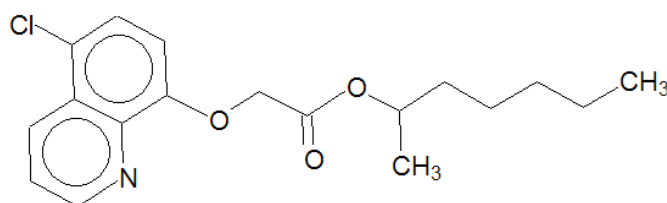




Fastsættelse af kvalitetskriterier for vandmiljøet

Eddikesyre, [(5-chloro-8-quinolinyloxy)-, 1-methylhexyl ester (CLOQ) CAS nr. 99607-70-2



Vandkvalitetskriterium	VKK _{ferskvand}	0,02 µg/l
Vandkvalitetskriterium	VKK _{saltvand}	0,002 µg/l
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{ferskvand}	5,3 µg/l
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{saltvand}	0,53 µg/l
Sedimentkvalitetskriterium	SKK _{ferskvand}	197 µg/kg x f _{OC} 9,85 µg/kg (5% OC)
Sedimentkvalitetskriterium	SKK _{saltvand}	19,7 µg/kg x f _{OC} 0,985 µg/kg (5% OC)
Biotakvalitetskriterium	BKK _{ferskvand}	32 µg/kg
Biotakvalitetskriterium	BKK _{saltvand}	32 µg/kg
Sundhedkvalitetskriterium	HKK	2,4 mg/kg

Da der kun er få data er der anvendt meget store usikkerhedsfaktorer.

Ved beregning af SKK er ligevægtsfordelingsmodellen blevet brugt på grund af manglende data, hvilket indebærer yderligere usikkerheder.

Ved fremskaffelse af flere og bedre data ville usikkerhedsfaktorerne kunne reduceres væsentligt, hvilket efter al sandsynlighed ville forhøje VKK.

17. april 2012

Databladet er i april 2024 opdateret i forhold til at tydeliggøre hvilket organisk kulstof (OC) indhold sedimentkvalitetskriterierne er bestemt ved.

Indhold

FORORD	3
ENGLISH SUMMARY AND CONCLUSIONS	4
1 INDLEDNING	6
2 FYSISK KEMISKE EGENSKABER	7
3 SKÆBNE I MILJØET	8
3.1 NEDBRYDELIGHED	8
3.2 BIOAKKUMULERING	8
3.3 NATURLIG FOREKOMST	8
4 GIFTIGHEDSDATA	9
4.1 GIFTIGHED OVER FOR VANDLEVENDE ORGANISMER	9
4.2 GIFTIGHED OVER FOR SEDIMENTLEVENDE ORGANISMER	9
4.3 GIFTIGHED OVER FOR PATTEDYR OG FUGLE	9
4.4 GIFTIGHED OVER FOR MENNESKER	9
5 ANDRE EFFEKTER	FEJL! BOGMÆRKE ER IKKE DEFINERET.
6 UDLEDNING AF VANDKVALITETSKRITERIUM	10
6.1 VANDKVALITETSKRITERIUM (VKK)	10
6.2 KORTTIDSVANDKVALITETSKRITERIUM (KVKK)	10
6.3 KVALITETSKRITERIUM FOR SEDIMENT (SKK)	10
6.4 KVALITETSKRITERIUM FOR BIOTA (BKK)	11
6.5 KVALITETSKRITERIUM FOR HUMAN KONSUM AF VANDLEVENDE ORGANISMER (HKK)	11
7 KONKLUSION	13
8 REFERENCER	15

Forord

Et kvalitetskriterium i vandmiljøet er det højeste koncentrationsniveau, ved hvilket der skønnes, at der ikke vil forekomme uacceptable negative effekter på vandøkosystemer.

Miljøstyrelsen (MST) udarbejder på vegne af Naturstyrelsen kvalitetskriterier for kemikalier i vandsøjlen (vandkvalitetskriterium), i sediment og i dyr og planter (biota).

Naturstyrelsen bruger kvalitetskriterierne som det faglige grundlag til at kunne fastsætte miljøkvalitetskrav, hvorved der forstås den endelige koncentration af et bestemt forurenende stof i vand, sediment eller biota, som ikke må overskrides af hensyn til beskyttelsen af miljøet og menneskers sundhed.

