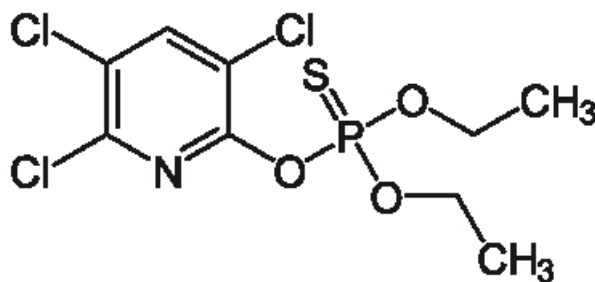




Fastsættelse af kvalitetskriterier for Chlorpyrifos

[CAS nr. 2921-88-2]



Vandkvalitetskriterium	VKK _{ferskvand}	0,03 µg/l*
Vandkvalitetskriterium	VKK _{saltvand}	0,03 µg/l*
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{ferskvand}	0,1 µg/l*
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{saltvand}	0,1 µg/l*
Sedimentkvalitetskriterium	SKK _{ferskvand}	4,2 µg/kg tørvægt (ved 5% OC) 84 µg/kg tørvægt x f _{OC}
Sedimentkvalitetskriterium	SKK _{saltvand}	4,2 µg/kg tørvægt (ved 5% OC) 84 µg/kg tørvægt x f _{OC}
Biota-kvalitetskriterie, sekundær forgiftning	BKK _{sek.forgiftn.}	67 µg/kg føde*
Biota-kvalitetskriterie, sundhed	BKK _{sundhed}	(61 µg/kg fisk)

* beregnet eller fastsat på EU-plan

December 2019

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

Indhold

FORORD	3
ENGLISH SUMMARY AND CONCLUSIONS	4
1 INDLEDNING	5
2 FYSISK KEMISKE EGENSKABER	7
3 SKÆBNE I MILJØET	8
3.1 NEDBRYDELIGHED	8
3.2 BIOAKKUMULERING	8
3.3 NATURLIG FOREKOMST	9
4 GIFTIGHEDSDATA	10
4.1 GIFTIGHED OVER FOR VANDLEVENDE ORGANISMER	10
4.2 GIFTIGHED OVER FOR SEDIMENTLEVENDE ORGANISMER	11
4.3 GIFTIGHED OVER FOR PATTEDYR OG FUGLE	12
4.4 GIFTIGHED OVER FOR MENNESKER	13
5 ANDRE EFFEKTER	14
6 UDLEDNING AF VANDKVALITETSKRITERIUM	15
6.1 VANDKVALITETSKRITERIUM (VKK)	15
6.2 KORTTIDSVANDKVALITETSKRITERIUM (KVKK)	16
6.3 KVALITETSKRITERIUM FOR SEDIMENT (SKK)	16
6.4 KVALITETSKRITERIUM FOR BIOTA (BKK)	18
6.5 KVALITETSKRITERIUM FOR HUMAN KONSUM AF VANDLEVENDE ORGANISMER (HKK=BKK _{SUNDHED})	19
7 KONKLUSION	21
8 REFERENCER	23

Forord

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

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

Miljøstyrelsen 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 fastsættelse af kvalitetskriterier i vandmiljøet (EU, 2011) og Miljøstyrelsens vejledning til fastsættelse af vandkvalitetskriterier (Miljøstyrelsen, 2004). Metodikken er endvidere i overensstemmelse med EU's vejledning til risikovurdering under REACH forordningen (EU, 2008).

Den sidste litteratursøgning er foretaget den 14-12-2018; dog efterfølgende tilføjelse af EFSA's statement fra juli 2019 (EFSA, 2019).

Miljøstyrelsen har fremsendt kommentarer til et udkast til rapporten. Kommentarerne har primært omfattet forslag til præciseringer. Kommentarerne er håndteret og indarbejdet i den endelige rapport.

Katrin Vorkamp, Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet

Faglig kvalitetssikring: John Jensen

Kvalitetssikring, DCE: Susanne Boutrup

English summary and conclusions

Chlorpyrifos is a priority substance in the Water Framework Directive (WFD). The following binding Environmental Quality Standards (EQS) have been set at EU level for chlorpyrifos:

- Annual average (AA)-EQS (for freshwater and saltwater): 0.03 µg/L
- Maximum allowable concentration (MAC)-EQS (for freshwater and saltwater): 0.1 µg/L

These EQS values were derived from mesocosm studies.

Chlorpyrifos meets the criteria for sediment and biota EQS values, the latter requiring protection against secondary poisoning as well as human protection from fish consumption. No sediment value had been derived in the context of the EU water policy since the EQS_{freshwater/saltwater} was also considered protective for sediment-dwelling organisms. New calculations using the EQS_{freshwater/saltwater} in combination with equilibrium partition coefficients have led to sediment EQS values of 1.6 µg/kg wet sediment and 4.2 µg/kg dry weight, using the default value of 0.05 kg/kg for the fraction of organic carbon in sediment. These values are conservative as they are based on the lowest K_{OC} value in the literature (2785 l/kg) and would increase for higher K_{OC} values.

A biota EQS of 67 µg/kg prey was calculated at EU level in the context of the WFD, but not included in the list of binding EQS values. This value can be converted to an EQS of 527 µg/kg lipid (in fish). The EQS_{freshwater/saltwater,biota} derived from the biota EQS was 0.04 µg/L, i.e. similar to, but slightly higher than the EQS_{freshwater/saltwater}. The biota EQS for human health protection of 608 µg/kg fish had been derived at EU level, based on an Acceptable Daily Intake (ADI) dose of 0.01 mg/kg body weight. The European Food Safety Authority (EFSA) corrected the ADI to 0.001 mg/kg body weight in 2014, leading to a corresponding EQS_{biota, human health} of 60.9 µg/kg fish (or 1.22 mg/kg lipid), but stated recently that no reference value could be given because of potential genotoxicity and neurodevelopmental toxicity. For this reason, the EQS_{biota, human health} value is set in brackets.

The review of the literature revealed some inconsistencies in the data used for the EQS calculations. A previous determination of EQS_{freshwater/saltwater} had resulted in a considerably lower concentration. The critical data in that derivation seemed to be misread in the EQS datasheet. While it might correctly be overruled by the mesocosm studies, the large discrepancy warrants discussion. For the calculation of EQS_{biota} two values for no-observed-effect-levels (NOEL) exist in the EU documents, varying by a factor of 10, which might also need further commenting. The recent EFSA statement on toxicity outcomes and reference values might further underline a need for updates.

1 Indledning

Identiteten af chlorpyrifos fremgår af tabel 1.1. Chlorpyrifos er primært brugt som insekticid. Stoffet hører til gruppen organothiofosfor-estere, der virker gennem inhibition af enzymet acetylcholinesterase. Acetylcholin ophobes i nerveender og fører til en overstimulering af nerverne og til sidst til døden.

