

2016

**oekotoxzentrum**  
**centre ecotox**



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

## **EQS - Vorschlag des Oekotoxentrums für:** *Metribuzin*

Ersterstellung: 17.10.2014 (Stand der Datensuche)  
Aktualisierung: 26.05.2016 (Stand der Datensuche)  
21.02.2017 (Einarbeitung des Gutachtens)

# 1 Qualitätskriterien-Vorschläge

**CQK (AA-EQS): 0.058 µg/L** (unverändert)

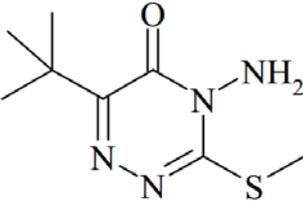
**AQK (MAC-EQS): 0.87 µg/L** (vor Aktualisierung 1.78 µg/L)

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.

## 2 Physikochemische Parameter

In Tabelle 1 werden Identität, chemische und physikalische Parameter für Metribuzin 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 Metribuzin nach dem TGD for EQS (EC 2011) zusätzliche Angaben in kursiv.

Eigenschaften	Name/Wert	Referenz
IUPAC Name	4-amino-6-tert-butyl-3-methylthio 1,2,4-triazin-5(4H)-one	EC, 2006
Chemische Gruppe	<i>Triazone</i>	EC, 2006
Strukturformel		EC, 2006
Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	EC, 2006
CAS-Nummer	21087-64-9	EC, 2006
EINECS-Nummer	244-209-7	EC, 2006
SMILES-code	O=C1N(N)C(SC)=NN=C1C(C)(C)C	EPI, 2011
Molekulargewicht (g·mol <sup>-1</sup> )	214.3	EC, 2006
Schmelzpunkt (°C)	150 (est) 126 (exp) 125	EPI, 2011 EC, 2006
Siedepunkt (°C)	366.8 (est) 132 (exp)	EPI, 2011
Dampfdruck (Pa)	6.9 * 10 <sup>-4</sup> (est für 25°C) 5.8 * 10 <sup>-5</sup> (bei 20°C) (exp)  1.21 * 10 <sup>-4</sup> (bei 20°C) (exp mit Extrapolation) 2.55 * 10 <sup>-4</sup> (bei 25°C) (exp mit Extrapolation)	EPI, 2011  EC, 2006

Henry-Konstante ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1.83 * 10 <sup>-7</sup> (est) 1.19 * 10 <sup>-5</sup> (exp) 2.0 * 10 <sup>-5</sup>	EPI, 2011 EC, 2006
Wasserlöslichkeit ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1.30 (est) 1.05 (exp) 1.05 (20 °C) ungepuffert und pH 4-9 1.28 (25 °C) ungepuffert 1.21 (23 °C) pH 5 1.23 (23 °C) pH 9	EPI, 2011 EC, 2006
Dissoziationskonstante ( $\text{pK}_a$ )	Keine Dissoziation 1.0	EC, 2006
<i>n</i> -Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient ( $\log K_{ow}$ ) (25°C)	1.7 (exp) 1.5 (est) 1.6 (20 °C) 1.7 (25 °C)	EPI, 2011 EC, 2006
Verteilungskoeffizient zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden/Sediment und Wasser ( $\log K_{oc}$ )	<i>Alles log K<sub>oc</sub> Werte (beziehen sich auf Boden, nicht auf Sediment)</i>  1.72 (MCI Methode) (est) 2.18 (Kow Methode) (est)  1.82-2.72 (exp)  1.38-2.03 (exp)  1.95	EPI, 2011  Lenz, 1979 zitiert in EC, 2006  Daly, 1988 zitiert in EC, 2006  Hein, 2000b zitiert in EC, 2006
Verteilungskoeffizient zwischen suspendierter Materie und Wasser ( $K_{susp-water}$ )	Konnte nicht recherchiert werden	-
Hydrolysestabilität	Stabil bei 25 °C von pH 5-9	EPI, 2006
Photostabilität (Halbwertszeit)	<u>Direkte Phototransformation des gereinigten Wirkstoffs in gereinigtem Wasser:</u>  4.34 Stunden (US-EPA Subdivision N § 161-2)  1.5 Stunden (OECD (guideline) part A (draft))  <u>Unter einer „merry-go-round“ Quecksilberlampe über 10 min: Quantum Yield: 0.00899 (exp)</u> <u>Berechnete Halbwertszeiten für direkte Photolyse im Wasser (est):</u> <u>0.19 d- 3.4 d (für Zentraleuropa bei einer Wassertiefe von 0 cm)</u>  <u>Unter einer Xenon-Lampe in Quartzglasgefäßen und Reinwasser über 8h bei 25°C (exp):</u> <u>0.63 h</u>	EC, 2006  Morgan, 1986 zitiert in EC, 2006  Schneider, 1996 zitiert in EC, 2006  Hellpointer, 1991 zitiert in EC, 2006  Stupp, 2000 zitiert in EC, 2006
Biologische Abbaubarkeit in Wasser-Sediment Systemen (DT50 = Halbwertszeiten)	<u>DT50 Wasserphase:</u> 41 d 52.6/31.1 d (zwei versch. Testsysteme)  <u>DT50 Gesamtsystem:</u> 50/47 d (zwei versch. Testsysteme)	Studien im EC DAR (2005): Blech 1996, S. 452 Spiteller 1993, S. 459  Blech 1996, S. 452
Biokonzentrationsfaktor (BCF)	6.1 L/kg ww (est) 5.1 L/kg ww (est)	EPI, 2011

### 3 Allgemeines

Anwendung: Metribuzin ist ein Herbizid, das im Vor- und Nachauflauf zur Bekämpfung von vielen Gräsern und breitblättrigen Unkräutern verwendet wird. Es wird in Sojabohnen, Kartoffeln, Tomaten, Zuckerrüben, Luzerne, Spargeln, Mais und Getreide angewendet (Tomlin, 2006).

Wirkungsweise: Das selektive systemische Herbizid Metribuzin wird hauptsächlich durch die Wurzeln aufgenommen, aber auch teilweise über die Blätter, wo dann eine akropetale (vom Grund zur Spitze) Translokation im Xylem stattfindet. Metribuzin blockiert die Photosynthese, indem es die Elektronentransportkette beim Photosystem II inhibiert (Tomlin, 2006).

Analytik: Jansson & Kreuger (2010) erreichten mittels SPE-HPLC/MS/MS eine Nachweisgrenze (LOD) von Metribuzin in Wasser von 3 ng/L und eine Bestimmungsgrenze (LOQ) von 10 ng/L .

Stabilität: Metribuzin verhält sich in Wasser stabil. Die Untersuchung der Hydrolysestabilität zeigte, dass sich Metribuzin in Wasser nur unter extremen, in Standard-Toxizitätstest nicht vorkommenden, Bedingungen abbaut. Dazu benötigt es eine Temperatur von 50°C oder mehr und einen pH von 9. Bei diesen Bedingungen baut sich Metribuzin ab, jedoch weniger als 20% nach 14 Tagen (Schneider, 1996, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 441). Auch die biologische Abbaubarkeit in Wasser-Sediment-Systemen ist nicht sehr hoch. So wurden Halbwertszeiten für die Wasserphase von 41 und 52.6 Tagen bestimmt, während die Halbwertszeit für das Gesamtsystem ca. 50 Tage betrug (EC DAR 2005, Annex IIA, Punkt 7.2.1). In den zugrundeliegenden Tests mit Wasser-Sedimentsystemen mit radioaktiv-markiertem Metribuzin verlagerte sich gesamt-Radioaktivität mit zunehmender Zeit zunehmend ins Sediment. Eine Mineralisierung findet allerdings auch über lange Zeiträume kaum statt (Blech, 1996 zitiert in EC, 2006 Seite 452-458). Für den photolytischen Abbau von Metribuzin sind Halbwertszeiten von 0.19 – 3.4 Tagen für Zentraleuropa und einer Wassertiefe von 0 cm berechnet worden (Hellpointer, 1991 zitiert in EC, 2006 Seite 443-444). Bei den Pflanzentestdaten aus dem EC DAR (2005, z.B. Seiten 537, 538, 540, 546, 550) wurde jedoch beobachtet, dass nach 3-5 Tagen immer noch mehr als 80% der Testsubstanz wiedergefunden werden konnte. Photodegradation unter Bedingungen von Pflanzen/Algen-Biotests scheint demnach so gering zu sein, dass eine analytische Verifizierung der Testkonzentrationen für die Standard-Dauer von 72-96 h nicht als zwingend für

die Validität der Testergebnisse angesehen werden muss. Auch in akuten Fischttests mit statischer Exposition über 96h lag die gemessenen Konzentration bei jeweils >80% der nominalen Konzentration (EC DAR 2005, z.B. Seiten 513 ff.). In Kurzzeitversuchen unter typischen Biotest-Bedingungen und in Langzeittests, in denen die Testsubstanz periodisch (semi-statischer Ansatz) oder kontinuierlich erneuert wurde, kann daher generell von einer ausreichenden Stabilität ausgegangen werden. Deshalb wurde die Nachmessung der Konzentration auch in statischen Biotestansätzen (bis 96 h) generell nicht als zwingendes Kriterium für die Validität einer Studie angesehen. Bei deutlichen Unterschieden (Unterschied grösser als Faktor 10) zwischen Toxizitätswerten, die auf nominalen Konzentrationen beruhen, und analytisch validierten Werten, sollen aber die analytisch validierten bevorzugt werden.

