

2013

oekotoxzentrum
centre ecotox



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

EQS - Vorschlag des Oekotoxentrums für: *Methyl-Desphenyl-Chloridazon*

Literaturrecherche: 17.07.2013

Finale Version: 29.08.2014

Löschen der Daten zu Chloridazon und
Desphenyl-Chloridazon: 16.01.2024

EQS-Vorschläge

Methyl-Desphenyl-Chloridazon

AA-EQS: 37 µg/L

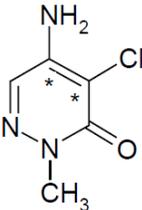
MAC-EQS: 3700 µg/L

Dieses Dossier basiert auf einem Dossier für Chloridazon, welches inzwischen aktualisiert wurde. Bei Aktualisierung wurde für Methyl-Desphenyl-Chloridazon kein EQS mehr hergeleitet. Zur Dokumentation der EQS-Herleitung für Methyl-Desphenyl-Chloridazon wurde das alte Dossier für Chloridazon redigiert in dem die EQS-Herleitung für Chloridazon und Desphenyl-Chloridazon gelöscht wurde.

1 Physikochemische Parameter

In Tabellen 1 wurden Identität und chemische/physikalische Parameter für Methyl-Desphenyl-Chloridazon 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 Angaben zu Methyl-Desphenyl-Chloridazon. **exp** = experimentell erhobene Werte; **est** = geschätzte Werte

Eigenschaften	Name/Wert	Referenz
IUPAC Name	5-amino-4-chloro-methylpyridazine-3-one	EC 2005c
Strukturformel		EC 2005c
<i>n</i> -Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient (log K_{ow})	0.33 (exp; 20°C)	Daum 2002, zitiert in EC 2005d
<i>Photostabilität</i>	<p>1.2 Tage (extrapoliert; natürliches Wasser; < 290 nm; 30 W m⁻²; konstantes künstliches Sonnenlicht; pH 8; TOC 12 -13 mg/L; Nitrat < 0.5 – 2 mg/L; 22°C; 5 mg/L)</p> <p>2.4 Tage (extrapoliert; natürliches Wasser; < 290 nm; 30 W m⁻²; künstliches Sonnenlicht; Tag:Nacht-Rhythmus von 12h:12h); pH 8; TOC 12 -13 mg/L; Nitrat < 0.5 – 2 mg/L; 22°C; 10 mg/L)</p>	Scharf 1998, zitiert in EC 2005c

2 Allgemeines

Anwendung:

Die Muttersubstanz Chloridazon wird in der Schweiz als Herbizid beim Anbau von Rote Beete (Rande) und Zucker-/Futterrüben gegen unerwünschte mono- und dikotyle Pflanzen angewendet.^a

Wirkungsweise:

Die Muttersubstanz Chloridazon ist ein Photosynthesehemmer. Es unterbricht die Elektronentransportkette in den Chloroplasten, in dem es an das D1-Protein im Photosystem II bindet (EC 2005a). Es wurden aber auch Effekte auf Phospholipidmembranen beschrieben (Suwalski et al. 1998). Bei der Zulassung wurde geschlossen, dass Unterschiede in der Empfindlichkeit von Pflanzen werden vermutlich durch unterschiedliche Abbauraten verursacht (EC 2005a) werden.

Chemische Analytik:

Tabelle 2 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von Methyl-Desphenyl-Chloridazon in Oberflächengewässern.

Nachweisgrenze (µg/L)	Bestimmungsgrenze (µg/L)	Methode	Referenz
Methyl-Desphenyl-Chloridazon			
0.01	0.03	LC-ESI-MS/MS ^a (beide Metabolite)	Kowal <i>et al.</i> 2012

^a Lösung in reinem Wasser künstlich hergestellt.

Stabilität und

Abbauprodukte:

Wenn die Muttersubstanz Chloridazon abgebaut wird, entstehen die Produkte Desphenyl-Chloridazon (5-amino-4-chloro-pyridazine-3-one; Metabolit B in EC 2005c) und Methyl-Desphenyl-Chloridazon (5-amino-4-chloro-methylpyridazine-3-one; Metabolit B-1 in EC 2005c).

Chloridazon hydrolysiert sehr langsam, ist jedoch weniger stabil unter Lichteinfluss (siehe Tabelle 1). Ein Abbautest mit künstlichem Sonnenlicht (2000 µE m⁻² s⁻¹) resultierte in einer Halbwertszeit von 6.3 Tagen (Ellenson *et al.* 1989 und Tanaka 1992, zitiert in EC 2005c). In einem Abbautest unter geringerer Lichtstärke (30 W m⁻² ≈ 150 µE m⁻² s⁻¹)^b wurde eine Halbwertszeit von 23.3 Tagen extrapoliert (Scharf 1998, zitiert in EC 2005c).