Chlorpyrifos blev først registreret i USA i 1965. En amerikansk domstol afgjorde i 2018, at chlorpyrifos-salget skulle stoppes, med reference til undersøgelser af effekter på neuropsykologisk udvikling hos børn. (<https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/chlorpyrifos>)

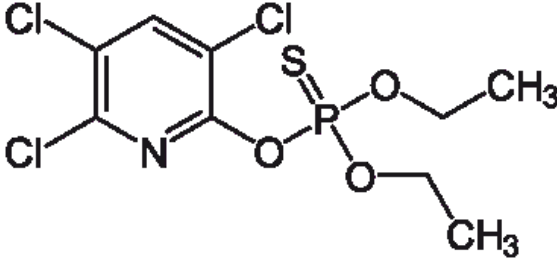
I EU gælder den aktuelle registrering af chlorpyrifos (siden 2006) til januar 2020. Chlorpyrifos er registreret til anvendelse som pesticid i 20 EU-lande (AT, BE, BG, CY, CZ, EE, EL, ES, FR, HR, HU, IT, LU, MT, NL, PL, PT, RO, SK, UK), men ikke i nogen af de nordiske lande. Chlorpyrifos er et prioriteret stof i EU's vandpolitik (EU, 2001). Der blev fastsat miljøkvalitetskrav for chlorpyrifos i EU-regi (EU, 2008), som er uændret i en senere opdatering i forbindelse med EU's Vandrammedirektiv (EU, 2013).

Der findes ikke meget offentligt tilgængelig information om produktions- og anvendelsesmængder. I USA lå anvendelsesmængden på ca. 10.000 tons/år mellem 1987 og 1998, men har siden været faldende. Til gengæld er Indien og Kina nye store producenter og brugere af chlorpyrifos (Grand View Research, 2016).

I den følgende gennemgang af litteraturen og diskussion af miljøkvalitetskrav er der tit henvist til to EU dokumenter, som begge blev publiceret i 2005:

- En review-rapport vedr. chlorpyrifos i forbindelse med EU-direktiv 91/414/EEC (EU, 2005a)
- Et datablad vedr. chlorpyrifos, udarbejdet i regi af EU-samarbejdet om implementering af Vandrammedirektivet (EU, 2005b)

Tabel 1.1. Identitet af insekticidet chlorpyrifos

IUPAC navn	<i>O,O</i> -diethyl 0-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl)-phosphorothioate
Strukturformel	
CAS nr.	2921-88-2

EINECS nr.	220-864-4
Kemisk formel	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
SMILES	CCOP(=S)(OCC)OC1=NC(=C(C=C1Cl)Cl)Cl

2 Fysisk kemiske egenskaber

De fysisk kemiske egenskaber for chlorpyrifos fremgår af tabel 2.1.

Tabel 2.1. Fysisk kemiske egenskaber for chlorpyrifos

Parameter	Værdi	Reference
Molekylvægt, M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	350,6	EU (2005a)
Smeltepunkt, T_m ($^{\circ}\text{C}$)	41-42 $^{\circ}\text{C}$.	EU (2005a)
Kogepunkt, T_b ($^{\circ}\text{C}$)	Nedbrydes inden kogepunktet	EU (2005a)
Damptryk, P_v (Pa) (20 $^{\circ}\text{C}$)	$1,43\cdot 10^{-3}$	EU (2005a)
Henry's konstant, H ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,478	EU (2005a)
Vandopløselighed, S_w ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	1,05	EU (2005a)
Dissociationskonstant, pK_a	Molekylet har ingen protoner, der kan ioniseres.	EU (2005a)
Octanol/vand fordelingskoefficient, $\log K_{ow}$	4,7	EU (2005a)
K_{oc} ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2785-31000 (ingen enhed angivet)	EU (2005a)

3 Skæbne i miljøet

3.1 Nedbrydelighed

Ifølge EU's review-rapport kan chlorpyrifos nedbrydes i jord under aerobe og anaerobe forhold, hvor der kan ske en akkumulering af metabolitten 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP). Op til 25% af chlorpyrifos kan forblive i jorden som "bound residues" (EU, 2005a). Hydrolyse-halveringstiden DT_{50} i jord er angivet med hhv. 72 og 16 dage ved $pH \leq 7$ og $pH = 9$, begge ved $25^\circ C$, dog viser de enkelte laboratorieforsøg en stor variation, f.eks. 4-146 dage. I en direkte sammenligning af laboratorieforsøg under aerobe og anaerobe forhold var nedbrydningen ca. tre gange hurtigere under aerobe forhold. I feltforsøg var DT_{50} lavere end i laboratorieforsøg, f.eks. 13-22 dage i en undersøgelse fra Tyskland (EU, 2005a).

Resultaterne for vand viser også en hurtigere (abiotisk) nedbrydning ved højere pH-værdier, dvs. DT_{50} værdierne på 63-73 og 16-35 dage ved hhv. $pH = 4,7-5$ og $pH = 6,9-7$ (EU, 2005a). I systemer med biologisk nedbrydning i vand og sediment lå DT_{50} på 3-6 dage i vand og på 22-51 dage i sediment. I luft kan der ske en hurtig nedbrydning gennem direkte fotolyse (op til 3 dage) og oxidation ($DT_{50} = 1,4$ timer). Chlorpyrifos bliver forholdsvis hurtigt omdannet i fisk, se afsnit 3.2.

I IUPAC-databasen for pesticider er chlorpyrifos beskrevet som "not readily biodegradable".
(<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/154.htm>)

En PBT-vurdering blev gennemført i REACH-regi i 2014/2015, men vurderingen blev udskudt uden konklusion.
(<https://echa.europa.eu/pbt/-/dislist/details/Ob0236e180a016d2>)

PBT-egenskaber samt POP-egenskaber i forhold til Stockholm Konventionen blev også vurderet i en gennemgang af de publicerede data på halveringstider i jord, sediment og vand (Giesy et al., 2014). Konklusionen var, at de geometriske middelværdier lå under tærskelværdierne for en PBT- og POP-klassificering. Enkelte studier resulterede dog i halveringstider over grænsen til kriterierne for "svært nedbrydelig".

Sammenfattende er chlorpyrifos ikke let nedbrydeligt, men i hovedparten af undersøgelserne er der ikke fundet overskridelser af grænseværdierne for persistens i forhold til en PBT- eller POP-klassificering.

3.2 Bioakkumulering

EU's review-rapport angiver en biokoncentrationsfaktor (bioconcentration factor, BCF) på 1.374 og en logaritisk octanol-vand fordelingskoefficient ($\log K_{ow}$) på 4,7 (EU, 2005a). Et stof er bioakkumulerende, hvis $BCF > 2000$ ifølge REACH's PBT-definition. Stockholm Konventionen bruger et screeningkriterium på $BCF > 5000$ eller en $\log K_{ow} \geq 5$ for at definere bioakkumulering (www.pops.int). I andre publikationer er $\log K_{ow}$ -værdien for chlorpyrifos angivet med 4,7-5,27 (Mackey et al., 2006, citeret i Jantunen et al., 2008). Ifølge EU's vejledning kan der være en risiko for sekundær forgiftning, hvis $BCF \geq 100$ (EU, 2011).

I REACH's Annex III inventory er chlorpyrifos anført som værende "suspected bioaccumulative".

(<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/annex-iii-inventory/-/dislist/details/AIII-100.018.969>)

Denne vurdering er baseret på tre databaser (Canada, CEFIC LRI¹, NITE²), som indeholder en BCF > 2000 for chlorpyrifos. Konklusionen i et tidligere forslag til vandkvalitetskriterier, udført for Miljøstyrelsen, er, at chlorpyrifos er bioakkumulerbart (DHI, 2003).

