

2016

EQS - Vorschlag des Oekotoxentrums für: **N,N-diethyl-m-toluamide (*DEET*)**

Literaturrecherche: 05.08.2011
Finale Version: 16.01.2012
Aktualisierung: 09.01.2016

1 EQS-Vorschläge

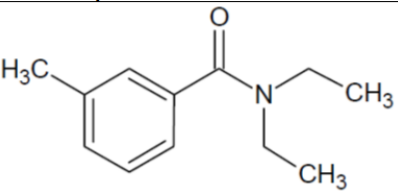
CQK (AA-EQS): 88 µg/L (vorher 41 µg/L)

AQK (MAC-EQS): 410 µg/L (unverändert)

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

2 Physikochemische Parameter

Tab. 1: Geforderte Identitäts- und physikochemische Parameter nach dem TGD for EQS (EC, 2010) für DEET. Wo bekannt wird mit (exp) darauf 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.

Eigenschaften	Wert	Referenz
IUPAC Name	N,N-diethyl-m-toluamide	EC, 2010
Strukturformel		EC, 2010
CAS-Nummer	134-62-3	EC, 2010
EINECS-Nummer	205-149-7	EC, 2010
Summenformel	C ₁₂ H ₁₇ NO	EC, 2010
SMILES-code	O=C(N(CC)CC)c(cccc1C)c1	EC, 2010
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	191.27	EC, 2010
Schmelzpunkt (°C)	<-20, -45 (exp)	EC, 2010, EPA, 2011
Siedepunkt (°C)	284.2	EC, 2010
Dampfdruck (Pa)	0.23 (est), 0.442 (est), 0.267 (exp)	EC, 2010, US EPA, 2011
Henry's-Konstante (Pa·m ³ ·mol ⁻¹)	3.93·10 ⁻³	EC, 2010
Wasserlöslichkeit (mg·L ⁻¹)	11200	EC, 2010
pK _a	0.91 (pK _b) (est)	Sparc, 2010
n-Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient (log K _{ow})	2.4 (exp - pH6), 2.18 (exp)	EC, 2010, US EPA, 2011
Sediment/ Wasser Verteilungskoeffizient (log K _{oc})	1.6 ; 2.055 (est - MCI Methode), 1.858 (est - KOC Methode) for soil	EC, 2010; US EPA, 2011

3 Allgemeines

Anwendung: DEET wird als Aktivsubstanz in Insektenschutzmitteln zum Auftragen auf die Haut verwendet (EC, 2010). Zielorganismen sind stechende oder saugende Insekten wie Stechfliegen, Stechmücken, Milben, Bremsen, Gniten, Moskitos, Flöhe, Sandfliegen, Holzböcke (Zecken),

Wadenstecher und kleine fliegenden Insekten (EC, 2010). Es ist in dem Produkt OFF!™ gemäß dem Assessment Report der EU (EC, 2010) in einer Konzentration von 150 mg/kg enthalten. Eine andere bezweckte Anwendung gibt es laut dem Assessment Report der EU nicht (EC, 2010). Allerdings kann man im Internet auch Mittel mit höherer DEET Konzentration kaufen: z.B. Care Plus DEET Anti Insect (<http://www.amazon.de/Care-Plus-DEET-Anti-Insekt-Lotion/dp/B000K25Q5W>) in verschiedenen Konzentrationen zwischen 20 und 50%, Nobite Hautspray mit 50% DEET (<http://www.nobite.com/deet-repellents-gels-hautspray-schutz-vor-moskitos-zecken-tropentauglich-gegen-malaria.html>) oder Anti Brumm Forte mit 29% DEET (<http://www.outdoor-professionell.de/zeckenschutz-menschen-risiko-prophylaxe-vorsorge/>). Auf Kleidung wird es vermutlich nicht so intensiv angewendet, da es synthetische Textilien schädigen kann. Dennoch wird vermutet, dass der nicht sommerliche DEET Eintrag in europäische Gewässer durch das Waschen von Kleidung nach Fernreisen bestimmt wird (Quednow & Püttmann, 2009).

