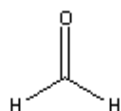


Formaldehyd (CAS 50-00-0). Fastsættelse af kvalitetsgrænseværdier



Vandkvalitetskriterie, ferskvand og saltvand: 9,2 µg/l (tilføjet)
Korttidsvandkvalitetskriterie, ferskvand og saltvand t: 46 µg/l
(tilføjet)

Opløselighed i vand: Op til 55%.

Giftighed

Giftighed overfor *vandorganismer*:

Der er noteret følgende værdier for giftighed overfor *vandorganismer*:

AQUIRE:

Der er **mange** data på fisk og krebsdyr, af hvilke de laveste er følgende:

Fisk:

| | | |
|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Guldfisk | LC ₅₀ , 1dag | 35 mg/l (AQUIRE) |
| Kanalmalle | LC ₅₀ , 4dage | 17 ” (AQUIRE) |
| ”Striped Bass” | LC ₅₀ , 4dage | 5 ” (AQUIRE) |
| Zebrafisk | LC ₅₀ , 4dage | 41 ” (AQUIRE) |
| Tanichthys albonubes(fisk) | LC ₅₀ , 4dage | 2 ” (AQUIRE) |
| Morone saxatilis (2002)) | LC ₅₀ , 4 dage | 14 ” (Janus & Posthumus |
| Salmo trutta (1999) | LC ₅₀ , 2 dage | 185 ” (Gustavson & Petersen |
| Heltling | LC ₅₀ , 2 dage | 102 ” (Sortkjær et al.) |
| Regnbueørred | LC ₅₀ , 2 dage? | 135 ” (Sortkjær et al.) |
| ” | (unge) LC ₅₀ , 4 dage | 52 ” (0,129 ml/l) (Sortkjær et |
| al.) | | |

| | | |
|-------|---------------|--------------------------------|
| ” | LC50, 2 dage | 43,3-86 mg/l (Sortkjær et al.) |
| Ørred | LC50, 2 dage? | 157 mg/l (Sortkjær et al.) |

Padder:

| | | |
|-------------------------|--------------|------------------------------|
| Rana pipiens (amfibium) | LC50, 3 dage | 8,7 mg/l (Janus & Posthumus) |
|-------------------------|--------------|------------------------------|

Krebsdyr:

| | | |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Daphnia magna | EC ₅₀ , 2 dage | 29 mg/l (AQUIRE) |
| Daphnia magna | LC(EC)50, 1 dag | 5 ” (Gustavson & Petersen) |
| Daphnia pulex | EC50, 2 dage | 5,8 “ (Janus & Posthumus) |
| Daphnia pulex | LC(EC)50, 2 dage | 6 “ (Gustavson & Petersen) |
| Daphnia | EC50, 2 dage | 19,4-32,2 mg/l (Sortkjær et al.) |
| Ceriodaphnia dubia | NOEC, 7 dage | 1,7 mg/l (Janus & Posthumus) |
| Cypridopsis sp.(Ostracoda) | EC ₅₀ , 1 time | 3,6 ” (AQUIRE) |
| Cypridopsis sp.(Ostracoda) | EC ₅₀ , 3 timer | 2,6 ” (AQUIRE) |
| Cypridopsis sp.(Ostracoda) | EC ₅₀ , 6 timer | 0,48 ” (AQUIRE) |
| <i>Cypridopsis sp.</i> (Ostracoda) | EC ₅₀ , 1 dag | 0,46 ” (AQUIRE) |
| Cypridopsis sp.(Ostracoda) | EC ₅₀ , 4 dage | 0,42 ” (AQUIRE) |
| Cypridopsis sp.(Ostracoda) | LC(EC)50, 4 dage | 1 ” (Gustavson & Petersen) |
| Palaemon kadiaken | LC(EC)50, 4 dage | 186 “ (Gustavson & Petersen) |

Insekter:

| | | |
|--------------------------|------------------|---------------------------------|
| Notonectes sp.(vandtæge) | LC(EC)50, 4 dage | 334 mg/l (Gustavson & Petersen) |
|--------------------------|------------------|---------------------------------|

Muslinger:

| | | |
|---------------------------------|------------------|-----------------------------|
| Corbicula manilens(musling) | | LC(EC)50, 4 dage |
| 109 mg/l (Gustavson & Petersen) | | |
| Corbicula sp. | LC(EC)50, 4 dage | 50 “ (Gustavson & Petersen) |