Akkumuleringsfaktorer mellem biota (*Lumbriculus variegatus*) og sediment (BSAF) var mellem 6 og 99 (Jantunten et al., 2008). I en fødekædeundersøgelse med krebsdyr (*Artemia sp.*) og fisk (*Aphanius iberus*) blev chlorpyrifos hurtigt nedbrudt i fisk, når eksponeringen stoppede, og biomagnificeringsfaktorer (BMF) var < 1 (Varó et al., 2002). I EU's review-rapport samt datablad er der angivet en "clearance time" i fisk på 2-3 dage (EU, 2005a; 2005b).

I en POP-/PBT-vurdering baseret på den videnskabelige litteratur blev der beregnet en BCF = 853 (geometrisk middelværdi for BCF for fisk) (Giesy et al., 2014). Det understreges i kilden, at BCF-værdien vil være højere, hvis den beregnes udelukkende på basis af logK_{OW}. Differencen tyder på biotransformation af chlorpyrifos. Undersøgelser af chlorpyrifos i vandlevende organismer og i en terrestrisk fødekæde tydede ikke på bioakkumulering eller biomagnificering af chlorpyrifos (Giesy et al., 2014).

Det kan konkluderes, at litteraturen ikke er helt entydig mht. bioakkumuleringspotentiale for chlorpyrifos. BCF ligger under grænsen for bioakkumulering i PBT- og POP-konceptet, men over grænsen for en evt. risiko for sekundær forgiftning i henhold til EU's vejledning til udarbejdelse af miljøkvalitetskrav (EU, 2011).

3.3 Naturlig forekomst

Stoffet er ikke naturligt forekommende.

¹ European Chemical Industry Council – Long-Range Research Initiative

² National Institute of Technology and Evaluation, Japan

4 Giftighedsdata

4.1 Giftighed over for vandlevende organismer

Chlorpyrifos er blandt de prioriterede stoffer i EU's vandpolitik (EU, 2001) med miljøkvalitetskrav for vand (EU, 2008; 2013). I EU's review-rapport og datablad er sammenfattet en række studier om giftighed for vandlevende organismer i forbindelse med registrering af chlorpyrifos samt fastsættelse af miljøkvalitetskrav under Vandrammedirektivet (EU, 2005a; 2005b). Listen omfatter undersøgelser af akut og kronisk toksicitet over for fisk og hvirvelløse dyr samt undersøgelser af akut toksicitet over for alger. Ifølge referencelisten drejer det sig primært om ikke-publicerede undersøgelser, der er fremlagt af industrien i registreringsprocessen.

Ud fra listen med eksisterende toksicitetsundersøgelser viser arten *Mysidopsis bahia* den største følsomhed (EU, 2005a) over for chlorpyrifos. Denne undersøgelse rapporterede en NOEC-værdi på 0,0046 µg/l for *M. bahia* i langtidsforsøg (35 dage)³. Som nærmere diskuteret i afsnit 6.1, blev dette studie brugt i den første fastsættelse af en "quality standard" for chlorpyrifos i regi af EU's Vandrammedirektiv, som dog ikke er aktuel mere (Lepper, 2002).

En nyere forskningspublikation har brugt følgende PNEC-værdier for chlorpyrifos (Ccanccapa et al., 2016):

- 43 ng/l (baseret på en kronisk 96/72 timers NOEC for alger og en usikkerhedsfaktor på 1000)
- 4,6 ng/l (baseret på en kronisk 96/72 timers NOEC for akvatiske invertebrater, *Daphnia magna*, og en usikkerhedsfaktor på 1000)
- 0,14 ng/l (baseret på en kronisk 21 dages NOEC for fisk og en usikkerhedsfaktor på 1000)

NOEC-værdierne blev hentet fra Pesticides Properties Database, som varetages af University of Hertfordshire i England (Lewis et al., 2016): <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/154.htm>

NOEC-værdien på 4,6 ng/l for *D. magna* (Ccanccapa et al., 2016) antager umiddelbart samme værdi som NOEC-værdien på 0,0046 µg/l for *M. bahia* i EU-review-rapporten (EU, 2005a). Det er uklart, om det er et tilfælde eller muligvis en forveksling.

I forbindelse med fastsættelse af miljøkvalitetskrav for chlorpyrifos er der i databladet rapporteret en NOEC på 0,0046 mg/l for *M. bahia*, men med en fodnote om, at denne værdi virker forkert (EU, 2005b).

Som nærmere beskrevet i afsnit 6.1, foreligger der også mesokosmos-studier for chlorpyrifos, hvor flere studier når frem til en PNEC-værdi på 0,1 µg/l (EU, 2005b).

³ Referencen er følgende ikke-publicerede undersøgelse: Sved, D.; Drottar, K.R.; Swigert, J.; Smith, G.J. (1993) Chlorpyrifos: A flow-through life-cycle toxicity test with the saltwater mysid (*Mysidopsis bahia*). Final report. Lab project number: 103A-103C. Dow contract study ID: ES-DR-0043-4946, ES-2506. 75 p. Unpublished study prepared by Wildlife International Ltd., Easton, MD, submitted to the U.S. Environmental Protection Agency. EPA MRID 42664901.

I EU-forordningen angående maksimalgrænseværdier for chlorpyrifos i visse produkter (EU, 2018) indgår der alger og terrestriske dyr, men ikke fisk eller andre vandlevende dyr.

4.2 Giftighed over for sedimentlevende organismer

Der er ikke sat et kvalitetskrav for sediment i EU's direktiv om miljøkvalitetskrav (EU, 2008; 2013), ud fra den vurdering, at vandkvalitetskravet for pelagiske organismer også vil beskytte sediment-levende populationer (EU, 2005b). Som beskrevet i afsnit 6.1, er vandkvalitetskravet udledt fra mesokosmos-forsøg. Forsøgene undersøgte også effekter på sediment-levende organismer (EU, 2005b).

Vejledningen til beregning af miljøkvalitetskriterier støtter denne fremgangsmåde, idet den generelt beskriver tre veje til at sætte en SKK-værdi (EU, 2011):

- Specifikke toksicitetsundersøgelser med sediment-levende organismer, f.eks. *Chironomus sp.*
- Kombination af VKK-værdier med ligevægtsfordelingen (med lavere prioritet end den første metode, pga. større usikkerheder omkring fordelingskoefficienterne)
- Felt- og mikrokosmosundersøgelser

Tabel 4.1 viser nogle eksempler på nye undersøgelser af sediment-toksiciteten for chlorpyrifos. I princippet kan der bruges kort- og langtidsforsøg til beregning af sedimentkvalitetskriterier (EU, 2011). Langtidsforsøg er imidlertid det bedste valg, og evt. korttidsforsøg skal kombineres med en beregning af SKK ud fra ligevægtsfordelingen. Ingen af undersøgelserne i Tabel 4.1 angiver dog en sediment-relateret effektkoncentration, dvs. enheden er generelt masse/volumen og ikke masse/masse, som krævet i vejledningen (EU, 2011).