Existierende EQS:

Für Deutschland ist in der Verordnung zum Schutz von Oberflächengewässern (OGewV vom 20. Juni 2016 basierend auf Jahnel et al. 2004) ein rechtsverbindlicher JD-UQN (entspricht dem AA-EQS) von 0.2 µg/L festgelegt. Das Niederländische Institut RIVM schlägt eine AA-EQS = 0.12 µg/L und MAC-EQS = 1.1 µg/L vor (RIVM, 2013).

## 4 Effektdatensammlung

Für Metribuzin liegen Effektdaten zu Algen/Wasserpflanzen, Krebstieren, Insekten und Fischen vor (Tabelle 2). In Tabelle 2 wurden auch Effektwerte aus Studien mit Formulierungen angegeben, jedoch werden diese nicht zur Herleitung der EQS verwendet und sind deshalb grau gefärbt. Daten aus Micro-/Mesokosmos-Studien wurden nicht in Tab. 2 aufgenommen, sondern sind ggf. in Kapitel 7 und 8 erwähnt.

**Tabelle 2:** Effektdatensammlung für Metribuzin. Der Effektwert ist in mg/L angegeben. Eine Bewertung der Validität wurde nach den Klimisch-Kriterien (Klimisch *et al.*, 1997) durchgeführt, bzw. nach den CRED-Kriterien<sup>a</sup> für Studien die im Zuge der Aktualisierung herangezogen wurden (Moermond *et al.* 2016). Eine Neubewertung der vor der Aktualisierung aufgeführten Studien fand nicht statt. Daten, die in grau dargestellt wurden, wurden mit „kleiner oder grösser als“ Operatoren angegeben, stammen aus einem Test mit einer Formulierung (Effektkonzentrationen beziehen sich auf die Aktivsubstanz) oder erfüllen nicht die Datenanforderungen nach dem TGD for EQS in Bezug auf Relevanz und/oder Validität, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden. Daten aus Tests mit einer Formulierung sind generell mit C3 bewertet und werden nicht auf Verlässlichkeit hin untersucht, es sei denn sie werden als unterstützende Information herangezogen. Werte aus akzeptierten Studien aus dem EC-DAR (2006) und „core“-Studien aus dem RED (US-EPA, 1998) wurden gemäss TGD for EQS als „Face Value“ übernommen und mit Klimisch 1 bewertet, nicht akzeptierte oder als nicht valide heruntergestufte Studien werden mit Klimisch 3 bewertet und dementsprechend grau gesetzt. Es handelt sich um limnische Daten, wenn es nicht anders vermerkt wurde. Gemäss TGD for EQS werden bei den Biotests mit Algen und Cyanobakterien die Werte zur Wachstumsrate gegenüber denen zum Biomassezuwachs bevorzugt für die EQS Herleitung verwendet.

Testsubstanz	Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/L]	Validität	Notiz	Literaturquelle
<b>akute Daten limnisch (wenn nicht unter Organismus anders vermerkt)</b>											
Metribuzin „höchste verfügbare Reinheit“	Bakterien	<i>Vibrio quinghaiensis</i> sp. Q67	Biolumineszenz-Inhibition	15	min	EC10	=	104.6	2	B, M	Zhu <i>et al.</i> , 2009
Metribuzin „höchste verfügbare Reinheit“	Bakterien	<i>Vibrio quinghaiensis</i> sp. Q67	Biolumineszenz-Inhibition	12	h	EC10	=	30.6	2	B, M	Zhu <i>et al.</i> , 2009
Metribuzin „höchste verfügbare Reinheit“	Bakterien	<i>Vibrio quinghaiensis</i> sp. Q67	Biolumineszenz-Inhibition	15	min	EC50	=	687.8	2	B, M	Zhu <i>et al.</i> , 2009
Metribuzin „höchste verfügbare Reinheit“	Bakterien	<i>Vibrio quinghaiensis</i> sp. Q67	Biolumineszenz-Inhibition	12	h	EC50	=	<u>166.5</u>	2	B, M	Zhu <i>et al.</i> , 2009
Sencor 94.2%	Algen	<i>Anabaena flos aquae</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	0.375	3	A, S	Boeri <i>et al.</i> , 1995a, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 541
Technical Metribuzin 95.0%	Cyanobakterien	<i>Anabaena flos aquae</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	EC50	>	0.003	3	C, F	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Metribuzin Technical 91.0%	Cyanobakterien	<i>Anabaena flos aquae</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	EC50	=	0.052	1	B, S	Scheerbaum, 1998a, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 539
Metribuzin Technical 91.0%	Cyanobakterien	<i>Anabaena flos aquae</i>	Wachstumsrate	96	h	EC50	=	<u>0.061</u>	1	B, S	Scheerbaum, 1998a, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 539
Technical Metribuzin 95.0%	Cyanobakterien	<i>Microcystis</i> sp.	Wachstum (Biomasse)	96	h	EC50	=	0.1	3	C	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Technical Metribuzin 95.0%	Algen	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	EC50	=	0.023	3	C, F	Fairchild <i>et al.</i> , 1998

<sup>a</sup> Nach Moermond *et al.* (2016) wird 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/Endpunkte (C3) wurden für gewöhnlich nicht auf ihre Verlässlichkeit hin untersucht.

Testsubstanz	Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/L]	Validität	Notiz	Literaturquelle
Metribuzin PESTANAL Reinheit p.A	Algen	<i>Parachlorella (Chlorella) kessleri</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	0.026	2	C	Pavlic, 2006
Metribuzin PESTANAL Reinheit p.A	Algen	<i>Parachlorella (Chlorella) kessleri</i>	Wachstum (Microplateassay)	72	h	EC50	=	0.037	2	C	Pavlic, 2006
			Geometrischer Mittelwert	72	h	EC50	=	<u>0.031</u>			
Technical Metribuzin 95.0%	Algen	<i>Chlorella vulgaris</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	EC50	=	0.031	2	C, F	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Metribuzin	Algen	<i>Chlorella vulgaris</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	EC50	=	0.021	R4, C4		Yang <i>et al.</i> 2004
Metribuzin PESTANAL Reinheit p.A.	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	0.155	2	C	Pavlic, 2006
Metribuzin PESTANAL Reinheit p.A.	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Microplateassay)	72	h	EC50	=	0.18	2	C	Pavlic, 2006
Metribuzin 91.8%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	72	h	EC50	=	0.0078	1	B	Heimbach, 1986, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 536
Metribuzin Technical 95.3%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	72	h	EC50	=	0.03	1	B	Scheerbaum, 1996e, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 537
Technical Metribuzin 95.0%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	EC50	=	0.152	3	C, F	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Metribuzin 91.8%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	0.022	1	B	Heimbach, 1986, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 536
Metribuzin Technical 95.3%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	0.02	1	B	Scheerbaum, 1996e, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 537
			Geometrischer Mittelwert	72	h	EC50	=	<u>0.021</u>			
Metribuzin	Algen	<i>Navicula pelliculosa</i>	Keine Angabe	kA	-	EC50	=	<u>0.0119</u>	1		Bowers 1995, zitiert in RED (US-EPA 1998), Seite 66.
Metribuzin PESTANAL p.A.	Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	0.023	2	C	Pavlic, 2006
Metribuzin PESTANAL p.A.	Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Wachstum (Microplate-assay)	72	h	EC50	=	0.037	2	C	Pavlic, 2006
Technical Metribuzin 95.0%	Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	EC50	=	0.043	3	C, F	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Technical Metribuzin	Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	EC50	=	0.043	3	C, E, P	Fairchild <i>et al.</i> , 1997
Technical Metribuzin 14C-Sencor 99.0%	Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	<u>0.0265</u>	1	B	Dorgerloh, 2000b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 536
Metribuzin 99.0%	Algen	<i>Scenedesmus vacuolatus (Chlorella fusca)</i>	Wachstum (Zellzahl)	24	h	EC50	=	0.0111	R3, C2	C	Altenburger <i>et al.</i> 1990
Metribuzin 99.0%	Algen	<i>Scenedesmus vacuolatus (Chlorella fusca)</i>	Wachstum (Zellvolumen)	24	h	EC50	=	0.0148	R3, C2	C	Altenburger <i>et al.</i> 1990
Metribuzin – Sencor 93.5 % a.i.	Algen	<i>Skeletonema costatum (marin)</i>	Keine Angabe	5	d	EC50	=	<u>0.0087</u>	1	M, S	Bowers 1995, zitiert in RED (US-EPA 1998), Seite 66.
Technical Metribuzin 95.0%	Wasserpflanzen	<i>Ceratophyllum demersum</i>	Wachstum Feuchtgewicht	14	d	EC50	=	0.014	3	C	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Technical Metribuzin 95.0%	Wasserpflanzen	<i>Elodea canadensis</i>	Wachstum Feuchtgewicht	14	d	EC50	=	0.021	3	C	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Metribuzin analytical >95%	Wasserpflanzen	<i>Halophila ovalis (marin; Salinität: 35 ‰)</i>	Photosynthese-Inhibition (Fluorometer)	24	h	EC50	=	0.007	R3, C2	C	Wilkinson <i>et al.</i> 2015
Metribuzin analytical >95%	Wasserpflanzen	<i>Halophila ovalis (marin; Salinität: 35 ‰)</i>	Photosynthese-Inhibition (Fluorometer)	48	h	EC50	=	0.0048	R3, C2	C	Wilkinson <i>et al.</i> 2015