Snegle:

| | | |
|----------------------|------------------|--------------------------------|
| Helisoma sp. (snegl) | LC(EC)50, 4 dage | 37 mg/l (Gustavson & Petersen) |
|----------------------|------------------|--------------------------------|

Protozoer:

| | | |
|------------------------------|-------------|--------------------|
| Colpoda aspera Posthumus) | NOEC ,1 dag | 0,78 mg/l (Janus & |
|------------------------------|-------------|--------------------|

| | | |
|------------------------------|-------------|--------------|
| Colpoda aspera Posthumus) | EC50, 1 dag | 2 ” (Janus & |
|------------------------------|-------------|--------------|

Alger:

| | | |
|---------------------------------------|--------------|--------------------|
| Scenedesmus quadricauda Posthumus) | NOEC, 8 dage | 0,88 mg/l (Janus & |
|---------------------------------------|--------------|--------------------|

| | | |
|---------------------------------------|-------------|---------------|
| Scenedesmus quadricauda Posthumus) | EC50, 1 dag | 15 ” (Janus & |
|---------------------------------------|-------------|---------------|

Blågrønalger (Cyanobakterier):

| | | |
|--------------------------------------|--------------|--------------------|
| Mycrocystis aeruginosa Posthumus) | NOEC, 8 dage | 0,14 mg/l (Janus & |
|--------------------------------------|--------------|--------------------|

Cypridopsis-data fra AQUIRE er alle fra samme undersøgelse (Bills et al. 1977). Kun 1-dags resultatet betragtes som sammenligneligt med andre standard EC50-værdier, men de øvrige Cypridopsis-data viser, der er en klar dosis-respons tendens.

EU's klassificeringsgruppe har vurderet laveste LC(EC)50 overfor vandorganismer til at ligge mellem >1 mg/ - 10 mg/l, samt at stoffet er letnedbrydeligt og ikke bioakkumulerende.

Giftighed overfor mennesker: Formaldehyd er på ”Listen over uønskede stoffer” p.g.a. mistanken for kræftfremkaldende effekter.

Formaldehyd er optaget på EU's liste over farlige stoffer, idet det bl.a. er klassificeret som Carc3, dvs. ”Stoffer, der giver anledning til betænkelighed, da de muligvis kan fremkalde kræft hos mennesket, ...”. Den samlede klassificering for stoffet er T; R23/24/25 C; R34 Carc3; R40 R43.

IARC har i 2004 erklæret stoffet som bevist kræftfremkaldende overfor mennesker.

Nedbrydelighed og bioakkumulering

Formaldehyd er let nedbrydeligt (CITI, Howard 1989) og har ikke tendens til op-hobning i levende organismer (log Kow beregnet til 0,35 med QSAR programmet EPIWIN).

Naturlig forekomst

Formaldehyd er naturligt forekommende i meget små koncentrationer, idet levende organismer kan danne stoffet. Baggrundskoncentrationen skønnes dog at være meget lille og under målegrænsen. Således har Ribe Amt målt for stoffet i 5 prøver i 3 år og ikke kunnet påvise det med en detektionsgrænse på 2 µg/l.

Sortkjær et al. nævner at formalin dannes naturligt i Elben (mellem Hamborg og udløbet) med koncentrationer op til 180 µg/l.

Elben er en stærkt menneskepåvirket flod, og en sammenligning med forholdene i sådant et system er ikke relevant for udvikling af et kvalitetskriterie.

Vandkvalitetskriterie:

Diskussion:

Det udslagsgivende studie på *Cypridopsis* (Bills et al. 1977) er gennemgået og fundet at være et udmærket dokumenteret og tilsyneladende veludført studie (også klassificeret i bedste kategori i AQUIRE). Det følger pga. sin alder ikke nogen anerkendt guideline, og den væsentligste anke må være, at stofkoncentrationen ikke testet undervejs i forløbet dvs. der er tale om nominelle koncentrationer. Endvidere er forsøget udført ved 16° C, hvilket er lidt lavere end hvad f.eks. OECD foreskriver for test med dafnier (18-22° C).