Tabel 4.1. Eksempler på studier af chlorpyrifos og dets akutte og kroniske toksicitet på sediment-levende organismer

Art / test guideline	Effektconc.	Eksponerings-tid	Effekt mål	Reference
<i>Chironomus tentans</i>	0,49 µg/l (EC ₅₀)	48 timer	Hæmning af acetylcholin-esterase/Overlevelse	Jin-Clark et al. (2002)
<i>Chironomus riparius</i>	0,17 µg/l (EC ₅₀)	48 timer	Bevægelse	Pérez et al. (2013)
<i>Danio rerio</i> (OECD 236)	620 µg/l (EC ₁₀) 1110 µg/l (EC ₅₀)	96 timer	Hæmning af acetylcholin-esterase	Kais et al. (2015)
<i>Chironomus riparius</i>	0,024 µg/l (LC ₅₀)	96 timer	Ukendt	Lewis et al. (2016)

<i>Chironomus tentans</i>	0,1 µg/l (LOEL)*	20 dage	Hæmning af acetylcholin-esterase	Rakondravelo et al. (2006)
<i>Chironomus dilutus</i>	204 ng/l (NOEC) 335 ng/l (LC ₅₀)	10 dage	Overlevelse**	Hasenbein et al. (2015)
<i>Hyalella azteca</i>	31,3 ng/l (NOEC) 50,4 ng/l (LC ₅₀)	10 dage	Overlevelse	Hasenbein et al. (2015)
<i>Hyalella azteca</i>	< 8,33 ng/l (NOEC)	10 dage	Bevægelse	Hasenbein et al. (2015)
<i>Hyalella azteca</i>	12,2 ng/l (NOEC) 25,1 ng/l (EC ₅₀)	10 dage	Vækst	Hasenbein et al. (2015)
<i>Chironomus riparius</i>	0,1 µg/l (NOEC)	28 dage	Ukendt	Lewis et al. (2016)

* Lowest-observed-effect-level; ** ingen effekt på bevægelse eller vækst i denne undersøgelse

4.3 Giftighed over for pattedyr og fugle

Tabel 4.2 gengiver, hvilke data der er inkluderet for pattedyr og fugle i EU's datablad vedr. chlorpyrifos udarbejdet af EU-samarbejdet om implementering af Vandrammedirektivet (EU, 2005b). Der er ikke givet referencer til individuelle undersøgelser i dette dokument.

Tabel 4.2. Toksicitetsdata for chlorpyrifos i pattedyr og fugle (EU, 2005b)

Studie	Art	Effektkoncentration
Langtidsundersøgelser, pattedyr (2-årigt fodringsforsøg)	Rotter	0,1 mg/kg kropsvægt/dag (NOEL)
Akut oral toksicitet, fugle	<i>Phasianus colchicus</i>	8,41 mg/kg kropsvægt (LD ₅₀)
Korttidsundersøgelse, fugle (fodringsforsøg)	<i>Anas platyrhynchos</i>	180 mg/kg føde (LD ₅₀)
Reproduktionstoksicitet, fugle	<i>Anas platyrhynchos</i>	25 mg/kg føde (NOEC)

Som diskuteret i afsnit 6.4, bruger EU's review-rapport en NOEL/NOEL-værdi på 1 mg/kg kropsvægt/dag, også baseret på rotteforsøg (EU, 2005a).

I en ny undersøgelse på vagtel (*Coturnix japonica*) er der fundet effekter på enzymerne acetylcholinesterase og butyrylcholinesterase i en dosis-respons-afhængighed (Miladinovic et al., 2018). En signifikant hæmning af enzymerne blev fundet ved alle doser, inkl. den laveste dosis på 0,375 mg/kg kropsvægt. Derudover viste undersøgelsen oxidativ stress og inflammatorisk respons. I en anden undersøgelse blev rotter eksponeret for 19 og 76 mg chlorpyrifos i hhv. 24, 48 og 72 timer (Sharma et al., 2017). Signifikante effekter på acetylcholinesterase-aktivitet i hjernen blev fundet ved den laveste dosis og den laveste eksponeringstid. Effekten steg med stigende eksponeringstid og var signifikant større for den højere dosis.

4.4 Giftighed over for mennesker

EU-databladet angiver en ADI-værdi på 0,01 mg/kg kropsvægt/dag (EU, 2005b), som også er brugt i beregning af HKK-værdien, se afsnit 6.5. ADI-værdien blev ændret til 0,001 mg/kg kropsvægt/dag i en senere EFSA-vurdering (EFSA, 2014). I et nyt statement fra EFSA anføres det, at der ikke længere kan angives en ADI eller andre referenceværdier, fordi stoffet muligvis har genotoksisk potentiale og kan påvirke den neuropsykologiske udvikling (EFSA, 2019). Se yderligere bemærkninger i afsnit 6.5.

5 Andre effekter

Ifølge EU's forordning for klassificering, mærkning og emballering af stoffer (CLP-forordningen) er chlorpyrifos klassificeret med følgende H (Health)-sætninger:

- Acute tox 3; H301 (giftig ved indtagelse)
- Aquatic acute 1; H400 (meget giftig for vandlevende organismer)
- Aquatic chronic 1; H410 (meget giftig med langvarende virkninger for vandlevende organismer).

Chlorpyrifos har en M-faktor ("multiplying factor") på 10.000, som er et udtryk for, at et meget toksisk stof vægtes tungere, når en stofblanding klassificeres.

I ECHA-databasen er chlorpyrifos mærket med nedenstående piktogrammer:



<https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.018.969>

WHO-klassificeringen er "moderately hazardous", og US-EPA's klassificering er "moderately toxic".

<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/154.htm>

Ifølge EU's datablad for chlorpyrifos i regi af Vandrammedirektivet forventes der ingen hormonforstyrrende effekter (EU, 2005b). Denne konklusion er forskellig fra informationerne i DHI's gennemgang, som beskriver thyroid- og østrogenvirkning for chlorpyrifos (DHI, 2003). Ifølge EU's review-rapport vurderes chlorpyrifos som ikke-kræftfremkaldende (EU, 2005a). EFSA (2014) konkluderer, at chlorpyrifos ikke er genotoksisk eller kræftfremkaldende og heller ikke toksisk for reproduktion og udvikling. Der blev rejst tvivl om denne konklusion i et nyt statement fra EFSA (2019), som anfører, at stoffet kan have genotoksisk potentiale og påvirke den neuropsykologiske udvikling.

6 Udledning af vandkvalitetskriterium

6.1 Vandkvalitetskriterium (VKK)

Chlorpyrifos var blandt de første prioriterede stoffer i EU's Vandrammedirektiv. Vandkvalitetskravet på 0,03 µg/l er bestemt for beskyttelsen af pelagiske populationer i ferskvand, men gælder også for saltvand (EU, 2005b).

Databladet for chlorpyrifos beskriver beregningen af vandkvalitetskravet (EU, 2005b): Værdien er baseret på den maksimalt tilladte koncentration, som er bestemt ud fra flere mesokosmos-forsøg. Der anvendes en usikkerhedsfaktor på 3 for at konvertere den maksimalt til den gennemsnitligt tilladte koncentration. Denne usikkerhedsfaktor er valgt for at reducere sandsynligheden for, at vandkoncentrationen kommer i nærheden af maksimalkoncentrationen og for at tage højde for, at mesokosmos-forsøgene ikke repræsenterer alle typer vand. Denne fremgangsmåde resulterer i et vandkvalitetskrav på 0,033 µg/l, som afrundes til 0,03 µg/l.