Testsubstanz	Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/L]	Validität	Notiz	Literaturquelle
Technical Sencor 94.2% Metribuzin	Wasserpflanzen	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum Frondzahl	14	d	EC50	=	0.16	1	A1, S	Boeri <i>et al.</i> , 1995b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 548
Technical g Sencor 94.2% Metribuzin	Wasserpflanzen	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum Trockengewicht	14	d	EC50	=	<u>0.13</u>	1	A1, S	Boeri <i>et al.</i> , 1995b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 548
Metribuzin	Wasserpflanzen	<i>Lemna gibba</i>	Keine Angaben	7	d	EC50	=	0.0178	R4, C4	kA	Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS) (2004), Wert in UBA-ETOX Datenbank
Metribuzin Technical, 91.0 %	Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum Biomasse Trockengewicht	14	d	EC50	=	0.0079	1	B, R	Scheerbaum, 1998b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 549
Technical Metribuzin	Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum Frondzahl	96	h	EC50	=	0.037	3	C, E, P	Fairchild <i>et al.</i> , 1997
Technical Metribuzin	Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum Frondzahl	96	h	NOEC	=	0.019	2	C, P	Fairchild <i>et al.</i> , 1997
Technical Metribuzin 95.0%	Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum Frondzahl	96	h	EC50	=	0.036	3	C	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Metribuzin Technical, 91.0%	Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum Frondzahl	7	d	EC50	=	<u>0.0178</u>	1	B, R	Scheerbaum, 1998b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 549
Metribuzin Technical, 91.0 %	Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum Frondzahl	14	d	EC50	=	0.0133	1	B, R	Scheerbaum, 1998b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 549
Technical Metribuzin 95.0%	Wasserpflanzen	<i>Myriophyllum heterophyllum</i>	Wachstum Feuchtgewicht	14	d	EC50	=	0.017	3	C	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Technical Metribuzin 95.0%	Wasserpflanzen	<i>Najas sp.</i>	Wachstum Feuchtgewicht	14	d	EC50	=	0.019	3	C	Fairchild <i>et al.</i> , 1998
Metribuzin 94.3%	Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	NOEC	=	15.6	1	B	Hendel, 2000, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 525
Metribuzin 94.3%	Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	49.6	1	B, S	Hendel, 2000, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 525
Metribuzin 95.3%	Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	49.0	1	B, S	Noack, 1996a, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 526
			Geometrischer Mittelwert	48	h	EC50	=	<u>49.3</u>			
Metribuzin 99.5%	Krebstiere	<i>Pacifastacus leniusculus</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	95.8	R2, C1	B	Velisek <i>et al.</i> 2013
Metribuzin 99.5%	Krebstiere	<i>Pacifastacus leniusculus</i>	Mortalität	48	h	LC50	=	37.6	R2, C1	B	Velisek <i>et al.</i> 2013
Metribuzin 99.5%	Krebstiere	<i>Pacifastacus leniusculus</i>	Mortalität	72	h	LC50	=	17.6	R2, C1	B	Velisek <i>et al.</i> 2013
Metribuzin 99.5%	Krebstiere	<i>Pacifastacus leniusculus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	<u>14.4</u>	R2, C1	B	Velisek <i>et al.</i> 2013
Technical Metribuzin	Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	<u>43.5</u>	2	C, P	Buhl & Faerber, 1989
Metribuzin 92.6%	Fische	<i>Cyprinodon variegatus (marin)</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	<u>85</u>	1	A, M	Nicholson & Suprenant, 1986, zitiert im EC DAR, 2004 Seite 515
Metribuzin 92.6%	Fische	<i>Cyprinodon variegatus (marin)</i>	Mortalität	96	h	NOEC	=	60	1	B, M	Nicholson & Suprenant, 1986, zitiert im EC DAR, 2004 Seite 515
Metribuzin	Fische	<i>Danio rerio</i>	Entwicklungstoxizität (Mortalität, Schlupferfolg, Fehlbildung)	24	h	AC50 <sup>b</sup>	>	17.6	R3, C4		Padilla <i>et al.</i> 2012
Keine Angabe	Fische	<i>Ictalurus punctatus</i>	Mortalität	48	h	LC50	>	10	3	C, P	McCorkle <i>et al.</i> , 1977
Metribuzin Technical 93.5%	Fische	<i>Leuciscus idus melanotus</i>	Mortalität	96	h	NOEC	=	18.9	1	B	Grau, 1989a, zitiert im EC DAR, 2004, Seite 5013
Metribuzin Technical	Fische	<i>Leuciscus idus melanotus</i>	Mortalität	96	h	NOEC	=	58	1	B	Scheerbaum, 1996a, zitiert im EC

<sup>b</sup> AC50= halb-maximale Aktivitätskonzentration. In diesem Endpunkt sind Larven Mortalität und Schlupferfolg zu einem AC50 zusammengefasst worden, welcher nicht direkt mit einem EC50-Wert verglichen werden kann.

Testsubstanz	Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/L]	Validität	Notiz	Literaturquelle
93.5%											DAR, 2004 Seite 514
Metribuzin Technical 93.5%	Fische	<i>Leuciscus idus melanotus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	141.6	1	B	Grau, 1989a, zitiert im EC DAR, 2004, Seite 513
Metribuzin Technical 93.5%	Fische	<i>Leuciscus idus melanotus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	169.4	1	B	Scheerbaum, 1996a, zitiert im EC DAR, 2004 Seite 514
			Geometrischer Mittelwert	96	h	LC50	=	<u>154.9</u>			
Metribuzin 94.3%	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	NOEC	=	24.8	1	B	Dorgerloh, 2000a, zitiert im EC DAR, 2004 Seite 509.
Metribuzin Technical 95.3%	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	NOEC	=	32	1	B	Scheerbaum, 1996b, zitiert im EC DAR, 2004 Seite 509.
Metribuzin 94.3%	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	74.6	1	A	Dorgerloh, 2000a, zitiert im EC DAR, 2004 Seite 509.
Metribuzin Technical 95.3%	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	80.3	1	B	Scheerbaum, 1996b, zitiert im EC DAR, 2004 Seite 509.
			Geometrischer Mittelwert	96	h	LC50	=	<u>77.4</u>			
<b>chronische Effektdaten limnisch</b>											
Metribuzin Sencor 94.2%	Algen	<i>Anabaena flos aquae</i>	Wachstumsrate	72	h	NOEC		0.061	3	A, S	Boeri et al., 1995a, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 541
Metribuzin Technical 91.0%	Cyanobakterien	<i>Anabaena flos aquae</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	NOEC	=	0.0032	1	B	Scheerbaum, 1998a, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 539
Metribuzin Technical 91.0%	Cyanobakterien	<i>Anabaena flos aquae</i>	Wachstumsrate	96	h	NOEC	=	<u>0.0032</u>	1	B	Scheerbaum, 1998a, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 539
Metribuzin Technical 95.3%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	72	h	NOEC	=	0.0032	1	B	Scheerbaum, 1996e, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 537
Metribuzin Technical 95.3%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	72	h	EC10	=	0.01	1	B	Scheerbaum, 1996e, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 537
Metribuzin 91.8%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	NOEC	=	0.0018	1	B	Heimbach, 1986, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 536
Metribuzin Technical 95.3%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	NOEC	=	0.0032	1	B	Scheerbaum, 1996e, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 537
			Geometrischer Mittelwert					<u>0.0024</u>			
Metribuzin Technical 95.3%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC10	=	0.004	1	B	Scheerbaum, 1996e, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 537
Metribuzin	Algen	<i>Navicula pelliculosa</i>	Keine Angabe	kA	-	NOEC	=	<u>0.0089</u>	1	kA	Bowers 1995, zitiert in RED (US-EPA 1998), Seite 66.
Technical Metribuzin	Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> )	Wachstum (Biomasse)	96	h	NOEC	=	0.019	3	C, E, P	Fairchild et al., 1997
Technical 14C-Sencor 99.0%	Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> ( <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> )	Wachstumsrate	72	h	NOEC	=	<u>0.0025</u>	1	B	Dorgerloh, 2000b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 536
Metribuzin	Algen	<i>Skeletonema costatum</i> (marin)	Keine Angabe	kA	-	NOEC	=	<u>0.0058</u>	1	D, M	Bowers 1995, zitiert in RED (US-EPA 1998), Seite 66.
Technical Sencor 94.2% Metribuzin	Wasserpflanzen	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum Frondzahl	14	d	NOEC	=	0.088	1	A1	Boeri et al., 1995b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 548
Technical Sencor 94.2% Metribuzin	Wasserpflanzen	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum Trockengewicht	14	d	NOEC	=	<u>0.018</u>	1	A1	Boeri et al., 1995b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 548
Metribuzin Technical, 91.0%	Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum Frondzahl	7	d	NOEC	=	0.001	1	B	Scheerbaum, 1998b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 549