Wirkungsweise: Die Wirkung von DEET basiert darauf, dass die attraktive Wirkung der L-Laktose auf blutsaugende Insekten unterbunden wird (Dogan *et al.*, 1999). Es handelt sich dabei also primär um eine abstossende Wirkung statt um eine insektizide Wirkung. Corbel *et al.* (2009) haben aber auch nachweisen können, dass DEET eine Wirkung auf die Acetylcholinesterase hat und damit nervenschädigend wirken kann. Dies kann in Zusammenhang mit der toxischen Wirkung von DEET auf Kleinkinder (Auvin, 2009; HSDB, 2011) und Ratten (EC, 2010) stehen. In einer neueren Studie wurde auch bei Insekten eine neurotoxische Wirkung beobachtet (Campos *et al.* 2016).

Stabilität und

Metabolite:

In Weeks *et al.* (2012) wurden Studien zum Umweltverhalten zusammengefasst. In einem 7 tägigen Experiment wurde keine Photolyse beobachtet. Auch für Hydrolyse gab es keine Hinweise. Tests auf leichte biologische Abbaubarkeit über 28 Tage in Gegenwart von Klärschlambakterien deuten darauf hin, dass DEET biologisch abgebaut werden kann. Allerdings erfüllte nur einer der Tests die Anforderungen an eine leichte biologische Abbaubarkeit. Diese Tests sagen aber nur etwas über die Abbaubarkeit in der Kläranlage aus. Unter Umweltbedingungen ist davon auszugehen, dass die Abbaurate langsamer ist. Weeks *et al.* (2012) schätzen eine Halbwertszeit von 5 bis 15 Tagen unter der Annahme, dass DEET in der Tat eine leicht abbaubare Substanz ist. Campos *et al.* (2016) haben in einem Biotest mit Sediment nach 48h 90% der nominalen Konzentration in der Wasserphase bestimmen können. In einem weiteren Biotest mit Sediment haben sie nach 10d im Durchschnitt 78% der nominalen Konzentration bestimmt. Die Halbwertszeit scheint also länger als 15 Tage zu sein. Für alle Kurzzeittests (bis 10 Tage) ist damit eine analytische Validierung der Testkonzentrationen keine Voraussetzung für die Validität einer Studie. Seo *et al.* (2005) haben *N*-ethyl-*m*-toluamide-*N*-oxide, *N*-diethyl-*m*-toluamide-*N*-oxide und *N*-ethyl-*m*-toluamide als DEET Metaboliten identifizieren können. *N*-ethyl-*m*-toluamide zeigte gegenüber *Daphnia*

magna eine mit DEET vergleichbare Toxizität während die Toxizität von *N*-diethyl-*m*-toluamide-*N*-oxide höher war.

Analytik:

Mit GC-MS und Probenaufkonzentrierung haben Weigel et al. (2004) eine Bestimmungsgrenze von 0.2 ng/L in Abwasser und Meerwasser erreicht. In Meerwasser haben Weigel et al. (2002) ebenfalls mit GC-MS auch eine Bestimmungsgrenze von 26 pg/L angegeben (bei einer Extraktion von 20 L künstlichem Meerwassers).

Existierende
EQS:

Es konnten keine existierenden EQS gefunden werden.