En tidligere beregning af VKK foretaget for Miljøstyrelsen resulterede i en betydelig lavere værdi på 0,00046 µg/l (DHI, 2003). Denne værdi er identisk med VKK-beregningen i et tidligere EU-dokument (Lepper, 2002). Som beskrevet i afsnit 4.1, er den tidligere foreslåede VKK baseret på langtidsundersøgelser af *Mysidopsis bahia*, som var den mest følsomme art i de eksisterende toksicitetsundersøgelser (NOEC = 0,0046 µg/l). Dertil er der brugt en usikkerhedsfaktor på 10 for at tage højde for, at chlorpyrifos ikke er let nedbrydeligt og potentielt bioakkumulerende (DHI, 2003). Denne undersøgelse på *M. bahia* er også anført i EU's datablad (EU, 2005b), dog med en værdi på 4,6 µg/l og en fodnote om, at værdien virker ukorrekt, da en anden reference rapporterer 0,0046 µg/l. Der er flere uoverensstemmelser mellem disse dokumenter og Pesticide Properties Database (Lewis et al., 2016), som er brugt i videnskabelige artikler om risikovurderingen af pesticider.

Det diskuteres ikke i EU's datablad (EU, 2005b), hvorfor der er valgt en højere vandkvalitetskrav end VKK-værdier i tidligere dokumenter udarbejdet i konteksten af Vandrammedirektivet (Lepper, 2002). I den tekniske vejledning er situationen beskrevet som følger (EU, 2011): "Analysis of mesocosm and field data may suggest the laboratory-based QS is over-protective (the QS based on laboratory data is lower than the field threshold)." Dokumentet giver derudover denne vejledning: "We suggest that differences larger than an order of magnitude would, however, warrant further investigation and, if justified, a revision of the AF." Denne undersøgelse er ikke beskrevet i databladet (EU, 2005b).

En estimering af VKK, som DTU har foretaget for chlorpyrifos, resulterede i en VKK på 0,0005 µg/l, dog uden nærmere beskrivelse af processen (DTU, 2004).

VKK_{ferskvand}: 0,03 µg/l

VKK_{saltvand}: 0,03 µg/l

6.2 Korttidsvandkvalitetskriterium (KVKK)

En højeste tilladt koncentration på 0,1 µg/l indgår i EU's direktiv om miljøkvalitetskrav (EU, 2008; 2013). Værdien gælder for både ferskvand og saltvand, da der ikke er fundet signifikante forskelle i følsomheden af ferskvands- og saltvandsarter (EU, 2005b).

EU's datablad for chlorpyrifos beskriver fastsættelsen af maksimalkoncentrationen (EU, 2005b): Værdien er baseret på flere mesokosmos-undersøgelser med pelagiske organismer. Under forskellige forsøgsbetingelser og i flere forsøg er der opnået lignende resultater, som indikerer, at en værdi på 0,1 µg/l er en passende økotoksikologisk tærskel. Værdien på 0,1 µg/l er derfor beskrevet som PNEC for chlorpyrifos i EU's datablad (EU, 2005b). Der er ikke anvendt en usikkerhedsfaktor i fastsættelsen af den højeste tilladte koncentration.

Til trods for, at den højeste tilladte koncentration i en tidligere beregning blev foreslået fastsat på 0,001 µg/l (Lepper, 2002), er den tilladte maksimalkoncentration i EU's direktiv om miljøkvalitetskrav 100 gange højere (EU, 2013).

KVKK: 0,1 µg/l

6.3 Kvalitetskriterium for sediment (SKK)

Som nævnt i afsnit 4.2, er der ikke fastsat et miljøkvalitetskrav for chlorpyrifos i sediment i EU's direktiv for miljøkvalitetskrav ud fra den vurdering, at vandkvalitetskravet for pelagiske organismer også vil beskytte sediment-levende populationer (EU, 2005b). Som beskrevet i afsnit 6.1, er vandkvalitetskravet udledt fra flere mesokosmos-forsøg. I forsøgene er der også undersøgt effekter på sediment-levende organismer (EU, 2005b).

Den tidligere vurdering konkluderede (Lepper, 2002): "As chlorpyrifos is partitioning to the sediment in significant amounts, the risk for sediment dwelling organisms should be assessed on the basis of experimental data for benthic organisms as soon as such data become available." Chlorpyrifos har en $\log K_{OC}$ -værdi > 3 samt en $\log K_{OW} > 3$ (Tabel 2.1), og kriterierne for at fastsætte et SKK er dermed opfyldt (EU, 2011). Begrundelsen for at fastsætte et SKK følger dermed kriterierne i det tekniske vejledningsdokument (EU, 2011).

De toksicitetsdata, der er sammenfattet for sediment-levende organismer, angiver vandkoncentrationer og ikke sedimentkoncentrationer og er derfor ikke direkte egnede til en SKK-beregning (Tabel 4.1). I stedet er SKK beregnet ud fra K_{OC} -værdien (Tabel 2.1) og i henhold til vejledningen for SKK-beregningen på basis af ligevægtsfordelingen (EU, 2011). For minimum- og maksimumværdierne af K_{OC} (Tabel 2.1) og VKK-værdien på 0,03 µg/l (se afsnit 6.1), vil SKK ligge mellem 4,2 og 47 µg/kg tørvægt (5% OC).

Beregningen er her vist for den lave K_{OC} -værdi på 2.785 l/kg. Den følger vejledningens beskrivelse, inkl. de standard-værdier, der er angivet i vejledningen (s. 97-99, EU, 2011).

$$Kp_{sed} = F_{OC,sed} \cdot K_{OC} = 0,05 \frac{kg}{kg} \cdot 2785 \frac{l}{kg} = 139,25 \frac{l}{kg}$$
$$K_{sed-vand} = F_{luft,sed} \cdot K_{luft-vand} + F_{vand,sed} + F_{solid,sed} \cdot \frac{Kp_{sed}}{1000} \cdot RHO_{solid}$$

$K_{\text{luft-vand}}$ kan udregnes fra Henry's lov, gas konstanten på $8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ ml}^{-1} \text{ K}^{-1}$ og den omgivende temperatur på 285 K , ved følgende formel:

$$K_{\text{luft-vand}} = \frac{H}{R \cdot \text{TEMP}}$$

I denne beregning er det dog ikke nødvendigt at beregne $K_{\text{luft-vand}}$, da værdien ganges med $F_{\text{luft, sed}}$, som ifølge vejledningen antager en standardværdi på $0 \text{ m}^3/\text{m}^3$, hvorfor produktet også vil have en værdi på 0. Derudover anvendes standardværdierne $F_{\text{vand, sed}} = 0,8 \text{ m}^3/\text{m}^3$, $F_{\text{solid, sed}} = 0,2$ og $\text{RHO}_{\text{solid}} = 2500 \text{ kg}/\text{m}^3$.