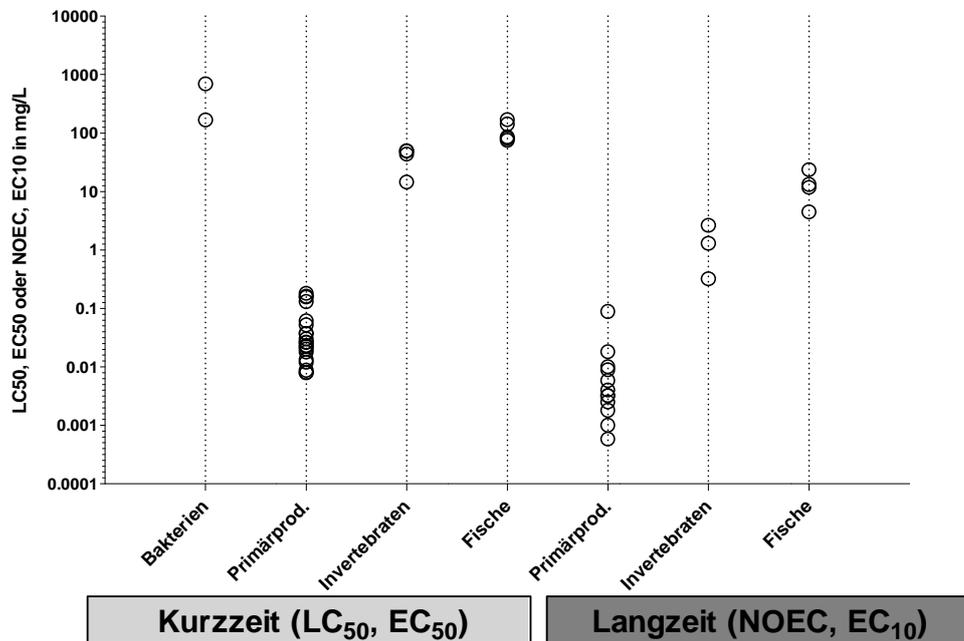
Testsubstanz	Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/L]	Validität	Notiz	Literaturquelle
Metribuzin Technical, 91.0%	Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum (Biomasse (Trockengewicht))	14	d	NOEC	=	<u>0.00058</u>	1	B	Scheerbaum, 1998b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 549
Metribuzin Technical, 91.0%	Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum Frondzahl	14	d	NOEC	=	0.00058	1	B	Scheerbaum, 1998b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 549
Sencor technical 93%	Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität und Zeit bis zum ersten Nachwuchs	21	d	NOEC	=	2.62	1	A	Gagliano & Bowers, 1993, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 531
Sencor technical 93%	Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion (Anzahl Nachkommen pro Elterntier und Tag)	21	d	NOEC	=	1.29	1	A	Gagliano & Bowers, 1993, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 531
Metribuzin Technical 95.3%	Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	NOEC	=	0.32	1	B	Noack und Scheerbaum, 1996, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 532
			Geometrischer Mittelwert	21	d	NOEC	=	<u>0.64</u>			
Sencor Technical 94%	Krebstiere	<i>Pacifastacus leniusculus</i>	Histopathologie	30	d	NOEC	=	0.52	R3, C3	B	Koutnik <i>et al.</i> 2014
Metribuzin 93.5%	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	21	d	NOEC	=	5.6	1	B, G	Bogers, 1989, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 520
Metribuzin Technical 95.3%	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Reduzierte Nahrungsaufnahme	21	d	NOEC	=	3.2	1	B, G	Scheerbaum, 1996c, zitiert im EC DAR, 2005 Seite 511.
Metribuzin Technical 95.3%	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	21	d	NOEC	=	32	1	B, G	Scheerbaum, 1996c, zitiert im EC DAR, 2005 Seite 511.
Sencor Technical 94% a.s	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Larven Mortalität	95	d	NOEC	=	11.7	1	A	Dorgerloh, 2002, zitiert in EC DAR, 2005, Seite 522, Neuauswertung der Studie von Gagliano & Roney 1992'
Sencor Technical 94% a.s	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Schlupfrate	95	d	NOEC	≥	48	1	A	Dorgerloh, 2002, zitiert in EC DAR, 2005, Seite 522, Neuauswertung der Studie von Gagliano & Roney 1992'
Sencor Technical 94% a.s.	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Überleben	95	d	NOEC	=	11.7	1	A	Dorgerloh, 2002, zitiert in EC DAR, 2005, Seite 522, Neuauswertung der Studie von Gagliano & Roney 1992'
Sencor Technical 94% a.s.	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Wachstum (Länge)	95	d	NOEC	<	3.0	1	A	Dorgerloh, 2002, zitiert in EC DAR, 2005, Seite 522, Neuauswertung der Studie von Gagliano & Roney 1992'
Sencor Technical 94% a.s.	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Wachstum Länge	95	d	EC10	=	<u>4.43</u>	1	A	Dorgerloh, 2002, zitiert in EC DAR, 2005, Seite 522, Neuauswertung der Studie von Gagliano & Roney 1992'
Sencor Technical 94% a.s.	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Zeit bis zum Aufschwimmen	95	d	NOEC	=	23.5	1	A	Dorgerloh, 2002, zitiert in EC DAR, 2005, Seite 522, Neuauswertung der Studie von Gagliano & Roney 1992'
Sencor Technical 94% a.s.	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Zeit bis zum Schlüpfen	95	d	NOEC	≥	48	1	A	Dorgerloh, 2002, zitiert in EC DAR, 2005, Seite 522, Neuauswertung der Studie von Gagliano & Roney 1992'
Metribuzin 93.9%	Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Larven Mortalität	36	d	NOEC	=	13.1	1	A	Gries, 2001, zitiert im EC DAR 2005, Seite 524
Metribuzin 93.9%	Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Morphologie und Verhalten	36	d	NOEC	≥	29	1	A	Gries, 2001, zitiert im EC DAR 2005, Seite 524
Metribuzin 93.9%	Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Schlupfrate (d 4)	36	d	NOEC	≥	29	1	A	Gries, 2001, zitiert im EC DAR 2005, Seite 524
Metribuzin 93.9%	Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Wachstum Länge und Gewicht	36	d	NOEC	=	<u>13.1</u>	1	A	Gries, 2001, zitiert im EC DAR 2005, Seite 524
Metribuzin 93.9%	Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Zeit bis zum Schlüpfen (d 4)	36	d	NOEC	≥	29	1	A	Gries, 2001, zitiert im EC DAR 2005, Seite 524

Testsubstanz	Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/L]	Validität	Notiz	Literaturquelle
<b>Tests mit Formulierungen</b>											
<b>akute Daten limnisch</b>											
Formulierung Sencor 70.7%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	72	h	EC50	=	0.013	1	B	Heimbach, 1989b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 544
Formulierung Mistral 71.2% Metribuzin	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	72	h	EC50	=	0.021	1	B	Scheerbaum, 1996f, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 545
Formulierung Sencor 70.7%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	0.047	1	B	Heimbach, 1989b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 544
Formulierung Mistral 71.2% Metribuzin	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	0.028	1	B	Scheerbaum, 1996f, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 545
Metribuzin WG70 70.9%	Algen	<i>Scenedesmus obliquus</i>	Wachstumsrate	48	h	EC50	=	<u>0,0126</u>	R3, C3	C	Lürling 2011
Formulierung Mistral 71.2% Metribuzin	Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	41.3	1	B	Noack und Scheerbaum, 1996, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 529
Formulierung Sencor 75	Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	130	2	C	Buhl & Faerber, 1989
Sencor WG 70	Fische	<i>Carassius auratus</i>	Histopathologie/Biomarker	96	h	LOEC	≤	5	C3	B	Husak <i>et al.</i> 2014
Formulierung Mistral 71.2% a.s.	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	95.6	1	B	Scheerbaum, 1996d, zitiert im EC DAR, 2004 Seite 518.
Formulierung Mistral 71.2% a.s.	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	NOEC	=	41.3	1	B	Scheerbaum, 1996d, zitiert im EC DAR, 2004 Seite 518.
Sencor WG 70	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss (Juveniles)</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	62.51	2	B	Veliseck 2008
<b>chronische Daten limnisch</b>											
Formulierung Sencor 70.7%	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate und Biomasse	72	h	NOEC	=	0.0032	1	B	Heimbach, 1989b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 544
Formulierung Mistral 71.2% Metribuzin	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	72	h	EC10	=	0.007	1	B	Scheerbaum, 1996f, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 545
Formulierung Mistral 71.2% Metribuzin	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	72	h	NOEC	=	0.007	1	B	Scheerbaum, 1996f, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 545
Formulierung Mistral 71.2% Metribuzin	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC10	=	0.014	1	B	Scheerbaum, 1996f, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 545
Formulierung Mistral 71.2% Metribuzin	Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	NOEC	=	0.007	1	B	Scheerbaum, 1996f, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 545
Formulierung Sencor 70%	Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	NOEC	=	4	1	B	Heimbach, 1989a, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 535
Sencor WG 70% a.s.	Fische	<i>Cyprinus carpio</i>	Wachstum (Gewicht und Länge)	30	d	LOEC	=	0.9	2	B	Štěpánová <i>et al.</i> , 2012
Sencor WG 70% a.s.	Fische	<i>Danio rerio</i>	Mortalität (OECD 215)	28	d	EC50	=	53	2	B	Plhalova <i>et al.</i> , 2012
Sencor WG 70% a.s.	Fische	<i>Danio rerio</i>	Wachstumsrate Gewicht	28	d	NOEC	=	16	2	B	Plhalova <i>et al.</i> , 2012
Sencor WG 70% a.s.	Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	21	d	NOEC	=	7.08	1	B, G	Grau, 1989b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 521
<b>Mikro-/Mesokosmenstudien</b>											
Metribuzin WG 70	Phytoplankton										Heimbach <i>et al.</i> 2000, zitiert in EC DAR 2005