4 Effektdatensammlung

Tab.2: Effektdatensammlung für DEET. Literaturdaten die in grau dargestellt wurden erfüllen nicht die Datenanforderungen nach dem TGD for EQS (EC, 2010), sollen aber als zusätzliche Information genannt werden. Ebenfalls in grau dargestellt wurden valide Literaturdaten, die nicht relevant sind, z.B. mit > oder < Zeichen versehene Daten. Diese können zwar nicht direkt verwendet, jedoch als unterstützende Daten für die EQS-Herleitung herangezogen werden. Eine Bewertung der Validität¹ 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 aufgeführten Studien fand nicht statt. Werte aus EC 2010 wurde als „face value“ übernommen. Eine Unterscheidung in nominale und tatsächliche Testkonzentration wurde in der Tabelle nicht vollzogen, da diese Information für die EQS-relevanten Studien (siehe Tab. 3 + 4) nicht vorlag. Da aber alle diese Studien im EU Biozid-Assessment Report als verlässlich eingestuft wurden, wird davon ausgegangen, dass sie entweder auf gemessenen Konzentrationen basieren, oder auf Nominalen, wenn keine Abweichung von >20% vorlag.

Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert (mg/L)	Kommentar	Validität	Literaturquelle
akute Effektdaten (limnisch)										
Algen	<i>Chlorella protothecoides</i>	Chlorophyllfluoreszenz	24	h	EC50	=	388		3	Costanzo et al, 2007 auch zitiert in Weeks et al. 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Wachstumsrate	96	h	EC50	=	43		2	Wildlife International Ltd., 2002b zitiert in EC, 2010 sowie in Weeks et al. 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Biomasse	96	h	EC50	=	18		2	Desjardins 2002 Wildlife International Ltd. zitiert in Weeks et al. 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	41		1	Wildlife International Ltd., 2002b zitiert in EC, 2010
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Biomasse	96	h	EC50	=	4.1		4	Harada et al. 2008 auch zitiert in Weeks et al. 2012

¹ Für Validität wird nach der CRED-Methode Verlässlichkeit (R; Engl. *Reliability*) und Relevanz (C; Engl. *Relevance*) bewertet. Beide werden in Übereinstimmung mit der Klimisch Methode in folgende Kategorien eingeteilt: R1/C1= Zuverlässig/Relevant ohne Einschränkung; R2/C2 = Zuverlässig/Relevant mit Einschränkung; R3/C3 = nicht Zuverlässig/Relevant; R4/C4 = nicht bewertbar. Eine Bewertung der Verlässlichkeit wurde nicht durchgeführt, wenn eine Studie als nicht relevant bewertet wurde

Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert (m/L)	Kommen- tar	Validität	Literaturquelle
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	100		4	Rao 2003 zitiert in Weeks et al. 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Biomasse	72	h	EC50	=	51		4	Rao 2003 zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	51	h	EC50	=	75	In EC 2010 LC50	1	Analytical Bio-Chemistry Laboratories Inc., 1985 zitiert in EC, 2010 und in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	75		4	Forbis and Burgess 1985 Analytical Bio-Chemistry Laboratories Inc zitiert in Weeks et al. 2012 & Office of Pesticide Programs, 2000 zitiert in Costanzo et al, 2007
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität	48	h	LC50	=	160	Keine Angabe, zur Analytik	2	Seo et al, 2005 auch zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	34,4		4	Kumar 2004 zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	108	Keine Angabe, zur Analytik	2	Seo et al, 2005 auch zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Daphtoxkit F™	48	h	EC50	>	10		4	Harada et al. 2008 auch zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Gammarus fasciatus</i>	Mortalität	24	h	LC50	>	100		4	Mayer & Ellersieck 1986 zitiert in Costanzo et al, 2007
Krebstiere	<i>Gammarus fasciatus</i>	Mortalität	96	h	LC50	>	100		4	Mayer & Ellersieck 1986 zitiert in Costanzo et al, 2007 sowie in Weeks et al. 2012
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	Catalase und AChE Aktivität	48	h	NOEC	<	6,9	Die chemische Analytik zeigt, dass die Exposition hauptsächlich über die Wasserphase erfolgte	R2, C3	Campos et al. 2016
Platyhelminthes	<i>Dugesia lugubris</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	124,3	Nom. Konzen-	R2, C2	Li 2013

Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert (mg/L)	Kommen- tar	Validität	Literaturquelle
								tration		
Fische	<i>Gambusia affinis</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	235		3	Micheal & Grant, 1974 zitiert in Costanzo et al. 2007
Fische	<i>Gambusia affinis</i>	Mortalität	48	h	LC50	=	235		3	Micheal & Grant, 1974 zitiert in Costanzo et al. 2007 sowie in Weeks et al. 2012
Fische	<i>Ictalurus punctatus</i>	Mortalität (Dottersack ("sac fry") Stadien)	24	h	LC50	=	345		R2, C3	Mischke et al. 2015
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	97	Zitiert als <i>Brachydanio rerio</i> , aber Zitat zeigt, dass es <i>O. mykiss</i> sein muss	1	Wildlife International Ltd., 2002a zitiert in EC, 2010 & Palmer et al. 2002 zitiert in Weeks et al. 2012
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	71.3		4	Office of Pesticide Programs, 2000 zitiert in Costanzo et al, 2007 & USEPA 2000 zitiert in Weeks et al. 2012
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	75		4	"USEPA 1998a citing MRIC 00001026 McCann (1972)" zitiert in Weeks et al. 2012
Fische	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	120 - 150		3	Mathai et al. 1989 zitiert in Weeks et al. 2012
Fische	<i>Oreochromis mossambicus</i>	Glutathion Gehalt in Kiemen	96	h	EC50	=	120		4	Mathai et al. 1989 zitiert in Weeks et al. 2012
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Verlust des Gleichgewichtes	96	h	EC50	=	75.7		4	Brooke et al, 1984 zitiert in Costanzo et al. 2007 sowie in Weeks et al. 2012
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	110		4	Brooke et al, 1984 zitiert in Costanzo et al. 2007 sowie in Weeks et al. 2012
Amphibien	<i>Xenopus laevis</i>	Embryoteratogenität	96	h	EC50	>	10		4	Harada 2008 Harada et al. 2008) auch zitiert in Weeks et al. 2012
akute Effektdaten (marin)										
Bakterien	<i>Aliivibrio fischeri</i>		15	min	EC50	=	21.2		3	Harada et al. 2008 auch zitiert in Weeks et al. 2012
Algae	<i>Gymnodinium instriatum</i>	Sauerstofffluss	20	min	EC50	=	72.9		R2, C3	Martinez et al 2016

Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert (mg/L)	Kommentar	Validität	Literaturquelle
subchronische und chronische Daten (limnisch)										
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Biomasse	96	h	NOEC	=	0.52 06		4	Harada et al. 2008 auch zitiert in Weeks et al. 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Wachstumsrate	96	h	NOEC	=	15	Validität 2 da der EC50 Wert dieser Studie auch in EC 2010 als valide zitiert wurde.	2	Desjardins et al 2002 Wildlife International Ltd. zitiert in Weeks et al. 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Biomasse	96	h	NOEC	=	3.8	Validität 2 da der EC50 Wert dieser Studie auch in EC 2010 als valide zitiert wurde.	2	Desjardins et al 2002 Wildlife International Ltd. zitiert in Weeks et al. 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Wachstumsrate	72	h	NOEC	=	24		4	Rao 2003 zitiert in Weeks et al. 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	Biomasse	72	h	NOEC	=	24		4	Rao 2003 zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Länge	21	d	NOEC	=	3.7		4	Minderhout et al. 2008 zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	NOEC	=	14		4	Minderhout et al. 2008 zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität oder Immobilisierung	21	d	EC50	=	26		4	Minderhout et al. 2008 zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität, Wachstumsrate, Reproduktion	17-19	d	EC05	>	1		R2, C2	Olmstead & LeBlanc 2005
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	Wachstum der Larven (nach 10 Tagen) und Zeit bis zur Emergenz (Weibchen)	28	d	NOEC	=	8.8	Die chemische Analytik zeigt, dass die Exposition hauptsächlich über die Wasserphase erfolgte; Testkonzentrationen nach 10 Tagen 78% der nominalen Konzentration (12 mg/L)	R2, C1	Campos et al. 2016
Fische	keine	-	-	-	-	-	-		-	-