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

^b 1 Wm⁻² ≈ 5 µE m⁻² s⁻¹ (Frequently Asked Questions. [FAQ0017-0605](http://assets.sylvania.com/assets/documents/FAQ0017-0605) OSRAM SYLVANIA. Specialty Applications. How can I evaluate the effect of different light sources on plant growth? <http://assets.sylvania.com/assets/documents/FAQ0017-0605.ed512ef3-36b1-47cb->

Die Photostabilität von Methyl-Desphenyl-Chloridazon ist deutlich geringer als für Chloridazon mit einer Halbwertszeit von 1.2 Tagen (siehe Tabelle 1). Da alle gefundenen Biotests mit Methyl-Desphenyl-Chloridazon jedoch mit begleitender chemischer Analyse durchgeführt wurden und die Testkonzentrationen stabil waren, konnten alle Studien als valide eingestuft werden.

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 Effektwerte, 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

Existierende

Qualitätskriterien:

Für Methyl-Desphenyl-Chloridazon wurden keine Qualitätskriterien gefunden.

[b052-0f9ca74348ca.pdf](#) und QUANTUM Lichtmessgerät. Bedienungsanleitung

http://www.http://www.stepsystems.de/tl_files/stepsystems/Anleitungen/32800%20Quantum%20Meter.pdf.de/tl_files/stepsystems/Anleitungen/32800%20Quantum%20Meter.pdf

3 Effektdatensammlung

Tabelle 3 Effektdatensammlung für Methyl-Desphenyl-Chloridazon. Eine Bewertung der Validität wurde nach den Klimisch-Kriterien (Klimisch *et al.* 1997) durchgeführt. Literaturdaten, die in grau dargestellt werden, erfüllen nicht die Datenanforderungen nach dem TGD for EQS (EC 2011) hinsichtlich Verlässlichkeit und Relevanz, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden. Alle Werte stammen aus EC (2005d) und wurden als „face values“ übernommen und mit Klimisch 1 bewertet. Der Endpunkt Wachstumsrate wurde gemäss TGD for EQS bei Algen/Cyanobakterien dem Endpunkt Biomasse vorgezogen und Letztere grau dargestellt, falls für eine Art beide Endpunkte vorhanden sind. Falls bekannt, werden die Lebensstadien der Testorganismen hinter dem Namen angegeben. Weiter werden, falls vorhanden, Angaben zum Testsystem, zur chemischen Analytik und Reinheit, sowie zur Salinität bei Tests mit marinen Organismen gemacht.

EFFEKTDATENSAMMLUNG Methyl-Desphenyl-Chloridazon (Metabolit „B-1“)													
Sammelbezeichnung	Organismus (Lebensstadium bei Testbeginn)	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert (µg/L)	Chemische Analyse ^a	Testsystem ^b	Reinheit (%) / Salinität (‰)	Bemerkungen	Validität	Referenz
akute Daten limnisch													
Algen	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Biomasse	72	h	EC50	=	18'600	B	S	99.7	nach GLP	1	Reuschenbach 1999, zitiert in EC 2005d
Algen	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	37'100	B	S	99.7	nach GLP	1	Reuschenbach 1999, zitiert in EC 2005d
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i> (< 24 h)	Mortalität/Immobilisierung	48	h	EC50	>	100'000	B	S	99.7	nach GLP	1	Jatzek 1999, zitiert in EC 2005d
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i> (< 24 h)	Mortalität/Immobilisierung	48	h	NOEC	≥	100'000	B	S	99.7	nach GLP	1	Jatzek 1999, zitiert in EC 2005d
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i> (juvenil)	Mortalität	96	h	LC50	>	100'000	B	S	99.7	nach GLP	1	Zok 1999, zitiert in EC 2005d
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i> (juvenil)	Mortalität	96	h	NOEC	≥	100'000	B	S	99.7	nach GLP	1	Zok 1999, zitiert in EC 2005d
akute Daten marin													
keine													
chronische und subchronische Daten limnisch													
Algen	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Biomasse	72	h	EC10	=	9'900	B	S	99.7	nach GLP	1	Reuschenbach 1999, zitiert in EC 2005d
Algen	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC10	=	12'500	B	S	99.7	nach GLP	1	Reuschenbach 1999, zitiert in EC 2005d
chronische und subchronische Daten marin													
keine													

