ecotoxicological data. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 25(1): 1-5
- Konttiokari V, Mattsoff L (2011): Proposal of Environmental Quality Standards for Plant Protection Products. Finnish Environment Institute (SYKE), Helsinki, Finland
- Liqing Z, Guoguang L, Dezhi S, Kun Y (2006): Hydrolysis of thiamethoxam. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 76(6): 942-949
- Lowery E (1997): Hydrolysis of 14C-guanidine-CGA 293343 under laboratory conditions. Novartis Crop Protection, USA. Report ABR-97013. Study 339-96. GLP. Unpublished. Zitiert in FDA (undatiert)
- Moermond C T A, Kase R, Korkaric M, Ågerstrand M (2016): CRED: Criteria for reporting and evaluating ecotoxicity data. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35, 1297-1309.
- Nauen R, Ebbinghaus-Kintscher U, Salgado VL and Kaussmann M (2003): Thiamethoxam is a neonicotinoid precursor converted to clothianidin in insects and plants. *Pestic Biochem Physiol* 76:55–69
- Peña A, Rodríguez-Liébana J A, Mingorance M D (2011): Persistence of two neonicotinoid insecticides in wastewater, and in aqueous solutions of surfactants and dissolved organic matter. *Chemosphere* 84(4): 464-470
- Peters J (2000): Time dependent sorption of technical and of 2SC formulated (thiazolyl-2-¹⁴C)-labeled CGA-293343 in two different soils. Novartis No. 1200-99. Unpublished study performed and submitted by Novartis Crop Protection, Inc., Greensboro, NC
- PMRA (2007): Evaluation Report – Thiamethoxam. Pest Management Regulatory Agency, Health Canada, Ontario, CA

- Riaz M A, Chandor-Proust A, Dauphin-Villemant C, Poupardin R, Jones C M, Strode C, Régent-Kloeckner M, David J-P, Reynaud S (2013): Molecular mechanisms associated with increased tolerance to the neonicotinoid insecticide imidacloprid in the dengue vector *Aedes aegypti*. *Aquatic toxicology* 126, 326-337.
- RIVM (2013): Memo: voorstellen voor herziening van luchtnormen en waternormen; bearbeitet von Els Smith, 13. Juni 2013, Bilthoven, Niederlande.
- Schwartz B (1998): Photodegradation of ¹⁴C-thiazolyl-CGA 293343 in pH 5 buffered solution under artificial light. Novartis Crop Protection, USA. Report ABR-98091. Study 87-96. GLP. Unpublished. Zitiert in FDA (undatiert)
- Schwartz B J, Sparrow F K, Heard N E, Thede B M (2000): Simultaneous derivatization and trapping of volatile products from aqueous photolysis of thiamethoxam insecticide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(10): 4671-4675
- Seccia S, Fidente P, Barbini D A, Morrica P (2005): Multiresidue determination of nicotinoid insecticide residues in drinking water by liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 553(1-2): 21-26
- Sparrow K (1997): Photodegradation of ¹⁴C-guanidine-CGA 293343 in pH 5 buffered solution under artificial light. Novartis Crop Protection, USA. Report ABR-97023. Study 509-95. GLP. Unpublished. Zitiert in FDA (undatiert)
- Stulz J (1995a): Report on water solubility. Ciba-Geigy, Switzerland. Project 35444. GLP. Unpublished. Zitiert in FDA (undatiert)
- Stulz J (1995b): Report on octanol/water partition coefficient. Ciba-Geigy, Switzerland. Project 36610. GLP. Unpublished. Zitiert in FDA (undatiert)
- Stulz J (1995c): Report on dissociation constant in water. Ciba-Geigy, Switzerland. Project 38123. GLP. Unpublished. Zitiert in FDA (undatiert)
- SPARC (2012): v4.6. <http://archemcalc.com/sparc/test/login.cfm?CFID=976921&CFTOKEN=22552458>. Abgerufen am 26.11. 2012
- Stoyanova S, Yancheva V, Iliev I, Vasileva T, Bivolarski V, Velcheva I, Georgieva E (2016): Biochemical, histological and histochemical changes in *Aristichthys nobilis* rich. Liver exposed to thiamethoxam. *Periodicum Biologorum* 118, 29-36.
- Tomlin C D S (2009) *The Pesticide Manual*.: British Crop Production Council (BCPC)
- Uğurlu P, Ünlü E, Satar E I (2015): The toxicological effects of thiamethoxam on *Gammarus kischineffensis* (Schellenberg 1937) (Crustacea: Amphipoda). *Environmental Toxicology and Pharmacology* 39, 720-726.
- Van den Brink P J, Van Smeden J M, Bekele R S, Dierick W, De Gelder D M, Noteboom M, Roessink I (2016): Acute and chronic toxicity of neonicotinoids to nymphs of a mayfly species and some notes on seasonal differences. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35, 128-133.
- Yamamoto A, Terao T, Hisatomi H, Kawasaki H, Arakawa R (2012): Evaluation of river pollution of neonicotinoids in Osaka City (Japan) by LC/MS with dopant-assisted photoionisation. *Journal of Environmental Monitoring* 14(8): 2189-2194
- Ying G G, Kookana R S (2004): Simultaneous determination of imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam in soil and water by high-performance liquid chromatography with diode-array detection. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 39(5-6): 737-746