5 Graphische Darstellung der Toxizitätsdaten

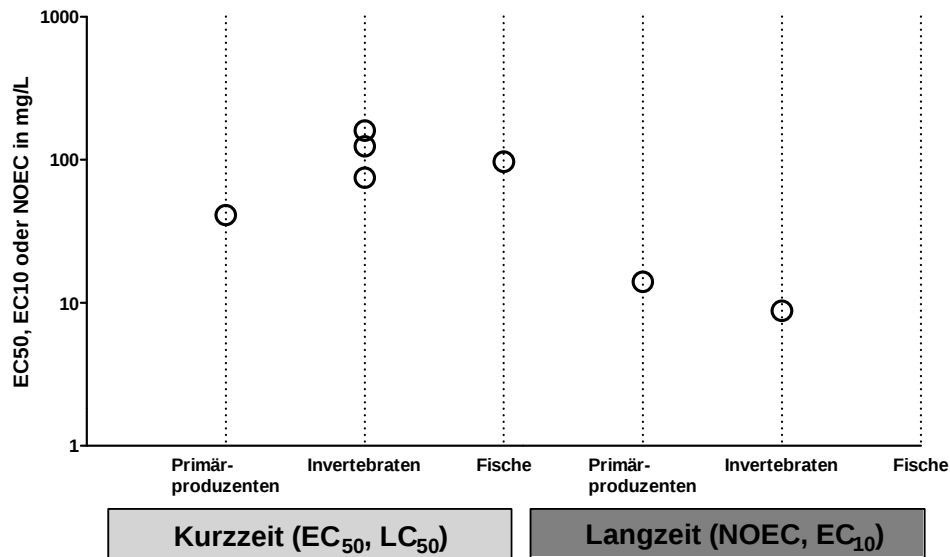


Abb.1: Kurzzeit (KZ) -Effektdaten von DEET für aquatische Organismen. Die Standardabweichung der logarithmierten akuten EC₅₀ und LC₅₀ Werte beträgt 0.23.

Aus Abbildung 1 kann keine besonders empfindliche taxonomische Gruppe abgeleitet werden. Aufgrund des intendierten Wirkmechanismus (Repellenz) ist dies nicht überraschend.

6 Herleitung der EQS

Um chronische und akute Qualitätsziele herzuleiten, kann die Sicherheitsfaktormethode (AF-Methode) auf der Datenbasis 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.

6.1 Chronische Toxizität

6.1.1 AA-EQS Herleitung mit AF-Methode

Es liegen belastbare chronische Effektdaten für die Gruppen Algen und Wasserpflanzen und Insekten vor (Tabelle 3).

Tab.3: Übersicht zu den kritischen Toxizitätswerten für Wasserorganismen aus längerfristigen Untersuchungen für DEET.

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in mg/L	Literatur
Algen und andere Primärproduzenten	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	NOEC	15	Desjardins et al 2002 Wildlife International Ltd. zitiert in Weeks et al. 2012
Krebstiere	keine verfügbar	NOEC	-	-
Fische	keine verfügbar	NOEC	-	-
Sonstige	<i>Chironomus riparius</i>	NOEC	8.8	Campos et al. 2016