^a A = Testkonzentrationen zu Beginn und Testende gemessen und für Effektbestimmung verwendet; B = nominale Testkonzentrationen für Effektbestimmung verwendet, gemessene Wiederfindung ± 20 % der Nominalen; C = Testkonzentrationen basiert auf nominalen Werten; D = Zeitgewichteter Mittelwert berechnet nach OECD 211 (siehe „Bemerkungen“)

^b F = Durchfluss; R = semi-statisch; S = statisch

4 Graphische Darstellung der Effektdaten

Ausser für Algen (37.1 mg/L; siehe Tabelle 3) liegen die akuten Effektdaten für Methyl-Desphenyl-Chloridazon liegen alle über 100 mg/L. Die chronischen EC10-Werte für Algen liegen bei 12.5 mg/L (siehe Tabelle 3).

4.1 Vergleich marine/limnische Organismen

Es sind keine validen Effektwert für marine Organismen vorhanden und ein statistischer Vergleich der Empfindlichkeiten von limnischen und marinen Organismen ist nicht möglich.

5 Herleitung der EQS

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

6 Chronische Toxizität

6.1 AA-EQS Herleitung für Methyl-Desphenyl-Chloridazon mit AF-Methode

Tabelle 4 zeigt die kritischen Langzeiteffektwerte für Methyl-Desphenyl-Chloridazon.

Tabelle 4 Übersicht zu den kritischen Toxizitätswerten für Wasserorganismen aus längerfristigen Untersuchungen mit Methyl-Desphenyl-Chloridazon.

Gruppe	Art	Wert	Konz. in µg/L	Referenz
Algen/höhere Wasserpflanzen	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	EC10	12'500	Reuschenbach 1999, zitiert in EC 2005d
Krebstiere	Keine Effektdaten vorhanden			
Fische	Keine Effektdaten vorhanden			

Es sind nur Langzeiteffektdaten für einen Vertreter der Primärproduzenten (Algen) vorhanden. Gemäss TGD for EQS (EC 2011) muss der AA-EQS in diesem Fall mit einem AF von 1000 vom tiefsten akuten Effektwert abgeleitet werden. Der tiefste EC50-Wert von Methyl-Desphenyl-Chloridazon beträgt 37'100 µg/L (*Scenedesmus subspicatus*).

$$\text{AA-EQS (AF)} = 37'100 \mu\text{g/L} / 1000 \approx 37 \mu\text{g/L}$$

6.2 AA-EQS mit SSD-Methode

Es sind nicht genügend Daten vorhanden, um ein AA-EQS mittels SSD abzuleiten.

6.3 AA-EQS aus Mikro-/Mesokosmosstudien

Es sind keine Mikro- oder Mesokosmosstudien vorhanden.

7 Akute Toxizität

7.1 MAC-EQS Herleitung für Methyl-Desphenyl-Chloridazon mit AF-Methode

Tabelle 5 zeigt die kritischen akuten Effektwerte für Methyl-Desphenyl-Chloridazon.

Tabelle 5 Übersicht der kritischen akuten Toxizitätswerte für Wasserorganismen aus kurzfristigen Untersuchungen mit Methyl-Desphenyl-Chloridazon.

Gruppe	Art	Wert	Konz. in µg/L	Referenz
Algen/höhere Wasserpflanzen	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	EC50	37'100	Reuschenbach 1999, zitiert in EC 2005d
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	EC50	> 100'000	Jatzek 1999, zitiert in EC 2005d
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50	> 100'000	Zok 1999, zitiert in EC 2005d

Es sind Kurzzeiteffektdaten für alle trophischen Ebenen (Primärproduzenten, Invertebraten und Vertebraten) vorhanden. Es kann gemäss TGD for EQS (EC 2011) ein AF von 10 auf den tiefsten E/LC50 angewendet werden:

$$\text{MAC-EQS} = 37'1000 \mu\text{g/L} / 10 \approx 3'700 \mu\text{g/L}$$

7.2 MAC-EQS mit SSD-Methode

Es sind nicht genügend Daten vorhanden, um ein MAC-EQS mittels SSD abzuleiten.

7.3 MAC-EQS aus Mikro-/Mesokosmosstudien

Es sind keine Mikro- oder Mesokosmosstudien vorhanden.