Med disse standardværdier resulterer ligningen i:

$$K_{\text{sed-vand}} = 70,425$$

$K_{\text{sed-vand}}$ har ingen enhed. SKK (i vådvægt) beregnes efter nedenstående ligning, hvor $QS_{\text{fw,eco}} = \text{PNEC}_{\text{ferskvand}}$. Her bruges VKK-værdien på $0,03 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$. For RHO_{sed} bruges standardværdien på $1300 \text{ kg}_{\text{ww}}/\text{m}^3$.

$$SKK (\text{vådvægt}) = QS_{\text{sediment,EqP,ww}} = \frac{K_{\text{sed-vand}}}{\text{RHO}_{\text{sed}}} \cdot QS_{\text{fw,eco}} \cdot 1000 = 1,625 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg vådvægt}}$$

Denne værdi konverteres til $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørvægt via konverteringsfaktoren CONV_{sed} , som beregnes ud fra nedenstående ligning. Der indgår de samme standardværdier, som er brugt i ovenstående ligninger, taget fra vejledningsdokumentet (EU, 2011).

$$\text{CONV}_{\text{sed}} = \frac{\text{RHO}_{\text{sed}}}{F_{\text{solid, sed}} \cdot \text{RHO}_{\text{solid}}} = 2,6$$

SKK-værdien (i tørvægt), her betegnet med $QS_{\text{sediment,EqP,dw}}$, bliver dermed

$$SKK (\text{tørvægt}) = QS_{\text{sediment,EqP,dw}} = 1,625 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg vådvægt}} \cdot 2,6 = 4,225 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg tørvægt}}$$

Under anvendelse af den laveste K_{OC} -værdi på $2.785 \text{ l}/\text{kg}$ gælder følgende SKK-værdier for både ferskvand og saltvand:

SKK_{vådvægt} = 1,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sediment vådvægt

**SKK_{tørvægt} = 4,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sediment tørvægt (5% OC)
= 84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sediment tørvægt x f_{oc}**

De tilsvarende værdier for den højeste K_{OC} -værdi på $31.000 \text{ l}/\text{kg}$ er: SKK_{vådvægt} = $17,9 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg}$ sediment (5% OC); SKK_{tørvægt} = $46,6 \text{ } \mu\text{g}/\text{kg}$ sediment (5% OC).

6.4 Kvalitetskriterium for biota (BKK)

Der fastsættes et BKK, hvis der er en risiko for sekundær forgiftning af rovdyr, fordi stoffet ophobes i fødekæden, eller hvis der er en sundhedsrisiko for mennesker, fordi stoffet forekommer i fiskeriprodukter (EU, 2011). Som beskrevet i afsnit 3.2, har chlorpyrifos en BCF-værdi på 1.374 og en $\log K_{ow}$ på 4,7 eller højere (EU, 2005a) og opfylder dermed kriterierne for fastsættelse af et BKK pga. risiko for sekundær forgiftning (EU, 2011). Derudover er chlorpyrifos klassificeret med H301 (se afsnit 5), hvilket placerer stoffet i risikogruppen for human sundhed (EU, 2011). Det fremgår af afsnit 3.2, at der ikke er entydighed omkring bioakkumuleringspotentialet for chlorpyrifos. Begrundelsen for fastsættelse af BKK og HKK sker på baggrund af kriterierne i det tekniske vejledningsdokument (EU, 2011).

Der er beregnet et BKK for chlorpyrifos i forbindelse med fastsættelse af miljøkvalitetskrav i EU-direktivet om miljøkvalitetskrav (EU, 2005b). Der er dog ikke fastsat et miljøkvalitetskrav for chlorpyrifos i biota i direktiv om miljøkvalitetskrav (EU, 2008; 2013).

Udgangspunktet for beregningen i databladet er en $NOEL_{oral}$ på 0,1 mg/kg kropsvægt/dag, baseret på et to-årigt fodringseksperiment med rotter (EU, 2005b). I EU's review-rapport er der anført et to-årigt rotteforsøg med en NOAEL på 1 mg/kg kropsvægt/dag (EU, 2005a), mens en nyere EFSA-vurdering bruger en NOAEL på 0,1 mg/kg kropsvægt/dag (EFSA, 2014). EFSA-dokumentet forklarer, at endpoint er hæmning af cholinesterase i erythrocytter, som er mere følsom end hæmningen af cholinesterase i hjernen, som er endpoint i tidligere vurderinger (EFSA, 2014).

$NOEL_{oral}$ er omregnet til $NOEC_{foder}$ med en omregningsfaktor på 20 kg kropsvægt · dag/kg føde, ud fra en erfaringsværdi, at en rotte (> 6 måneder) spiser en mængde, der svarer til ca. 1/20 af sin kropsvægt per dag (EU, 2011).

$$NOEC_{foder} = 0,1 \frac{mg}{kg \text{ kropsvægt} \cdot dag} \cdot 20 \frac{kg \text{ kropsvægt} \cdot dag}{kg \text{ føde}} = 2 \frac{mg}{kg \text{ føde}}$$

Denne $NOEC_{foder}$ er dernæst omregnet til $PNEC_{foder}$. Der er brugt en usikkerhedsfaktor på 30, som angivet i vejledningen for omregningen af $NOEC_{foder}$ for pattedyr fra kroniske undersøgelser (EU, 2011). Det kan muligvis diskuteres, om denne usikkerhedsfaktor er tilstrækkelig i forhold til at ekstrapolere fra rotteforsøg til vandlevende rovdyr.

$$PNEC_{foder} = \frac{2 \frac{mg}{kg \text{ føde}}}{30} = 0,067 \frac{mg}{kg \text{ føde}} = 67 \frac{\mu g}{kg \text{ føde}} = QS_{secpos,biota} = BKK \left(\frac{\mu g}{kg \text{ føde}} \right)$$

BKK-værdien kan endvidere omregnes til energi-, tørstof eller lipidindhold, ud fra følgende antagelser⁴:

Energiindhold i føde: 15.100 kJ/kg tørvægt

Tørstofindhold i føde: 92%

BKK-værdien omregnes først til tørstof:

⁴ Tallene er blevet fremsendt til DCE af Miljøstyrelsen og stammer fra et udkast til en opdatering af vejledningsdokumentet (EU, 2011).

$$BKK_{t\ddot{o}rv\ddot{a}g}t = \frac{67 \mu g}{kg \text{ f\dd{o}de}} \cdot \frac{100 kg \text{ f\dd{o}de}}{92 kg \text{ t\dd{o}rv\ddot{a}g}t} = 72,83 \frac{\mu g}{kg \text{ t\dd{o}rv\ddot{a}g}t} = BKK \left(\frac{\mu g}{kg \text{ t\dd{o}rv\ddot{a}g}t} \right)$$

Den energinormaliserede BKK-v\dd{e}rdi bliver dermed:

$$BKK_{energi} = \frac{72,83 \frac{\mu g}{kg \text{ t\dd{o}rv\ddot{a}g}t}}{15100 \frac{kJ}{kg \text{ t\dd{o}rv\ddot{a}g}t}} = 4,82 \cdot 10^{-3} \frac{\mu g}{kJ} = 4,82 \cdot 10^{-6} \frac{mg}{kJ} = BKK \left(\frac{mg}{kJ} \right)$$

Med f\dd{o}lgende antagelser kan der beregnes et lipidnormaliseret BKK:

Energiindhold i fisk: 21.000 kJ/kg t\dd{o}rv\dd{e}gt

T\dd{o}rstofindhold i fisk: 26% = 0,26 kg t\dd{o}rv\dd{e}gt/kg fisk

Lipidindhold i fisk: 5% = 0,05 kg lipid/kg fisk (v\dd{a}dv\dd{e}gt)

$$BKK \left(\frac{mg}{kg \text{ lipid}} \right) = \frac{4,82 \cdot 10^{-6} \frac{mg}{kJ} \cdot 21000 \frac{kJ}{kg \text{ t\dd{o}rv\ddot{a}g}t} \cdot 0,26 \frac{kg \text{ t\dd{o}rv\ddot{a}g}t}{kg \text{ fisk}}}{0,05 \frac{kg \text{ lipid}}{kg \text{ fisk}}} = 0,527 \frac{mg}{kg \text{ lipid}}$$

$$= 527 \frac{\mu g}{kg \text{ lipid}}$$

BKK-v\dd{e}rdien (i $\mu g/kg$ f\dd{o}de) er endvidere brugt til at beregne en $VKK_{\text{sek.forgiftning}}$, ved at bruge $BCF = 1.374$ (se afsnit 3.2) og en BMF p\dd{a} 1, jf. vejledningen (s. 85, EU, 2011). Dette resulterer i en $VKK_{\text{sek.forgiftning}}$ p\dd{a} 0,048 $\mu g/l$.