## Notizen

- A Gemessene Testkonzentrationen für Effektbestimmung verwendet
- A1 Gemessene Testkonzentration zu Testbeginn für Effektbestimmung verwendet
- B Nominale Testkonzentrationen für Effektbestimmung verwendet, gemessene Wiederfindung  $\pm 20\%$  der Nominalen
- C Nominale Testkonzentrationen für Effektbestimmung verwendet. Keine chemische Analyse
- D Keine Angabe darüber ob nominale oder gemessene Konzentration verwendet wurde
- E Die Kulturen wurden nur einmal täglich geschüttelt. Gemäss OECD 201 sollten die Kulturen aber konstant geschüttelt werden um die Algen in Suspension zu halten und die Versorgung mit CO<sub>2</sub> zu gewährleisten. Keine klaren Informationen über die Verwendung von Lösungsvermittlern (Es heisst, dass für die Stammlösungen Aceton oder Wasser verwendet wurde, es steht aber nichts über die maximale Konzentration der Lösungsvermittler in den Testansätzen)
- F Die Konzentration des Lösungsvermittlers betrug  $\leq 0.1\%$  (v/v) und war auch nicht gleich für alle getesteten Verdünnungen. Nach TGD for EQS (2011, Seite 134) dürfen Lösungsvermittler nur bis zu einem Anteil von 0.01% in den Testlösungen enthalten sein.
- G Testdauer zu kurz für AA-EQS Herleitung (<28 Tage)
- M Keine Angaben zur Salinität
- P Keine Angaben zur Reinheit
- R Semi-statische Exposition
- S Statische Exposition
- T Exposition im Durchfluss-System

## 5 Grafische Darstellung der Effektdaten



**Abbildung 1:** Grafische Darstellung aller validen Kurzzeit- und Langzeit-Effektdaten aus Tabelle 2 für Metribuzin für die Gruppen der Bakterien (nur im akuten Datensatz), Primärproduzenten (Cyanobakterien, Algen und höheren Wasserpflanzen), Invertebraten und Fische. Die Standardabweichung der logarithmierten akuten Werte beträgt 1.73.

Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, ist die Gruppe der Primärproduzenten (Cyanobakterien, Algen und Wasserpflanzen) sowohl im akuten wie auch im chronischen Datensatz die empfindlichste. Im chronischen Datensatz stammt der tiefste Wert von einem Test mit einer Wasserlinse, im akuten Datensatz von einer marinen Kieselalge.

### 5.1 Vergleich marine/limnische Organismen

Es liegen zu wenig marine Daten vor, um zu ermitteln, ob ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen marinen und limnischen Daten vorliegt. Da auch sonst keine Hinweise vorliegen, dass diese empfindlicher reagieren könnten, werden sie mit den limnischen Daten gemeinsam bewertet.

## 6 Herleitung der EQS

Um chronische und akute Qualitätsziele herzuleiten, kann die Assessmentfaktor (AF) - Methode auf der Basis von akuten und chronischen Toxizitätsdaten 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.

## 7 Chronische Toxizität

### 7.1 AA-EQS Herleitung mit AF-Methode

Es liegen belastbare chronische Effektdaten für die taxonomischen Gruppen der Primärproduzenten, Krebstiere und Fische vor (Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Übersicht zu den kritischen Toxizitätswerten für Wasserorganismen aus längerfristigen Untersuchungen für Metribuzin.

Gruppe	Art	Wert	Konz. in mg/L	Literaturquelle
<b><u>Basisdatensatz</u></b>				
Primärproduzenten	<i>Lemna minor</i>	NOEC	0.00058	Scheerbaum, 1998b, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 549
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	0.64	Geometrischer Mittelwert aus: Gagliano & Bowers, 1993, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 531 Noack und Scheerbaum, 1996, zitiert im EC DAR, 2005, Seite 532
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC	4.43	Dorgerloh, 2002, zitiert in EC DAR, 2005, Seite 522, Neuauswertung der Studie von Gagliano & Roney 1992'

Wenn Daten aus drei trophischen Ebenen vorhanden sind und die empfindlichste Art im Datensatz vertreten ist, kann gemäss TGD for EQS (EC, 2011) ein Assessmentfaktor von 10 verwendet werden. Dies ist hier der Fall, deshalb kann folgendes Langzeitkriterium berechnet werden.

$$\text{AA-EQS}_{\text{AF}} = 0.00058 \text{ mg/L} / 10 = 0.000058 \text{ mg/L} = \mathbf{0.058 \mu\text{g/L}}$$

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

Die Ableitung eines AA-EQS mittels SSD ist aufgrund einer unzureichenden Anzahl chronischer Daten nicht möglich.

## **7.3 AA-EQS aus Mikro-/Mesokosmenstudien**

Es liegt lediglich eine Freiland-Mikrokosmenstudie vor, in welcher Metribuzin als Formulierung (WG 70) getestet wurde, und die daher nicht direkt zu AA-EQS Ableitung verwendet werden kann (Heimbach et al. 2000 zitiert in EC DAR 2005; Ergebnisse auch in Brock *et al.* 2004). Der tiefste NOEC für Primärproduzenten, der an aufeinanderfolgenden Messtagen auftrat (und daher als robuster anzusehen ist als ein NOEC basierend auf einer Einzelmessung), lag bei 5.6 µg/L. An einzelnen Messtagen lag der NOEC bei < 1.8 µg/L. Ein NOEC von 5.6 µg/L wurde auch für die Effekte auf den gelösten Sauerstoff und pH-Wert bestimmt, was vermutlich indirekt durch die Effekte auf Primärproduzenten zu erklären ist. Die Signifikanz der Ergebnisse wurde im DAR allerdings eingeschränkt, da pro Testansatz nur zwei Replikate vorliegen und die für den Wirkmechanismus von Metribuzin relevanteste Organismengruppe nicht ausreichend vertreten war.

## **7.4 AA-EQS Schlussfolgerung**

Es ist lediglich eine AA-EQS-Herleitung mittels AF-Methode möglich. Daher wird der **AA-EQS<sub>AF</sub> = 0.058 µg/L** vorgeschlagen.

## 8 Akute Toxizität

### 8.1 MAC-EQS Herleitung mit AF-Methode

Es liegen valide akute Effektdaten für die taxonomischen Gruppen Bakterien, Primärproduzenten, Krebstiere, Insekten und Fische vor (Tabelle 4).

**Tabelle 4:** Übersicht der kritischen akuten Toxizitätswerte für Wasserorganismen für Metribuzin.

Gruppe	Art	Wert	Konz. in mg/L	Literaturquelle
<b>Basisdatensatz</b>				
Primärproduzenten	<i>Skeletonema costatum</i>	EC50	0.0087	Bowers 1995, zitiert in RED (US-EPA 1998), Seite 66.
Krebstiere	<i>Pacifastacus leniusculus</i>	EC50	14.4	Velisek <i>et al.</i> 2013
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50	77.4	Geom. Mittelwert aus: Dorgerloh, 2000a & Scheerbaum, 1996b, beide zitiert im EC DAR, 2005 Seite 509.
<b>weitere</b>				
Bakterien	<i>Vibrio quinghaiensis sp.</i>	EC50	166.5	Zhu <i>et al.</i> , 2009
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	EC50	43.5	Buhl und Faerber, 1989

**Tabelle 5:** Gefährlichkeitsklassierung anhand der niedrigsten gemessenen EC50-Werte (UN 2015).

Risikoklasse	Niedrigster EC50-Wert	Erreichter Wert
Nicht eingestuft	>100mg/l	
3 (schädlich)	<100mg/l; >10 mg/l	
2 (giftig)	<10mg;>1mg/l	
1 (sehr giftig)	<1mg/l	x