Metodikken, der anvendes til udarbejdelse af miljøkvalitetskrav er harmoniseret i EU og baserer sig på vandrammedirektivet (EU 2000), EU's vejledning til risikovurdering ("TGD") (EU 2003), EU's vejledning til fastsættelse af kvalitetskriterier i vandmiljøet (EU 2011) og Miljøstyrelsens vejledning til fastsættelse af vandkvalitetskriterier (Miljøstyrelsen 2004).

Den sidste litteratursøgning er foretaget i februar 2012.

English Summary and conclusions

[(5-chloro-8-quinolinyloxy)-, 1-methylhexyl ester (CLOQ)]

The data has been taken from PPDB 2009 and The Pesticide Manual, and the Danish EPA has not had access to the original studies.

Most of the EC₅₀ and LC₅₀ values are above the water solubility, so the actual concentrations in the water are unknown.

High assessment factors (AF) have been employed because only few data are available, and more and better data could reduce the uncertainty and assessment factors substantially.

In deriving a sediment EQS the equilibrium partitioning (EqP) model has been employed because of lack of data on toxicity to sediment living organisms.

There are EC₅₀ values for cyanobacteria, algae, crustacea, and fish with the lowest value being 0.53 mg/l for *Scenedesmus subspicatus*, and there is a NOEC for *Daphnia magna* = 0.002 mg/l.

As *D. magna* probably is not the most sensitive species in the short term tests an AF 1000 and 10000 has been applied to the lowest EC₅₀ for freshwater and saltwater respectively, and an AF of 100 and 1000 has been applied to the NOEC for fresh- and saltwater respectively. For each type of water the lowest of the two resulting values was chosen as the EQS. An assessment factor of 100 has been employed in the calculation of the maximum accepted concentration (MAC).

The log Kow = 5, and the BCF was calculated at 925 (BCFBAF). Because there is a potential for bioaccumulation sediment and biota EQSs were calculated.

The calculation of the EQS_{secondary poisoning} was based on a short-term NOEC for rats (9,7 mg/kg), and thus an AF of 300 was employed. The calculation of EQS_{human health} was based on the given ADI.

The calculated environmental quality standards (EQS) and MACs are as follows:

$$\begin{aligned} \text{EQS}_{\text{eco, freshwater}} &= 0.02 \mu\text{g/l} \\ \text{EQS}_{\text{eco, saltwater}} &= 0.002 \mu\text{g/l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{MAC}_{\text{freshwater}} &= 5.3 \mu\text{g/l} \\ \text{MAC}_{\text{saltwater}} &= 0.53 \mu\text{g/l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{EQS}_{\text{sediment, freshwater}} &= 197 \mu\text{g/kg} \times f_{\text{oc}} \\ &= 9.85 \mu\text{g/kg} (5\% \text{ OC}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{EQS}_{\text{sediment, saltwater}} &= 19.7 \mu\text{g/kg} \times f_{\text{oc}} \\ &= 0.985 \mu\text{g/kg} (5\% \text{ OC}) \end{aligned}$$

$$\text{EQS}_{\text{biota, freshwater}} = 32 \mu\text{g/kg}$$

$$\text{EQS}_{\text{biota, saltwater}} = 32 \mu\text{g/kg}$$

$$\text{EQS}_{\text{water, biota, freshwater}} = 0.035 \mu\text{g/l}$$

$$\text{EQS}_{\text{water, biota, saltwater}} = 0.035 \mu\text{g/l}$$

$$\text{EQS}_{\text{human health}} = 2.4 \text{ mg/kg}$$

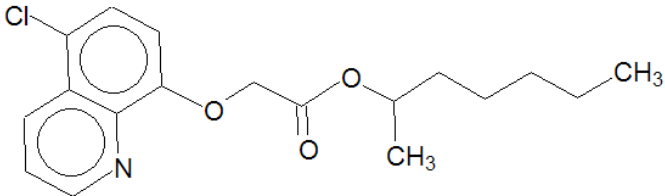
As the lowest EQSs in water are the ecotoxicity based the $\text{EQS}_{\text{eco, freshwater}} = 0.02 \mu\text{g/l}$ and $\text{EQS}_{\text{eco, saltwater}} = 0.002 \mu\text{g/l}$ become the overall EQSs in water.

1 Indledning

Stoffet bruges som "herbicide safener", der beskytter afgrøden mod et herbicids virkninger.

Identiteten af CLOQ fremgår af tabel 1.1.