Es liegen nur für Algen und Chironomiden NOEC-Werte aus längerfristigen Untersuchungen für DEET vor. Für Krebstiere liegen keine Werte vor, aber da Insekten zu den Zielorganismen gehören, werden die Larven der Mücke *Chironomus riparius* als relevante Vertreter der Invertebraten angesehen. Sie stellen auch den tiefsten belastbaren NOEC von 8.8 mg/L. Es ist jedoch nicht auszuschliessen, dass die Testkonzentration über den Testzeitraum von 28 Tagen abgenommen hat. Der NOEC bezieht sich auf die Testkonzentration, die nach 10 d analytisch bestimmt wurde. Er beträgt 73% der nominalen Konzentration. Es wurde keine Analytik zu t0 gemacht. Ausserdem gibt es gemäss Weeks et al. (2012) noch einen NOEC für *D. magna* (Länge) von 3.7 mg/l aus einer GLP Studie, die leider nicht vorlag und daher nicht überprüft werden konnte. Daher wurde ein AF von 100 statt 50 gewählt. Nach der AF-Methode ergibt sich daraus ein Langzeit-Qualitätskriterium von:

$$\text{AA-EQS} = 8.8 \text{ mg/L} / 100 = 88 \text{ } \mu\text{g/L}$$

6.1.2 AA-EQS mit SSD-Methode

Die Ableitung eines AA-EQS mittels SSD ist aufgrund mangelnder chronischer Daten nicht möglich.

6.1.3 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.

6.2 Akute Toxizität

6.2.1 MAC-EQS Herleitung mit AF-Methode

Es liegen valide L/EC50-Werte für die Organismengruppen Algen und Wasserpflanzen, Kleinkrebse und Fische sowie Platyhelminthes vor (Tabelle 4).

Tab. 4: Übersicht der kritischen akuten Toxizitätswerte für Wasserorganismen für DEET.

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in mg/L	Literatur
Algen und andere Primärproduzenten	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	EC50	41	Wildlife International Ltd. 2002b zitiert in EC 2010
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	EC50	75	Analytical Bio-Chemistry Laboratories Inc. 1985 zitiert in EC 2010
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50	97	Wildlife International Ltd., 2002a zitiert in EC, 2010
Sonstige	<i>Dugesia lugubris</i>	EC50	124.3	Li 2013

Tab. 5: Risikoklassierung der akuten aquatischen Toxizität anhand der niedrigsten gemessenen EC 50-Werte (UN 2015).

Kategorie (akut)	niedrigster EC50-Wert	erreichter Wert
nicht eingestuft	>100 mg/L	
3	>10 mg/L; <100mg/L	x
2	<10 mg/L; >1mg/L	
1	< 1mg/L	

Es liegen L(E)C50-Werte für die Organismengruppen der Algen, Kleinkrebse und Fische vor. Um Kurzzeit-Qualitätskriterien (MAC-EQS) herzuleiten, kann die AF-Methode auf der Datenbasis von akuten Toxizitätsdaten verwendet werden. Allerdings müssen mindestens 3 valide EC50-Kurzzeittestergebnisse von Vertretern der 3 trophischen Ebenen (Fische, Krebstiere, Algen) vorhanden sein um einen Assessmentfaktor von 100 mit den EC50 der sensitivsten Studie verwenden zu können. Da die akuten Toxizitätswerte eine Standardabweichung haben, die tiefer als 3 ist (die Standardabweichung der logarithmierten Daten ist mit 0.23 kleiner als 0.5) kann der Assessmentfaktor nach dem TGD for EQS (EC, 2011) auf 10 verringert werden. Aufgrund der Hinweise auf eine Hemmung der Acetylcholinesterase-Aktivität in Insekten und Säugetieren (Corbel *et al*, 2009 und Campos *et al*. 2016), kann man jedoch nicht ausschliessen, dass Insekten empfindlicher auf DEET reagieren könnten als die im akuten Effektdatensatz enthaltenen Arten. Daher wurde der Assessmentfaktor bei 100 belassen. Es ergibt sich folgendes Kurzzeit-Qualitätskriterium:

$$\text{MAC-EQS} = 41 \text{ mg/L} / 100 = 0.41 \text{ mg/L} = 410 \text{ } \mu\text{g/L}$$

6.2.2 MAC-EQS mit SSD-Methode

Die Ableitung eines MAC-EQS mittels SSD ist aufgrund mangelnder chronischer Daten nicht möglich.