I en nyere artikel om fastsættelse af et vandkvalitetskriterium for formaldehyd (Hohreiter og Riggs, 2001) vurderes resultaterne for *Cypridopsis* at være "anomalous" bl.a. med henvisning til et nyt studie af Cooney og Bourgoin (2001), hvori man har fundet langt højere LC₅₀-værdier for *Cypridopsis* end i det gamle studie af Bills et al. Der gives dog ikke yderligere begrundelse for at udelade det gamle studie af datagrundlaget og derfor blev det forsøgt at skaffe Cooney og Bourgoin-referencen hjem. Det har imidlertid vist sig, at det pågældende studie tilsyneladende aldrig er publiceret, hvorfor der i to omgange (27/8-03 samt 9/9-03) er rettet henvendelse til David Hohreiter i USA for nærmere information om sagen. Henvendelserne er aldrig blevet besvaret.

RIVM¹ har i 2002 foreslået "risk limits" for bl.a. formaldehyd (Janus og Posthumus 2002) hvori også *Cypridopsis*-resultaterne fra studiet af Bills et al. forkastes som grundlag for kriteriefastsæt-

¹ RIVM er en hollandsk forskningsinstitution, der nærmest svarer til "Danmarks Miljøundersøgelser".

telsen. Det er dog tydeligt, at argumentationen herfor er hentet direkte fra artiklen af Hohreiter og Riggs, som altså er baseret på det upublicerede studie af Cooney og Bourgoïn.

Vi finder det derfor ikke godtgjort, at studiet af Bills et al. ikke kan anvendes, og kan endvidere anføre, at data fra samme studie på andre arter (fisk) ligger på linie med værdier fra andre studier, og i øvrigt benyttes af RIVM i forbindelse med kriteriefastsættelsen.

RIVM når frem til en MPC (maximum permissible concentration for formaldehyd på 0,18 mg/l baseret på et statistisk approach, der sigter på at beskytte 95% af arterne. Det bemærkes, at data-grundlaget overholder TGD'ens krav til minimum antal NOEC-værdier for anvendelse af det statistiske approach, men ikke til antal taksonomiske grupper (f.eks. indgår der ingen NOEC-værdier for fisk).

Der findes en OECD risikovurdering. I denne forkastes Cypridopsis-værdien på 0,46 mg/l (EC50), igen med henvisning til Hohreiter og Riggs. Denne OECD risikovurdering tager bl.a. ikke hensyn til det store datamateriale og anvender faktor 1000 på deres laveste Daphnia EC50. OECD risikovurderingen når derved frem til en PNEC på 5,8 µg/l. Da risikovurderingen bl.a. forkaster Cypridopsisforsøget på basis af Hohreiter og Riggs og ikke tager hensyn til det omfattende datamateriale anvendes OECD-risikovurderingens PNEC ikke.

I Janus & Posthumus (RIVM) datasammenstilling er den laveste effektværdi, en kronisk NOEC (8 dage) på 0,14 mg/l for blågrønalgen *Microcystis aeruginosa*. Deres risikovurdering baserer sig i øvrigt på et betydeligt antal data for forskellige organismegrupper, herunder akutte EC/LC50-værdier på tre trofiske niveauer samt kroniske NOEC-værdier for krebsdyr, alger, protozoer og bakterier.

Der er ingen NOEC for fisk, men data på akut toksicitet indikerer, at fisk sandsynligvis ikke er den mest følsomme organismegruppe. Der kan således argumenteres for at anvende applikationsfaktor 10 på den laveste effektværdi selv om der formelt mangler en kronisk NOEC-værdi på fisk. Herved fås et VKK for formaldehyd på $0,14 \text{ mg/l} : 10 = 14 \text{ µg/l}$ (tilføjet).

Der er mange EC50 værdier fra mere end 3 trofiske niveauer og 9 overordnede systematiske grupper. KVKK beregnes derfor ved anvendelse af en usikkerhedsfaktor på 10 på laveste akutte EC/LC50-værdi, nemlig $0,46 \text{ mg/l}$. Herved fås KVKK = $460 \text{ µg/l} : 10 = 46 \text{ µg/l}$ (tilføjet).

Det skal bemærkes, at værdien 0,14 mg/l for *M. aeruginosa* ikke kan findes i AQUIRE, og at det eneste studie på denne art, der refereres i denne database, er en LOEC-værdi på 0,39 mg/l. Studiet er udført af de samme forskere, som angiveligt har opnået NOEC-resultatet 0,14 mg/l (Bringmann & Kühn, flere studier 1975-1978) og er i AQUIRE placeret i den dårligste dokumentationskategori (I: "insufficient methods and results documentation").