Tabel 1.1. Identitet

IUPAC navn	[(5-chloro-8-quinolinyl)oxy]-, 1-methylhexyl ester
Strukturformel	
CAS nr.	99607-70-2
EINECS nr.	
Kemisk formel	C ₁₁ H ₈ ClNO ₃
SMILES	O=C(OC(C)CCCC)COc1ccc(Cl)c2ccnnc12

2 Fysisk kemiske egenskaber

De fysisk kemiske egenskaber for [(5-chloro-8-quinolinyl)oxy]-, 1-methylhexyl ester (CLOQ) fremgår af tabel 2.1.

Tabel 2.1. Fysisk kemiske egenskaber for CLOQ

Parameter	Værdi	Reference
Molekylvægt, M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	335,8	PPDB 2009
Smeltepunkt, T_m ($^{\circ}\text{C}$)		
Kogepunkt, T_b ($^{\circ}\text{C}$)		
Damptryk, P_v (Pa)		
Henry's konstant, H ($\text{pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)		
Vandopløselighed, S_w ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,59	PPDB 2009
Dissociationskonstant, pK_a		
Octanol/vand fordelingskoefficient, $\log K_{ow}$	5	PPDB 2009
$\log K_{oc}$ (K_{oc})	3,99 (9856)	PPDB 2009

3 Skæbne i miljøet

3.1 Nedbrydelighed

BIOWIN QSAR programmet forudsiger at stoffet ikke er let nedbrydeligt.

DT50 (forsvindingstid) = 5 dage

Hydrolyse DT50 = 139 dage

3.2 Bioakkumulering

$\log K_{ow} = 5$

US EPAs QSAR program BCFBAF forudsiger en $BCF = 925$

Arnot gobas modellerne forudsiger dog langt lavere BCF og BAF værdier, når biotransformeringsestimerne medtages i modellerne. Samtidigt er det sandsynligt at esterbindingen i molekylet vil blive splittet ved hjælp af esteraseaktivitet i fisk, og at stoffet derfor metaboliseres relativt hurtigt til CHQ, som er giftigere, eller til CLOQ-syre, som er mindre giftigt.

3.3 Naturlig forekomst

Ingen oplysninger.

4 Giftighedsdata

4.1 Giftighed over for vandlevende organismer

Effektkoncentrationer over for vandlevende organismer er sammenstillet i tabel 4.1.

Tabel 4.1. Opsummering af giftighed over for vandlevende organismer. Alle data er fra DHI 2005.

Systematisk gruppe	Art	Effekt mål	Værdi, mg/l	
Bågrønalger (Cyanobacteria)	<i>Microcystis</i>	EC 50	2,5	Pesticide Manual
Alger	<i>Navicula</i>	EC50	1,7	Pesticide Manual
Alger	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	72 timer EC50	0,53	PPDB 2009
Krebsdyr	<i>Daphnia magna</i>	48 timer EC50	>100	PPDB 2009
Krebsdyr	<i>Daphnia magna</i>	21 dage NOEC	0,002	Pesticide Manual
Fisk	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	96 timer LC50	76	PPDB 2009
Fisk	"Catfish"	96 timer LC50	14	Pesticide Manual

Det bemærkes, at de fleste af LC₅₀ og EC₅₀ værdierne er større end vandopløseligheden. Disse resultater må derfor anses for ikke pålidelige. Da man har fastsat en LC₅₀ eller EC₅₀ værdi må der have været en dosis respons, men den faktiske koncentration i vandet må være under eller omkr. vandopløseligheden.

4.2 Giftighed over for sedimentlevende organismer

Der er ikke fundet giftighedsdata for sedimentlevende organismer.

4.3 Giftighed over for pattedyr og fugle

Colinus virginianus (en amerikansk vagtel) LD₅₀ = 2000 mg/kg lgv (PPDB 2009)

Rotter, korttids (short-term) føde-NOEL = 9,7 mg/kg og 150 mg/kg (PPDB 2009)

4.4 Giftighed over for mennesker

Firmaets selvklassificering: Xn; R22 R43

EU's industriliste med selvklassificeringer: H317, Skin Sens.1.