8 Bioakkumulationsabschätzung

Das Bioakkumulationspotential soll gemäß TGD for EQS (2011) weiter untersucht werden, wenn der $\text{Log } K_{ow} \geq 3$ ist und/oder der Biokonzentrationsfaktor (BKF) > 100 beträgt. Der $\text{Log } K_{ow}$ von Chloridazon beträgt 1.2. In EC (2005d) wird keine Studie zur Bioakkumulation verlangt, da das Potential aufgrund des niedrigen K_{ow} Wertes als gering eingestuft wird.

Die $\text{Log } K_{ow}$ beträgt 0.33 (Daum 2002, zitiert in EC 2005d). Das Bioakkumulationspotential ist daher gering.

9 Schutz der aquatischen Organismen

9.1 Methyl-Desphenyl-Chloridazon

Für das Transformationsprodukt Methyl-Desphenyl-Chloridazon sind Kurzzeiteffektwerte von Repräsentanten aller drei trophischen Ebenen vorhanden, Langzeiteffektwerte jedoch nur für Algen. Deshalb wurde der AA-EQS mit einem AF von 1000 vom niedrigsten akuten Effektwert abgeleitet. Zusätzliche Effektwerte aus Biotests mit Algen, Krebstieren und Fischen würden eine Verringerung des AF ermöglichen. Beide EQS können als genügend protektiv für alle aquatischen Organismen angesehen werden. Es wäre jedoch wünschenswert noch einen chronischen NOEC für Daphnien zu bestimmen, damit der AA-EQS mit einem Sicherheitsfaktor von 50 statt 1000 hergeleitet werden kann.

$$\begin{aligned}\text{AA-EQS} &= 37 \mu\text{g/L} \\ \text{MAC-EQS} &= 3700 \mu\text{g/L}\end{aligned}$$

10 Referenzen

- Daum A (2002): Determination of the n-octanol/water partition-coefficient of Reg. No. 035 375 (BAS 119 H metabolite B-1). BASF AG, Agrarzentrum Limburgerhof, Limburgerhof, Germany. BASF RegDoc# 2002/1010433 (unveröffentlicht)
- 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 (2005a): Draft Assessment Report (DAR). Public Version. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the existing active substance CHLORIDAZON of the third stage (part A) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 1. European Commission
- EC (2005b): Draft Assessment Report (DAR). Public Version. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the existing active substance CHLORIDAZON of the third stage (part A) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.1 - B.5. European Commission
- EC (2005c): Draft Assessment Report (DAR). Public Version. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the existing active substance CHLORIDAZON of the third stage (part A) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.8. European Commission
- EC (2005d): Draft Assessment Report (DAR). Public Version. Initial risk assessment provided by the rapporteur Member State Germany for the existing active substance CHLORIDAZON of the third stage (part A) of the review programme referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC. Volume 3, Annex B, B.9. 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
- Ellenson J, Jordan J, Wickler V (1989): Photolysis of BAS 119 H in pH 7 aqueous solution at 25 degrees Celsius. BASF Corporation Agricultural Products Center, Research Triangle Park, NC 27709, USA. BASF RegID 1989/5090 (unveröffentlicht)
- EPI Suite (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)
- Jatzek H J (1999): Determination of the acute effect BH 19-BI on the swimming ability of the water flea *Daphnia magna* STRAUSS according to OECD 202 and GLP, EN 45001 and ISO 9002. BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, Germany. BASF RegDoc# 1999/10560 (unveröffentlicht)
- 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

- Kowal S, Balsaa P, Werres F, Schmidt T C (2012): Reduction of matrix effects and improvement of sensitivity during determination of two chloridazon degradation products in aqueous matrices by using UPLC-ESI-MS/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403(6): 1707-1717
- Reuschenbach P (1999): Determination of the inhibitory effect of BH 119-BI on the cell multiplication of unicellular green algae according to OECD 201 and GLP, EN 45001 and ISO. BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, Germany. BASF RegDoc# 1999/10544 (unveröffentlicht)
- Scharf J (1998): Photolysis of chloridazon and its metabolite B in a natural water. BASF AG, Agrarzentrum Limburgerhof, Limburgerhof, Germany. BASF RegDoc# 1998/10128 (unveröffentlicht)
- Tanaka F S (1992): Aqueous photolysis of ¹⁴C-chloridazon at pH 7. BASF Corporation Agricultural Products Center, Research Triangle Park, NC 27709, USA. BASF RegDoc# 1992/5090 (unveröffentlicht)
- Zok S (1999): Metabolite B-1 – Acute toxicity study on the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* WALBAUM 1792) in static system (96 hours). BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, Germany. BASF RegDoc# 1999/11845 (unveröffentlicht)