Denne $VKK_{\text{sek.forgiftning}}$ er forholdsvis t\dd{e}t p\dd{a}, men dog lidt h\dd{o}jere end, vandkvalitetskravet p\dd{a} 0,03 $\mu g/l$, som er fastsat for pelagiske organismer (afsnit 6.1).

Opsummerende er det ud fra ovenst\dd{a}ende beregninger estimeret f\dd{o}lgende $BKK_{\text{sek.forgiftning, v\dd{a}dv\dd{e}gt}}$:

$BKK_{\text{sek.forgiftning, v\dd{a}dv\dd{e}gt}}$: 67 $\mu g/kg$ f\dd{o}de

6.5 Kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer ($HKK=BKK_{\text{sundhed}}$)

Som beskrevet i afsnit 6.4, er chlorpyrifos klassificeret med H301, hvilket g\dd{o}r det relevant at unders\dd{o}ge sundhedsrisikoen for mennesker gennem fiskeriprodukter.

Der er beregnet en HKK -v\dd{e}rdi i forbindelse med implementering af EU's milj\dd{o}kvalitetskrav (EU, 2005b). Beregningen tager udgangspunkt i en ADI p\dd{a} 0,01 mg/kg kropsv\dd{e}gt/dag, som ogs\dd{a} er brugt i review-rapporten (EU, 2005a). V\dd{e}rdien stammer fra et to-\dd{a}rigt rottefors\dd{o}g og en usikkerhedsfaktor p\dd{a} 100, se ogs\dd{a} diskussionen i afsnit 6.4. Beregningen i EU (2005b) resulterer i en HKK_{gammel} -v\dd{e}rdi p\dd{a} 609 $\mu g/kg$ fisk.

EFSA fastsatte en ny ADI p\dd{a} 0,001 mg/kg kropsv\dd{e}gt/dag i 2014 (EFSA, 2014). Som diskuteret i afsnit 6.4, henvises der til en st\dd{o}rre f\dd{o}lsomhed for erythrocytternes h\dd{a}mning af cholinesterase.

Ifølge vejledningen må fisk kun bidrage med 10% til ADI, og samtidig vurderes det, at der i gennemsnit indtages 0,115 kg fisk/dag. Med den nye ADI-værdi bliver HKK-værdien for en person på 70 kg 10 gange lavere:

$$\begin{aligned}
 HKK_{ny} \left(\frac{mg}{kg \text{ fisk}} \right) &= \frac{0,1 \cdot 0,001 \frac{mg}{kg \text{ kropsvægt} \cdot dag} \cdot 70 \text{ kg kropsvægt}}{0,115 \frac{kg \text{ fisk}}{dag}} = 0,0609 \frac{mg}{kg \text{ fisk}} \\
 &= 60,9 \frac{\mu g}{kg \text{ fisk}}
 \end{aligned}$$

I lighed med BKK-beregningen (se afsnit 6.4) er denne værdi brugt til at beregne en VKK_{sundhed} ved at bruge $BCF = 1.374$ (se afsnit 3.2) og en BMF på 1. Beregningen følger vejledningen (s. 85, EU, 2011) og resulterer i en VKK_{sundhed} på 0,044 $\mu g/l$, dvs. på niveau med $VKK_{\text{sek.forgiftning}}$ og vandkvalitetskravet.

Under antagelse af et lipidindhold på 5% i fisk (se afsnit 6.4) kan HKK_{ny} omregnes til

$$HKK_{ny} \left(\frac{mg}{kg \text{ lipid}} \right) = \frac{0,0609 \frac{mg}{kg \text{ fisk}}}{0,05 \frac{kg \text{ lipid}}{kg \text{ fisk}}} = 1,218 \frac{mg}{kg \text{ lipid}}$$

Imidlertid har EFSA anført i et nyt statement, at der ikke kan angives en ADI-værdi for chlorpyrifos, da stoffet muligvis har genotoksisk potentiale (EFSA, 2019). Desuden kunne det ikke udelukkes, at der er effekter på hjerneudviklingen. Den beregnede HKK-værdi reflekterer derfor muligvis ikke den nyeste viden vedr. toksiciteten for chlorpyrifos og sættes derfor i parentes.

(HKK = BKK_{sundhed}: 60,9 $\mu g/kg$ fisk)

7 Konklusion

Da chlorpyrifos er et prioriteret stof i EU's Vandrammedirektiv, er der beregnet forskellige miljøkvalitetskriterier og -krav på EU-plan. Vandkvalitetskrav er brugt ved fastsættelse af miljøkvalitetskrav som årsgennemsnit og højeste tilladte koncentration i EU-direktivet om miljøkvalitetskrav (EU, 2008; 2013).

$$VKK = 0,03 \mu\text{g/l}$$

$$KVKK = 0,1 \mu\text{g/l}$$

Begge værdier er baseret på mikrokosmos-studier. En undersøgelse på *Mysidopsis bahia*, som blev lagt til grund for en tidligere beregning af VKK-værdien (Lepper, 2002), blev muligvis fejlrapporteret og derfor ikke tilgodeset i beregningen af de endelige vandkvalitetskrav på EU-plan. Lepper (2002) havde foreslået en VKK-værdi på 0,00046 mg/l.

For sediment er der ikke sat et miljøkvalitetskrav på EU-plan, ud fra den vurdering, at vandkvalitetskravene også vil beskytte sediment-levende populationer. På baggrund af kriterierne i det tekniske vejledningsdokument er der her beregnet følgende kvalitetskriterier:

$$SKK_{\text{vådvægt}} = 1,6 \mu\text{g/kg sediment vådvægt}$$

$$SKK_{\text{tørvægt}} = 4,2 \mu\text{g/kg sediment tørvægt (5\% OC)}$$

$$= 84 \mu\text{g/kg sediment tørvægt} \times f_{\text{oc}}$$

Disse værdier er beregnet ud fra vandkvalitetskravet og ligevægtsfordelingen mellem vand og sediment, jf. vejledningsdokumentet (EU, 2011). Beregningen er baseret på den laveste K_{OC} -værdi (2.785 l/kg) i litteraturen, da denne giver den mest konservative værdi af SKK. Den højeste K_{OC} -værdi (31.000 l/kg) vil resultere i $SKK_{\text{vådvægt}} = 17,9 \mu\text{g/kg sediment (5\% OC)}$ og $SKK_{\text{tørvægt}} = 46,6 \mu\text{g/kg sediment (5\% OC)}$.