ADI (Acceptable Daily Intake) = 0,04 mg/kg lgv pr. dag (PPDB 2009)

5 Udledning af vandkvalitetskriterium

5.1 Vandkvalitetskriterium (VKK)

Der haves EC₅₀ og LC₅₀ data for fisk, krebsdyr, alger og blågrønalger, samt en NOEC for krebsdyr. Den art, for hvilken, der er en NOEC (*Daphnia magna*) er dog ikke den art, der i korttidstestene er anført med den laveste EC₅₀. For de fleste af korttidstestene vides det ikke, hvad den faktiske EC₅₀ værdi for opløst CLOQ er, men *Daphnia* EC₅₀ er den eneste af værdierne, der er angivet som ”større end”, og det er sandsynligt at *Daphnia magna* ikke er den mest følsomme af de testede arter. Derfor anvendes en usikkerhedsfaktor på 1000 og 10000 for henholdsvis ferskvand og saltvand på den laveste EC₅₀ og en faktor på 100 og 1000 på NOEC værdien for henholdsvis fersk- og saltvand. Resultaterne baseret på EC₅₀ og NOEC sammenlignes og den laveste af de to værdier for den givne type vand bruges som VKK.

Laveste EC₅₀ = 0,53 mg/l

Laveste NOEC = 0,002 mg/l

0,53 mg/l:1000 = 0,00053 mg/l = 0,53 µg/l

0,002 mg/l:100 = 0,00002 mg/l = 0,02 µg/l

VKK_{ferskvand} = 0,02 µg/l

VKK_{saltvand} = 0,002 µg/l

5.2 Korttidsvandkvalitetskriterium (KVKK)

Der anvendes en usikkerhedsfaktor på 100 og 1000 for henholdsvis ferskvand og saltvand, jævnfør begrundelserne for at anvende de højeste usikkerhedsfaktorer nævnt ovenfor.

KVKK_{ferskvand} = 0,53 mg/l:100 = 0,0053 mg/l = 5,3 µg/l

KVKK_{saltvand} = 0,53 µg/l

5.3 Kvalitetskriterium for sediment (SKK)

Log K_{oc} = 3,99 og log K_{ow} = 5. Der bør derfor beregnes et SKK idet værdierne er større end 3.

Da der ikke haves data for sedimentlevende organismer bruges ligevægtsfordelingsmetoden (EqP):

SKK = VKK*K_{oc}

For henholdsvis ferskvand og saltvand fås:

$SKK_{\text{ferskvand}} = 0,02 \mu\text{g/l} \cdot 9856 \text{ l/kg} = 197 \mu\text{g/kg}$ organisk kulstof, svarende til $197 \mu\text{g/kg} \times f_{oc}$.
Ved et EU standard organisk kulstof indhold på 5% svarer kriteriet til $197 \mu\text{g/kg} \cdot 0,05 = 9,85 \mu\text{g/kg}$ (5% OC)

$SKK_{\text{saltvand}} = 0,002 \mu\text{g/l} \cdot 9856 \text{ l/kg} = 19,7 \mu\text{g/kg}$ organisk kulstof, svarende til $19,7 \mu\text{g/kg} \times f_{oc}$.
Ved et EU standard organisk kulstof indhold på 5% svarer kriteriet til $19,7 \mu\text{g/kg} \cdot 0,05 = 0,985 \mu\text{g/kg}$ (5% OC)

5.4 Kvalitetskriterium for biota (BKK)

Log $K_{ow} = 5$ og stoffet anses for at have potentiale for at kunne bioakkumuleres. Der bør derfor udarbejdes et BKK.

Da log $K_{ow} = 5$ ville biomagnifikationsfaktor 1 og 2 (BMF_1 og BMF_2) efter tabel 4-5 i EU 2011 blive sat til 10. Dog forudsiger BCFBAF QSAR programmet en BCF på 925. I denne forudsigelse er der ikke taget hensyn til evt. omdannelse i organismen og værdien vurderes således at være konservativ. Derfor vælges det at sætte $BMF_1 = BMF_2 = 1$, jævnfør ovennævnte tabel 4-5

For vagtler findes en LD_{50} på 2000 mg/kg lgv. Der er ingen retningslinier for omregning af fugle LD_{50} til NOEC. Der findes en omregningsfaktor for fugle NOAEL til NOEC på 8. Antages det, at denne faktor også kan bruges til omregning fra LD_{50} til LC_{50} , fås en LC_{50} for vagtlerne på 16000 mg/kg føde. En usikkerhedsfaktor på 3000 ville i givet fald blive brugt på en fugle LC_{50} , hvilket i det givne eksempel ville resultere i en PNEC (BKK) for fugle på 5,3 mg/kg føde.

Der findes en føde-NOEL (=NOEC) for rotter på 9,7 mg/kg.