Vælges det derfor ikke at benytte værdien 0,14 mg/l bliver den akutte værdi på *Cypridopsis*, 0,46 mg/l, den laveste. Der er tre kroniske NOEC-værdier og mange akutte EC/LC50-værdier fra mere end tre trofiske niveauer, men laveste EC50 er lavere end laveste NOEC. Derfor vælges i dette tilfælde at applicere en usikkerhedsfaktor på 50 på laveste EC50 og man får da:

VKK = $460 \text{ g/l} : 50 = 9,2 \text{ µg/l}$ (tilføjet), der i øvrigt er af samme størrelsesorden som OECD risikovurderingens PNEC på 5,8 µg/l.

Der skal også tages hensyn til mulige kræftfremkaldende virkning. Sammenholdt med, at der er et meget stort materiale og at stoffet er hurtigt nedbrydeligt, skønnes det dog stadig rimeligt at fastholde en applikationsfaktor på 50.

Anvendes Wagner og Løkkes fordelingsmodel på de data, der er optegnet i bilag 3 i VKI-rapporten (dog med værdien for *Cypridopsis* på 0,46 mg/l tilføjet) fås en $LC50-K_p = 0,044$ mg/l. Denne værdi skal så ekstrapoleres til NOEC, derfor appliceres faktor 10, der giver $NOEC-K_p = 0,0044$ mg/l.

Fordelingsmodellens resultat er således i rimelig overensstemmelse med ovennævnte vurdering.

Det foreslåede vandkvalitetskriterie er en tilføjet værdi, og der burde således sættes en øvre grænse. Det giver dog ingen mening at beregne en PNEC sundhed, vand eller PNEC sekundær forgiftning, vand, da bioakkumuleringspotentialet er meget lille og nedbrydningen hurtig. Den naturlige baggrundskoncentration er endvidere så lille i forhold til det foreslåede vandkvalitetskriterie, at det ikke vil påvirke størrelsen af et givet endeligt VKK. Der fastsættes derfor ikke en øvre grænse.

I AQUIRE-databasen er der EC50 data for mange saltvandsarter: 5 arter fisk, 10 arter krebsdyr, 1 art musling og 1 brunalge. Det skønnes derfor ikke nødvendigt at bruge en ekstra usikkerhedsfaktor til beregning af VKK for saltvand.

Vandkvalitetskriteriet bliver således:

$$\mathbf{VKK = 9,2 \mu g/l (tilføjet)}$$

$$\mathbf{KVKK = 46 \mu g/l (tilføjet)}$$

Referencer:

AQUIRE: <http://www.epa.gov/ecotox>

Bills, T.D., Marking, L.L. & Chandler, J.H. Jr. 1977. Formalin: Its Toxicity to Nontarget Aquatic Organisms, Persistence, and Counteraction. US Department of the Interior, Fish and Wildlife Service. Investigations in Fish Control No. 73, 1-7.

"CITI": Den japanske database "Biodegradation and bioaccumulation data of existing chemicals" redigeret af "Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan. Internetversion på adressen www.cerij.or.jp/ceri_en/koukai/koukai_menu.html

Gustavson, K. og S. Petersen 1999: Litteraturgennemgang af effekter af kobber, formalin og kloramin-T i vandløb - hjælpestoffer som anvendes i dambrug. Rapport fra VKI til Vejle Amt.

Hohreiter, D.W. & Rigg, D.K. 2001. Derivation of ambient water quality criteria for formaldehyde. Chemosphere 45 (2001) 471-486.

Howard, P.H. 1989: Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Lewis Publishers.

Janus, J.A. & Posthumus, R. 2002. Environmental Risk Limits for 2-propanol, formaldehyde and 4-chloromethylphenols - updated proposals. RIVM Report 601501015/2002.

Sortkjær, O., P. Bovbjerg, S. Steinfeldt, M.S. Bruun, I. Dalsgaard, P. Nielsen og P. Aarup 2000: Undersøgelse af eventuelle miljøpåvirkninger ved anvendelse af hjælpestoffer og medicin i ferskvandsdambrug samt metoder til at reducere/eliminere sådanne påvirkninger. Rapport.