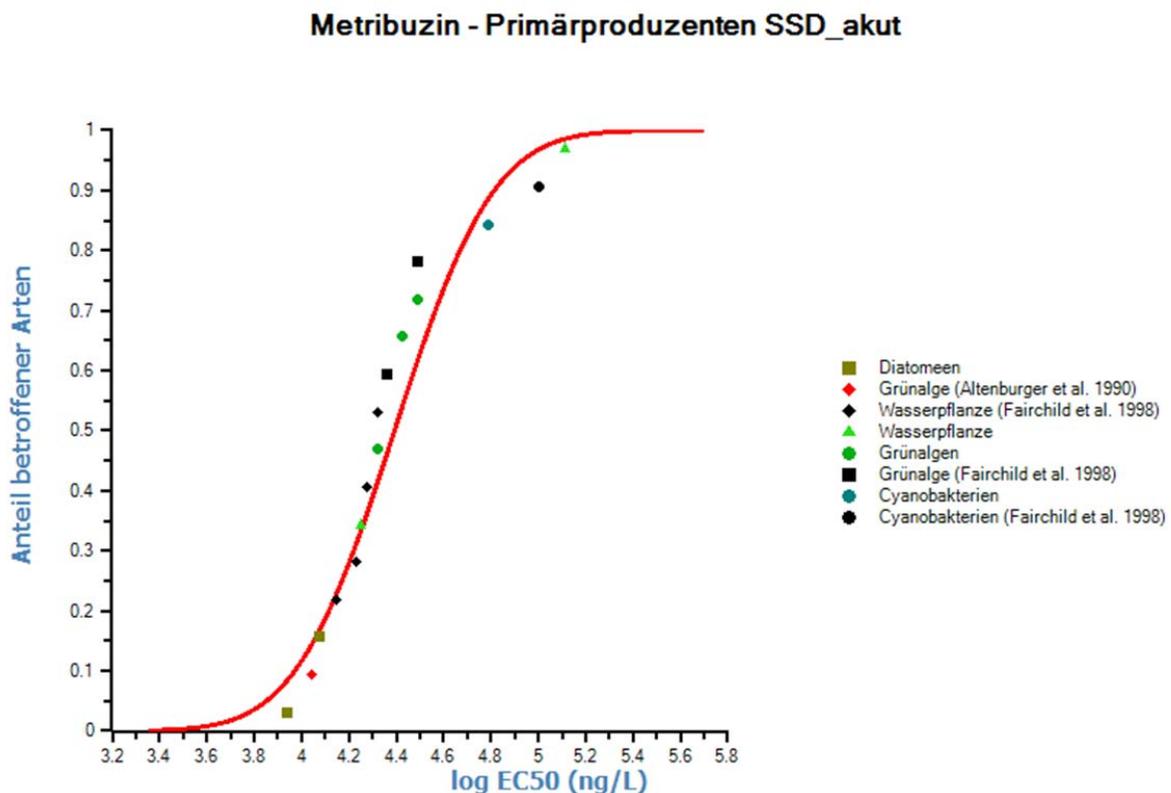
Metribuzin wird nach TGD for EQS als sehr giftig eingestuft (

Tabelle 5). Wenn akute Effektwerte für Vertreter aus drei taxonomischer Gruppen vorliegen, kann ein Sicherheitsfaktor von 100 verwendet werden. Der AF kann gemäss TGD for EQS (EC, 2011) auf 10 erniedrigt werden, wenn entweder die Standardabweichung der logarithmierten EC50-Werte < 0.5 ist oder der Wirkmechanismus bekannt ist und ein repräsentativer Vertreter der empfindlichsten Gruppe im Effektdatensatz mit dem tiefsten Wert vertreten ist. Die Diatomee *Skeletonema costatum* ist ein Vertreter der empfindlichsten taxonomischen Gruppe der Primärproduzenten und hat auch den tiefsten EC50-Wert (8.7 µg/L). Andere Primärproduzenten, darunter limnische Algen und Wasserpflanzen (e.g. *Lemna minor*), sind mit ähnlich tiefen EC50-Werten vertreten. Es ergibt sich folgende Herleitung:

$$\text{MAC-EQS (AF)} = 0.0087 \text{ mg/L} / 10 = 0.00087 \text{ mg/L} = \mathbf{0.87 \mu\text{g/L}}$$

## 8.2 MAC-EQS mit SSD Methode

Die Ableitung eines MAC-EQS mittels SSD ist aufgrund mangelnder akuter Daten nicht möglich. Im Falle einer spezifischen SSD für Primärproduzenten liegt dies vor allem daran, dass die Daten aus der Studie von Fairchild *et al.* (1998) sowie Altenburger *et al.* (1990) aufgrund einer bis zu zehnfachen Überschreitung der nach dem TGD für EQS zulässigen Höchstmenge an Lösungsvermittler invalidiert wurden. Zur Plausibilisierung des mittels AF-Methode hergeleiteten MAC-EQS wurde im Folgenden eine spezifische SSD unter Berücksichtigung aller validen Effektdaten und jener aus Fairchild *et al.* (1998) und Altenburger *et al.* (1990) angefertigt. Die resultierende SSD ist in Abbildung 2 dargestellt (Details im Appendix). Aus ihr ergäbe sich ein HC5 von 6.9 µg/L, woraus sich unter Verwendung des Standard-AF von 10 ein **MAC-EQS<sub>SSD</sub>** von **0.69 µg/L** ergeben würde.



**Abbildung 2:** SSD der belastbaren akuten EC50-Werte der Primärproduzenten (Cyanobakterien, Algen und Wasserpflanzen) aus Tabelle 2, sowie den nicht belastbaren EC50-Werten aus Fairchild *et al.* 1998 (schwarze Symbole) und Altenburger *et al.* 1990 (rotes Symbol) - berechnet mit dem Programm ETX 2.1 (van Vlaardingen and Traas 2004).

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

Es sind keine validen Kurzzeituntersuchungen mit Mikro- oder Mesokosmen vorhanden, so dass ein MAC-EQS basierend auf Mikro-/Mesokosmenstudien nicht abgeleitet werden kann.

### **8.4 MAC-EQS Schlussfolgerung**

Da die SSD mit akuten Effektdaten (Abb. 2) nicht zulässig ist (wurde nur zur Plausibilisierung erstellt), ist lediglich eine AA-EQS-Herleitung mittels AF-Methode möglich. Daher wird der **AA-EQS<sub>AF</sub> = 0.87 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.

Für den DAR wurden keine BCF Bestimmung durchgeführt, da der  $\log K_{OW} < 3$  ist. In der EPI-Software (2011) wurden berechnete BCF Werte von 6.15 und 5.06 angegeben. Die  $\log K_{OW}$ -Werte aus der Tabelle 1 liegen zwischen 1.49 und 1.7 und stammen aus dem EC DAR und EPI, 2011. Insgesamt erscheint das Bioakkumulationspotential und auch das Risiko einer sekundären Intoxikation durch den Verzehr von Fisch aufgrund einer Anreicherung von Metribuzin in der Nahrungskette als gering.

## **10 Schutz der aquatischen Organismen**

Es liegen valide Effektdaten für Arten aus den taxonomischen Gruppen der Primärproduzenten, Krebstiere, Insekten und Fische vor. Aufgrund des Wirkmechanismus sollten Primärproduzenten am empfindlichsten auf Metribuzin reagieren. Dies wird durch den tiefsten chronischen (0.00058 mg/L) und tiefsten akuten Wert (0.0178 mg/L) bestätigt, welche von einem Test mit einer Kieselalge, bzw. einem Wasserlinsentest mit *Lemna minor* stammen (Bowers 1995, zitiert in RED (US-EPA 1998); Scheerbaum, 1998b, zitiert im EC DAR, 2005).

Der hier ermittelte **AA-EQS von 0.058 µg/L** und der **MAC EQS von 0.87 µg/L** sollten einen ausreichenden Schutz für alle Organismen im aquatischen Lebensraum bieten. Die provisorische SSD zeigt, dass ein SSD-basierter MAC-EQS wahrscheinlich in einem ähnlichen Bereich liegen würde. Die Gefahr einer sekundären Intoxikation liegt nicht vor.

## **11 Änderungen gegenüber der Version vom 17.10.2014**

Es konnten einige neuere Studien für den Effektdatensatz recherchiert werden. Zusätzlich wurden Effektwerte übernommen, welche im US-amerikanischen Metribuzin-Registrierungsdokument (RED, US-EPA 1998) aufgeführt wurden. Insgesamt ergab sich dadurch keine Veränderung des AA-EQS-Vorschlags, hingegen eine Verringerung des MAC-EQS-Vorschlags von 1.78 µg/L auf nunmehr 0.87 µg/L. Eine provisorische SSD mit EC50-Werten für Algen und Wasserpflanzen, für die auch Werte aus zwei als nicht valide eingestufte Studien verwendet wurden, ergibt einen MAC-EQS<sub>SSD</sub> im Bereich des mit der AF-Methode abgeleiteten MAC-EQS Vorschlags.