Da der er tale om et korttidsstudie bruges en usikkerhedsfaktor på 300.

For ferskvandsorganismer fås:

$$BKK = \text{NOEC}/300 = 9,7 \text{ mg/kg} : 300 = 0,032 \text{ mg/kg} = 32 \mu\text{g/kg ferskvandsorganismer}$$

For saltvandsorganismer fås:

$$BKK = \text{NOEC}/300 \cdot BMF_2 = 9,7 \text{ mg/kg} : (300 \cdot 1) = 0,032 \text{ mg/kg} = 32 \mu\text{g/kg saltvandsorganismer}$$

Omregnet til koncentrationer i vand fås

$$BKK_{\text{ferskvand}} = BKK/BCF \cdot BMF_1 = 32 \mu\text{g/kg} : 925 \text{ l/kg} \cdot 1 = 0,035 \mu\text{g/l}$$

$$BKK_{\text{saltvand}} = BKK/BCF \cdot BMF_1 \cdot BMF_2 = 32 \mu\text{g/kg} : 925 \text{ l/kg} \cdot 1 \cdot 1 = 0,035 \mu\text{g/l}$$

5.5 Kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer (HKK)

Log $K_{ow} = 5$ og stoffet anses for at have potentiale for at kunne bioakkumuleres. Der bør derfor udarbejdes et HKK

Højst 10% af indtaget må komme fra fisk og skaldyr, derfor bruges $0,1 \cdot \text{ADI}$.

Der regnes med, at en 70 kg person spiser 115 g fisk og skaldyr om dagen.

$$\text{HKK} = 0,1 * \text{ADI}(\text{mg/kg pr. dag}) * 70 \text{ kg} / 0,115 \text{ kg pr. dag} =$$
$$0,1 * 0,04 \text{ mg/kg lgv pr. Dag} * 70 \text{ kg} / 0,115 \text{ kg pr. dag} = 2,4 \text{ mg/kg fisk og skaldyr}$$

Da HKK er større end BKK beregnes der ikke en tilsvarende koncentration i vand.

6 Konklusion

De anvendte data er fra PPDB og Pesticide Manual og Miljøstyrelsen har ikke set og bedømt originalartiklerne.

De fleste af EC50 og LC50 værdierne fra korttidstestene er over vandopløseligheden, og det må forventes, at de faktiske effektkoncentrationer er mindre.

Da der kun er få data af lav kvalitet er der anvendt meget store usikkerhedsfaktorer.

Ved beregning af SKK er ligevægtsfordelingsmodellen blevet brugt på grund af manglende data, hvilket indebærer yderligere usikkerheder.

Ved fremskaffelse af flere og bedre data ville usikkerhedsfaktorerne kunne reduceres væsentligt, hvilket efter al sandsynlighed ville forhøje VKK. I denne sammenhæng er en NOEC værdi for alger (*Scenedesmus subspicatus*), som muligvis er den mest følsomme systematiske gruppe i korttidstestene, særlig vigtig.

$$VKK_{\text{ferskvand}} = 0,02 \mu\text{g/l}$$

$$VKK_{\text{saltvand}} = 0,002 \mu\text{g/l}$$

$$KVKK_{\text{ferskvand}} = 5,3 \mu\text{g/l}$$

$$KVKK_{\text{saltvand}} = 0,53 \mu\text{g/l}$$

$$SKK_{\text{ferskvand}} = 197 \mu\text{g/kg} \times f_{oc} \\ 9,85 \mu\text{g/kg} (5\% OC)$$

$$SKK_{\text{saltvand}} = 19,7 \mu\text{g/kg} \times f_{oc} \\ 0,985 \mu\text{g/kg} (5\% OC)$$

$$BKK_{\text{ferskvandsorganismer}} = BKK_{\text{saltvandsorganismer}} = 32 \mu\text{g/kg}$$

$$BKK_{\text{vand, ferskvandsorganismer}} = BKK_{\text{vand, saltvandsorganismer}} = 0,035 \mu\text{g/l}$$

$$HKK = 2,4 \text{ mg/kg fisk og skaldyr}$$

7 Referencer

EU 2000. Europa-Parlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF om fastsættelse af en ramme for fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger af 23. oktober 2000.

EU 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market.

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

Miljøstyrelsen 2004. Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 4, 2004.

PPDB 2009: Pesticide Properties Database, University of Hertfordshire, 2009:
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>

The Pesticide Manual, BCPC Publications.