6.2.3 MAC-EQS aus Mikro-/Mesokosmosstudien

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

7 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. Mit einem Wert von 2.4 liegt der $\log K_{ow}$ von DEET unter 3. Es wurden keine Bioakkumulationsstudien mit aquatischen Organismen gefunden. In Rattenstudien konnten jedoch keine Hinweise auf Bioakkumulation gefunden werden (EC, 2010). Für aquatische Organismen gibt es daher keine Hinweise auf ein sekundäres Intoxikationsrisiko..

8 Schutz der aquatischen Organismen

Der Effektdatensatz für DEET umfasst alle 3 trophischen Ebenen bei der Kurzzeittoxizität. Valide Toxizitätswerte für chronische Exposition liegen nur für Algen und Chironomidenlarven vor. Es konnte keine besonders empfindliche Organismengruppe beobachtet werden. Die Tatsache, dass für DEET Effekte auf die Acetylcholinesterase nachgewiesen wurden (Corbel *et al*, 2009) und in Studien mit Ratten sowie bei Kleinkindern Neurotoxizität im Zusammenhang mit DEET beobachtet wurde (Auvin, 2009; HSDB, 2011), lässt das Fehlen von chronischen Studien für Fische kritisch erscheinen. Es wäre gut, zusätzlich noch einen längerfristigen Fischtest, z.B. einen „Fish-Early-Life-Stage“(FELST) – Test durchzuführen.

Der hergeleitete MAC-EQS von 0.41 mg/L und der AA-EQS von 88 µg/L sollte einen ausreichenden Schutz für aquatische Organismen unterschiedlicher trophischer Ebenen vor kurzzeitiger Exposition bieten.

9 Änderungen gegenüber der Version vom 16.01.2012

Es konnten noch mehr akute und chronische Daten gefunden werden. Dies führte zu einer Änderung des AA-EQS. Der MAC-EQS blieb unverändert.

10 Referenzen

Analytical Bio-Chemistry Laboratories Inc. (1985): Acute Toxicity of N,N-Diethyl-*meta*-Toluamide (DEET) to *Daphnia magna*. Report No. 33909 (unpublished) GLP.

Auvin S (2009): Current understanding of neurotoxicity of repellents in children. *Neurotoxicité des répulsifs chez l'enfant : état des connaissances* **16**(6): 769-770

Brooke LT, Call DJ, Geiger DL, Northcott CE (1984): Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (*Pimephales promelas*). Vol. 1 Center for Lake Superior Environmental Stud. Superior WI Univ. of Wisconsin-Superior. 414

Campos D, Gravato C, Quintaneiro C, Soares AMVM, Pestana JLT (2016): Responses of the aquatic midge *Chironomus riparius* to DEET exposure. *Aquatic Toxicology* **172**: 80–85

Corbel V, Stankiewicz M, Pennetier C, Fournier D, Stojan J, Girard E, Dimitrov M, Molgó J, Hougard JM, Lapied B (2009): Evidence for inhibition of cholinesterases in insect and mammalian nervous systems by the insect repellent deet. *BMC Biology* **7**: 47

Costanzo SD, Watkinson AJ, Murby EJ, Kolpin DW, Sandstrom MW (2007): Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N,N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments? *Science of the Total Environment* **384**(1-3): 214-220

Dogan EB, Ayres JW, Rossignol PA (1999): Behavioural mode of action of deet: Inhibition of lactic acid attraction. *Medical and Veterinary Entomology* **13**(1): 97-100

EC (2010): Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report. N,N-diethyl-*meta*-toluamide (DEET) Product-type 19 (Repellents and attractants). 11 March 2010. http://circa.europa.eu/Public/irc/env/bio_reports/library?l=/assessment_directive/assessment_reportpdf_2/_EN_1.0_&a=d.

EC (2011): Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27. European Commission (EC).