For biota med risiko for sekundær forgiftning er der beregnet en $BKK_{\text{sek.forgiftning}}$ i et datablad udarbejdet i EU-regi i forbindelse med fastsættelse af miljøkvalitetskrav for chlorpyrifos (EU, 2005b):

$$BKK_{\text{sek.forgiftning}} = 67 \mu\text{g/kg føde}$$

Denne værdi $BKK_{\text{sek.forgiftning}}$ er baseret på rotteforsøg og en $NOEL_{\text{oral}}$ på 0,1 mg/kg kropsvægt/dag. Andre EU-kilder har anført en $NOAEL$ på 1 mg/kg kropsvægt/dag, men en nyere kilde fra EFSA bekræfter værdien på 0,1 mg/kg kropsvægt/dag. $VKK_{\text{sek.forgiftning}}$, som blev beregnet ud fra denne BKK, ligger på niveau med vandkvalitetskravet for gennemsnitskoncentrationer, men er lidt højere. Det betyder, at vandkvalitetskravet yder tilstrækkelig beskyttelse mod risiko for sekundær forgiftning.

Størrelsen $BKK_{\text{sek.forgiftning}}$ kan normaliseres i forhold til et lipidindhold i fisk (på 5%):

$$BKK_{\text{sek.forgiftning}} = 527 \mu\text{g/kg lipid}$$

Der er beregnet en HKK_{ny} på basis af en ADI-værdi på 0,01 mg/kg kropsvægt/dag (EFSA, 2014), men den sættes i parentes, fordi EFSA har meldt ud i 2019, at der ikke kan fastsættes en ADI-værdi for chlorpyrifos, da stoffet muligvis har genotoksisk potentiale.

$(HKK_{ny} = BKK_{sundhed} = 60,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ fisk eller 1,22 mg/kg lipid i fisk)

$VKK_{sundhed}$, som blev beregnet ud fra denne HKK_{ny} , ligger på niveau med vandkvalitetskravet for gennemsnitskoncentrationer, men er lidt højere. Det betyder, at vandkvalitetskravet yder tilstrækkelig beskyttelse mod risikoen relateret til human konsum af vandlevende organismer.

I beregningerne i forbindelse med implementering af EU's Vandrammedirektiv er der brugt $HKK = 608 \mu\text{g}/\text{kg}$ fisk (EU, 2005b). Denne værdi bør som minimum opdateres til $HKK = 60,9 \mu\text{g}/\text{kg}$ fisk, men den bør muligvis udgå helt på grund af den nye konklusion fra EFSA (2019) om, at der ikke kan fastsættes en ADI-værdi.

8 Referencer

Ccancapa, A.; Masiá, A.; Navarro-Ortega, A.; Picó, Y.; Barceló, D. 2016. Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. *Environmental Pollution* 211, 414-424.

DHI 2003. 43 datablade med vandkvalitetskriterier for 50 stoffer. Projekt nr. 52463, Rapport til Miljøstyrelsen, november 2003.

DTU 2004. Risikovurdering af kemiske stoffer i grundvand og overfladevand – økotoxikologiske aspekter. ATV møde, miljødebat – grænseværdier – risikoaspekter, Schæffergården, 16. juni 2004.

EFSA 2014. Conclusion on the peer review of the pesticide human health risk assessment on the active substance chlorpyrifos. European Food Safety Authority. *EFSA Journal* 12 (4): 3640.

EFSA 2019. Statement on the available outcomes of the human health assessment in the context of the pesticides peer review of the active substance chlorpyrifos. *EFSA Journal* 17 (8): 5809.

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

EU 2005a. Review report for the active substance chlorpyrifos finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 3 June 2005 in view of the inclusion of chlorpyrifos in Annex I of Directive 91/414/EEC. SANCO/3059/99 - rev. 1.5. Health & Consumer Protection Directorate-General, European Commission.

EU 2005b. Chlorpyrifos, priority substance no. 9, CAS-no. 2921-88-2. Substance data sheet. Environmental Quality Standards (EQS). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Brussels, 15 January 2005.

EU 2008. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of the European Union* L348/84-97.

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.

EU 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Official Journal of the European Union* L226/1-17.

EU 2018. Kommissionens Forordning (EU) 2018/686 af 4. maj 2018 om ændring af bilag II and III til Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 396/2005 for så vidt angår maksimalgrænseværdierne for chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl og triclopyr i eller på visse produkter. Den Europæiske Unions Tidende L121/30-62.

Grand View Research 2016. Chlorpyrifos market analysis, market size, application analysis, regional outlook, competitive strategies, and segment forecasts, 2015 to 2022. Abstract.

<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/chlorpyrifos-market>

Hasenbein, S.; Connon, R.E.; Lawler, S.P.; Geist, J. 2015. A comparison of the sublethal and lethal toxicity of four pesticides in *Hyalella Azteca* and *Chironomus dilutes*. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 11327-11339.

Jantunen, A.P.K.; Tuikka, A.; Akkanen, J.; Kukkonen, J.V.K. 2008. Bioaccumulation of atrazine and chlorpyrifos to *Lumbriculus variegatus* from lake sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71, 860-868.

Jin-Clark, Y.; Lydy, M.J.; Zhu, K.Y. 2002. Effects of atrazine and cyanazine on chlorpyrifos toxicity in *Chironomus tentans* (diptera: Chironomidae). *Environmental Toxicology and Chemistry* 32, 598-603.

Kais, B.; Stengel, D.; Batel, A.; Braunbeck, T. 2015. Acetylcholinesterase in zebrafish embryos as a tool to identify neurotoxic effects in sediments. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 16329-16339.

Lepper, P. 2002. Towards the Derivation of Quality Standards for Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive. Final report of the study contract no. B4-3040/2000/30637/MAR/E1: Identification of quality standards for priority substances in the field of water policy, 4 September 2002

Lewis, K.A.; Tzilivakis, J.; Warner, D.; Green, A. 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 22, 1050-1064. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/154.htm>

Miladinović, D.Ć.; Borozan, S.; Ivanović, S. 2018. Involvement of cholinesterases in oxidative stress induced by chlorpyrifos in the brain of Japanese quail. *Poultry Science* 97, 1564-1571.

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

Pérez, J.; Monteiro, M.S.; Quintaneiro, C.; Soares, A.M.V.M.; Loureiro, S. 2013. Characterization of cholinesterases in *Chironomus riparius* and the effects of three herbicides on chlorpyrifos toxicity. *Aquatic Toxicology* 144-145, 296-302.

Rakotondravelo, M.L.; Anderson, T.D.; Charlton, R.E.; Zhu, K.Y. 2006. Sublethal effects of three pesticides on activities of selected target and detoxification enzymes in the aquatic midge *Chironomus tentans* (diptera: Chironomidae). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 51, 360-366.

Sharma, S.; Singh, P.B.; Chadha, P.; Saini, H.S. 2017. Chlorpyrifos pollution: its effect on brain acetylcholinesterase activity in rat and treatment of polluted soil by indigenous *Pseudomonas* sp. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 381-387.

Varó, I.; Serrano, R.; Pitarch, E.; Amat, F.; López, F.J.; Navarro, J.C. 2002. Bioaccumulation of chlorpyrifos through an experimental food chain: Study of protein HSP70 as biomarker of sublethal stress in fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 42, 229-235.