## 12 Referenzen

- Altenburger R, Bödeker W, Faust M, Horst Grimme L (1990): Evaluation of the isobologram method for the assessment of mixtures of chemicals. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 20, 98-114.
- Boeri R.L., Magazu J.P. and Ward T.J. (1995a) Toxicity of Sencor to the freshwater algae *Anabena flos-aquae*. Source: Bayer Corp., Owner: Bayer AG, unpublished report No.: 106974, Date: 1995-12-11, Additional calculation: Anderson, J.P. E, Date: 1998-01-15. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 541.
- Boeri R.L., Magazu J.P. and Ward T.J. (1995b) Toxicity of Sencor to the duckweed *Lemna gibba* G3. Source: Bayer Corp., Owner: Bayer AG, unpublished report No.: 106982, Date: 1995-12-11. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 548.
- Bogers M. (1989) Metribuzin - 21-day prolonged toxicity study in the rainbow trout (Semi-Static Test). Source: RCC NTOX B. V., Owner: Bayer AG, unpublished report No.: 011418, Date: 1989-05-30. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 520.
- Brock T C M, Crum S J H, Deneer J W, Heimbach F, Roijackers R M M, Sinkeldam J A (2004): Comparing aquatic risk assessment methods for the photosynthesis-inhibiting herbicides metribuzin and metamitron. *Environ. Pollut.* 130, 403-426.
- Buhl K.J. and Faerber N.L. (1989) Acute toxicity of selected herbicides and surfactants to larvae of the midge *Chironomus riparius*. *Archives of environmental contamination and toxicology* 18(4): 530-536
- Dorgerloh M. (2000a) Metribuzin - Acute toxicity (96h) to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in a static test. Bayer AG, unpublished report No.: DOM 20041, Date: 2000-08-07. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 509.
- Dorgerloh M. (2000b) Toxicity of <sup>14</sup>C-Sencor to the green alga *Selenastrum capricornutum*. Bayer AG, unpublished report No.: DOM 20042, Date: 2000-07-18. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 536.
- Dorgerloh M. (2002) Early life stage toxicity of sencor technical to the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) Under flow-through conditions. Bayer AG, unpublished report No. DOM 22001, 2002-01-15. [Zitiert im EC DAR, 2005]. Seite 522.
- EC (2006) Final review report for the active Substance METRIBUZIN Finalised in the standing committee on the food chain and animal health at its meeting on 24 November 2006 in view of the inclusion of metribuzin in Annex I of Directive 91/414/EEC. SANCO/10051/2006 – rev. 1.
- 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).
- EC DAR (2005) Draft Assessment Report (DAR), (public version). Initial risk assessment provided by the rapporteur member state Germany for existing active substance: MERTRIBUZIN of the second stage of review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC.
- 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).
- Fairchild J., Ruessler D., Haverland P. and Carlson A. (1997) Comparative sensitivity of *Selenastrum capricornutum* and *Lemna minor* to sixteen herbicides. *Archives of environmental contamination and toxicology* 32(4): 353-357
- Fairchild J.F., Ruessler D.S. and Carlson A.R. (1998) Comparative sensitivity of five species of macrophytes and six species of algae to atrazine, metribuzin, alachlor, and metolachlor. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17(9): 1830-1834
- Gagliano G. and Bowers L.M. (1993) Chronic toxicity of Sencor technical to waterflea (*Daphnia magna*) Under flow-through conditions Source: Bayer Corp., Owner: Bayer AG, unpublished report No.: 105023, Date: 1993-03-13. [Zitiert im EC DAR, 2005]. Seite 531.
- Grau R. (1989a) Metribuzin techn - Acute toxicity (96 hours) to golden Orfe (*Leuciscus idus melanotus*) in a static test. Bayer AG, unpublished report No.: F0-1175, Date 1989-03-23. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 513.

- Grau R. (1989b) Toxicity of Sencor WG 70 to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) with prolonged exposure (21 days). Bayer AG, unpublished Report No.: FF-257, Date: 1989-07-28. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 521.
- Gries T. (2001) Metribuzin (DIC 1486): Early life-stage toxicity test with fathead minnow (*Pimephales promelas*) under flow-through conditions. Source: Springborn Laboratories (Europe) AG, Owner: Bayer AG, unpublished report No.: 1022.012.122, Date: 2001-09-11. [Zitiert em EC DAR, 2005] Seite 524.
- Heimbach F. (1986) Growth Inhibition of green algae (*Scenedesmus subspicatus*) caused by metribuzim (techn.). Bayer AG, unpublished report No.: HBF/AL 24, DAte 1986-06-02. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 536.
- Heimbach F. (1989a) Influence of <sup>R</sup>Sencor WG 70 on reproduction of water fleas (*Daphnia magna*). Bayer AG, unpublished report No.: HBF/rDm 14 Date: 1989-07-17. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 535.
- Heimbach F. (1989b) Growth inhibition of Green Algae (*Scenedesmus subspicatus*) by Sencor WG 70. Bayer AG, unpublished report.: HBF/AL 59, Date: 1989-06-22. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 544.
- Hendel B. (2000) Acute toxicity of metribuzin techn. to waterfleas (*Daphnia magna*). Bayer AG, unpublished report No.: HDB / Dm 230, DAte: 2000-09-25. [ Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 525.
- Husak V V, Mosiichuk N M, Maksymiv I V, Sluchykh I Y, Storey J M, Storey K B, Lushchak V I (2014): Histopathological and biochemical changes in goldfish kidney due to exposure to the herbicide Sencor may be related to induction of oxidative stress. *Aquat. Toxicol.* 155, 181-189.
- ICS (2004) ICS-Datenbank, Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS). Stand 2004. Umweltbundesamt, Berlin, Deutschland.
- Jahnel J, Neamtu M, Abbt-Braun G, Haak D, Goradalla B (2004): Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern für flussgebietsspezifische Stoffe. Stoffdatenblatt für Metribuzin; Länderfinanzierungsprogramm Wasser und Boden 2003 (LAWA-Projekt-Nr. O 10.03). DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut. Prof. Dr.Dr. habil F.H. Frimmel
- Jansson C. and Kreuger J. (2010) Multiresidue analysis of 95 pesticides at low nanogram/liter levels in surface waters using online preconcentration and high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International* 93(6): 1732-1747
- 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.
- Koutnik D, Stara A, Zuskova E, Kouba A, Velisek J (2014): The effect of subchronic metribuzin exposure to signal crayfish (*Pacifastacus leniusculus* Dana 1852). *Neuroendocrinol. Lett.* 35, 51-56.
- Lüring M (2011): Metribuzin impairs the unicell-colony transformation in the green alga *Scenedesmus obliquus*. *Chemosphere* 82, 411-417.
- McCorkle F.M., Chambers J.E. and Yarbrough J.D. (1977) Acute toxicities of selected herbicides to fingerling channel catfish, *Ictalurus punctatus*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 18(3): 267-270
- 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.
- Nicholson R.B. and Suprenant D.C. (1986) Acute toxicity of Sencor to sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*) Source: Mobay Corp., Owner: Bayer AG, unpublished report No.; 729m Date; 1986-03-13. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 515.
- Noack M. (1996a) Metribuzin tec. - Acute immobilisation test (48h) to *Daphnia magna* STRAUS. Dr. U. Noack-Laboratorium für angewandte Biologie, Sarstedt, Germany, unpublished report no.: DA151351, October 22, 1996. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 526.
- Noack M. und Scheerbaum (1996) Mistral (70% Metribuzin) - acute immobilisation test (48h) to *Daphnia magna* STRAUS; Dr. U. Noack-Laboratorium für angewandte Biologie, Sarsedt, Germany, unpublished report no.: DA151361, October 22, 1006. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 529.

- Noack M. und Scheerbaum (1996c) Metribuzin rec.- *Daphnia magna* reproduction test (21d); Dr. U. Noack Laboratorium für angewandte Biologie, Sarstedt, Germany, unpublished report no.: DRE51351, October 22, 1996. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 532.
- OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juni 2016. BGBl. I S. 1373.
- Padilla S, Corum D, Padnos B, Hunter D, Beam A, Houck K, Sipes N, Kleinstreuer N, Knudsen T, Dix D (2012): Zebrafish developmental screening of the ToxCast™ Phase I chemical library. *Reproductive Toxicology* 33, 174-187.
- Pavlic Z., Stjepanovic B., Horvatic J., Persic V., Puntaric D., Culig J. (2006) Comparative Sensitivity of Green Algae to Herbicides Using Erlenmeyer Flask and Microplate Growth-Inhibition Assays. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 76:883–890
- Plhalova L., Stepanova S., Praskova E., Chromcova L., Zelnickova L., Divisova L., Skoric M., Pistekova V., Bedanova I. and Svobodova Z. (2012) The effects of subchronic exposure to metribuzin on *Danio rerio*. *The Scientific World Journal* 2012
- RIVM (2013) Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Niederlande. URL: [www.rivm.nl/rvs](http://www.rivm.nl/rvs)
- Scheerbaum D. (1996a) Metribuzin tec. - Fish (golden orfe), acute toxicity test, 96h; Dr. U. Noack-Laboratorium für angewandte Biologie, Sarstedt, Germany, unpublished report no.: FAG51351, Oktober 22, 1996. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 514.
- Scheerbaum D. (1996b) Metribuzin tec. - Fish (rainbow trout), acute toxicity tet, 96h; Dr. U. Noack- Laboratorium für angewandte Biologie, Sarstedt, Germany, unpublished report no.: FAR513151, Oktober 22, 1996. [Zitiert im EC DAR, 2005]. Seite 509.
- Scheerbaum D. (1996c) Metribuzin tec. - Fish (rainbow trout), prolonged toxicity test, 21 days (semi-static); Dr. U. Noack-Laboratorium für angewandte Biologie, Sarstedt, Germany, unpublished report no.: FVR51351, October 22, 1996. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 511.
- Scheerbaum D. (1996d) Mistal ( 70% Metribuzin) - fish (rainbow trout), acute toxicity test, 96 h; Dr. U. Noack-Laboratorium für angewandte Biologie, Sarstedt, Germany, unpublished report no. FAR51361, October 22, 1996. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 518.
- Scheerbaum D. (1996e) Metribuzin tec. - Alga, growth inhibition test; Dr. U. Noack- Laboratorium für angewandte Biologie, Sarsedt, Germany, unpublished report no.: SSO51351, October 22, 1996. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 537.
- Scheerbaum D. (1996f) Mistral (70% Metribuzin) - alga groth inhibition test; Dr. U. Noack - Laboratorium für angewandte Biologie, Sarsedt, Germany, unpublished report no.: SSO51361, October 22, 1996.[Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 545.
- Scheerbaum D. (1998a) Metribuzin tec. - Alga, growth inhibition test (*Anabena flos-aqua* 96 [h] ); Dr. U. Noack-Laboratorium für angewandte Biologie, Sarsedt, Germany, unpublished report no.: SAO57281, August 5, 1998. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 539.
- Scheerbaum D. (1998b) Metribuzin tec. - *Lemna minor*, semi-static phytotoxicity test, 14d; Dr. U. Noack-Laboratorium für angewandte Biologie Sarstedt, Gemany, unpublished report no.: TLA57283, August 5, 1998. [Zitiert im EC DAR, 2005] Seite 549.
- Schneider E. (1996) Metribuzin – hydrolysis in wate rat three pH values: Dr. G. Krebs Analytik, Köln, Germany, unpublished report no.: PR96/008, August 7, 1996 (Applicant B) [Zitiert im EC DAR; 2005] Seite 441.
- Štěpánová S., Doleželová P., Plhalová L., Prokeš M., Maršálek P., Škorič M. and Svobodová Z. (2012) The effects of metribuzin on early life stages of common carp (*Cyprinus carpio*). *Pesticide Biochemistry and Physiology* 103(2): 152-158
- Tomlin C.D.S. (2006) *The Pesticide Manual*, British Crop Production Council (BCPC), 14th Edition.
- UN (2015): *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*, 6th revised edition ed. United Nations, New York.