Harada A, Komori K, Nakada N, Kitamura K and Suzuki Y (2008): Biological effects of PPCPs on aquatic lives and evaluation of river waters affected by different wastewater treatment levels. *Water Science & Technology* **58**(8): 1541-1546.

HSDB (2011): HSDB DEET. Query performed on 9th June 2011. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.

Klimisch HJ, 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

Li MH (2013): Acute toxicity of industrial endocrine-disrupting hemicals, natural and synthetic sex hormones to the freshwater planarian, *Dugesia japonica*. *Toxicological & Environmental Chemistry*, **95**(6): 984-991.

Martinez E, Vélez SM, Mayo M, Sastre (2016): Acute toxicity assessment of N,N-diethyl-m-toluamide (DEET) on the oxygen flux of the dinoflagellate *Gymnodinium instriatum*. *Ecotoxicology* **25**:248–252.

Mayer FL, Ellersieck M.R. (1986): Manual of acute toxicity: Interpretation and data base for 410 chemicals and 66 species of freshwater animals. Resource Publication 160. Washington, DC: US Department of the Interior, Fish and Wildlife Service.

Micheal A, Grant GS (1974): Toxicity of the repellent DEET (N,N-Diethyl-Metatoluamide) to *Gambusia affinis* (Baird and Girard). *Mosq News* **34**: 32-35

Mischke CC, Tucker CS, Wise DJ, Brown TW (2015): DEET (N,N-diethyl-m-toluamide) Toxicity to Channel Catfish, *Ictalurus punctatus*, Sac Fr. *Journal of the World Aquaculture Society* **46**(3): 344-347.

Moermond C T, Kase R, Korkaric M, Ågerstrand M (2015): CRED: Criteria for reporting and evaluating ecotoxicity data. *Environmental Toxicology and Chemistry* **35**, 1297-1309.

Office of Pesticide Programs (2000): Pesticide ecotoxicity database (formerly: environmental effects database (eedb)), Environmental Fate and Effects Division, U.S.EPA, Washington D.C.

Olmstead AW and LeBlanc GA (2005): Toxicity Assessment of Environmentally Relevant Pollutant Mixtures Using a Heuristic Model. *Integrated Environmental Assessment and Management* **1**(2): 114–122

Quednow K, Püttmann W (2009): Temporal concentration changes of DEET, TCEP, terbutryn, and nonylphenols in freshwater streams of Hesse, Germany: Possible influence of mandatory regulations and voluntary environmental agreements. *Environmental Science and Pollution Research* **16**(6): 630-640

Seo J, Lee YG, Kim SD, Cha CJ, Ahn JH, Hur HG (2005): Biodegradation of the insecticide N,N-diethyl-m-toluamide by fungi: Identification and toxicity of metabolites. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **48**(3): 323-328

Sparc (2010): Sparc V4.5 online calculator. <http://archemcalc.com/sparc/pKa/singlePka.cfm?ionize=N3>

UN (2015): Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), 6th revised edition ed. United Nations, New York.

US EPA (2011): EPI Suite™ Version 4.1. <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuitehtm>

Weeks JA, Guiney PD and Nikiforov AI (2012): Assessment of the environmental Fate and Ecotoxicity of N,N-Diethyl-m-Toluamide (DEET). *Integrated Environmental Assessment and Management* **8**(1): 120-134

Weigel S, Kuhlmann J, Hühnerfuss H (2002): Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *The Science of the Total Environment* **295**: 131-141.

Weigel S, Berger U, Jensen E, Kallenborn R, Thoresen H, Hühnerfuss H (2004): Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere* **56**(6): 583-592

Wildlife International Ltd. (2002a): DEET: A 96 -Hour Static Acute Toxicity Test with the Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). Project No. 538A-101 (unpublished) GLP.

Wildlife International Ltd. (2002b): DEET: A 96 -Hour Toxicity Test with the Freshwater Alga (*Selenastrum capricornutum*). Project No. 538A-102 (unpublished) GLP.