- US-EPA (1998) Reregistration eligibility decision (RED): Metribuzin (EPA 738-R-97-006) Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances, United States Environmental Protection Agency (US EPA), Washington, D.C.
- van Vlaardingen P, Traas T (2004): ETX Bilthoven, Niederlande: RIVM - National Institute of Public Health and the Environment, 2.1 ed.
- Velisek J., Svobodova Z., Piackova V., Novotny L., Blahova J., Sudova E. and Maly V. (2008) Effects of metribuzin on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). VETERINARNI MEDICINA-PRAHA- 53(6): 324
- Velisek J, Kouba A, Stara A (2013): Acute toxicity of triazine pesticides to juvenile signal crayfish (*Pacifastacus leniusculus*). Neuroendocrinol. Lett. 34, 31-36.
- Wilkinson A D, Collier C J, Flores F, Negri A P (2015): Acute and additive toxicity of ten photosystem-II herbicides to seagrass. Scientific Reports 5.
- Yang Z, Dong B, Wu J (2004): [Sensitivity of *Chlorella vulgaris* to metribuzin, puma and alachlor] in Chinese. Ying yong sheng tai xue bao= The journal of applied ecology/Zhongguo sheng tai xue xue hui, Zhongguo ke xue yuan Shenyang ying yong sheng tai yan jiu suo zhu ban 15, 1621-1625.
- Zhu X.-W., Liu S.-S., Ge H.-L. and Liu Y. (2009) Comparison between the short-term and the long-term toxicity of six triazine herbicides on photobacteria Q67. Water research 43(6): 1731-1739

## 13 Appendix

**Tabelle A 1:** Goodness of fit“ für die SSD der akuten EC50 Werte für aller Primärproduzenten (inkl. nicht valider Daten aus Fairchild et al. 1998 und Altenburger et al. 1990) - berechnet mit dem Programm ETX 2.1 (van Vlaardingen *et al.* 2004).

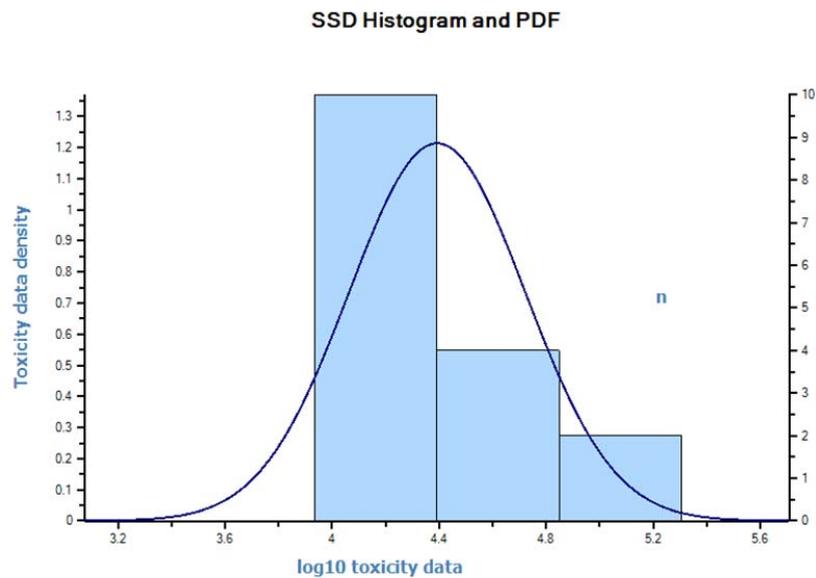
Anderson-Darling test for normality				
Sign. level	Critical	Normal?		
0.1	0.631	Rejected	AD Statistic:	0.641299
0.05	0.752	Accepted	n:	16
0.025	0.873	Accepted		
0.01	1.035	Accepted		

Kolmogorov-Smirnov test for normality				
Sign. level	Critical	Normal?		
0.1	0.819	Accepted	KS Statistic:	0.815901
0.05	0.895	Accepted	n:	16
0.025	0.995	Accepted		
0.01	1.035	Accepted		

Cramer von Mises test for normality				
Sign. level	Critical	Normal?		
0.1	0.104	Accepted	CM Statistic:	0.101248
0.05	0.126	Accepted	n:	16
0.025	0.148	Accepted		
0.01	0.179	Accepted		



**Abbildung A 1:** Histogramm für die SSD der akuten EC50 für alle Primärproduzenten (inkl. nicht valider Daten aus Fairchild et al. 1998 und Altenburger et al. 1990) - berechnet mit dem Programm ETX 2.1 (van Vlaardingen *et al.* 2004).

Tabelle A 2: HC5 der SSD der akuten EC50 Werte für alle Primärproduzenten (inkl. nicht valider Daten aus Fairchild et al. 1998 und Altenburger et al. 1990) - berechnet mit dem Programm ETX 2.1 (van Vlaardingen et al. 2004)

<b>Parameters of the normal distribution</b>		
Name	Value	Description
mean	4.392347	mean of the log toxicity values
s.d.	0.328779	sample standard deviation
n	16	sample size

<b>HC5 results</b>		
Name	Value	log10(Value)
LL HC5	3652.751	3.588596
HC5	<b>6926.877</b>	3.832464
UL HC5	10506.16	3.991207
sprHC5	2.876233	0.402611

<b>FA At HC5 results</b>		
Name	Value	Description
FA lower	1.045	5% confidence limit of the FA at standardised median logHC5
FA median	5	50% confidence limit of the FA at standardised median logHC5
FA upper	15.638	95% confidence limit of the FA at standardised median logHC5

<b>HC50 results</b>		
Name	Value	log10(Value)
LL HC50	17711.49	4.19023
HC50	24680.09	4.316668
UL HC50	34390.5	4.443107
sprHC50	1.941705	0.252876

<b>FA At HC50 results</b>		
Name	Value	Description
FA lower	34.04581	5% confidence limit of the FA at standardised median logHC50
FA median	50	50% confidence limit of the FA at standardised median logHC50
FA upper	65.95419	95% confidence limit of the FA at standardised median logHC50

Tabelle A 4: Daten, aus denen die SSD der akuten EC50-Werte für alle Primärproduzenten (inkl. nicht valider Daten aus Fairchild et al. 1998 und Altenburger et al. 1990) besteht - in der Reihenfolge steigender EC50-Werte.

Data no	EC50 [ng/L]	Spezies	Label	Validität
1	8700	<i>Skeletonema costatum</i>	Diatomeen	Ja
2	11100	<i>Chlorella fusca</i>	Grünalge (Altenburger et al. 1990)	Nein
3	11900	<i>Navicula pelliculosa</i>	Diatomeen	Ja
4	14000	<i>Ceratophyllum demersum</i>	Wasserpflanze (Fairchild et al. 1998)	Nein
5	17000	<i>Myriophyllum heterophyllum</i>	Wasserpflanze (Fairchild et al. 1998)	Nein
6	17800	<i>Lemna minor</i>	Wasserpflanze	Ja
7	19000	<i>Najas sp.</i>	Wasserpflanze (Fairchild et al. 1998)	Nein
8	21000	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Grünalgen	ja
9	21000	<i>Elodea canadensis</i>	Wasserpflanze (Fairchild et al. 1998)	Nein
14	23000	<i>Chlamydomonas reihardtii</i>	Grünalge (Fairchild et al. 1998)	Nein
10	26500	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Grünalgen	Ja
16	31000	<i>Chlorella vulgaris</i>	Grünalgen	Nein
11	31000	<i>Chlorella kessleri</i>	Grünalge (Fairchild et al. 1998)	Ja
12	61000	<i>Anabaena flos aquae</i>	Cyanobakterien	Ja
15	100000	<i>Microcystis sp.</i>	Cyanobakterien (Fairchild et al. 1998)	Nein
13	130000	<i>Lemna gibba</i>	Wasserpflanze	Ja