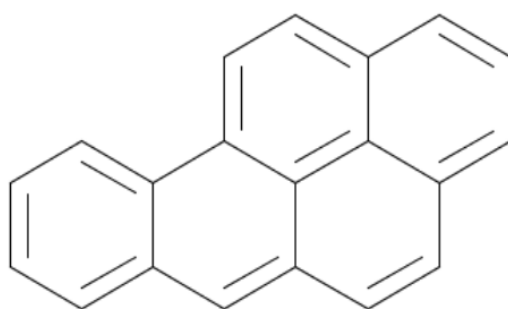




Fastsættelse af kvalitetskriterier for vandmiljøet

Benz[a]pyren

CAS nr. 50-32-8



Vandkvalitetskriterium	VKK _{ferskvand}	1,7 x 10 ⁻⁴ µg/l (EU; AA-EQS)
Vandkvalitetskriterium	VKK _{saltvand}	1,7 x 10 ⁻⁴ µg/l (EU; AA-EQS)
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{ferskvand}	0,27 µg/l (EU; MAC-EQS;)
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{saltvand}	0,027 µg/l (EU; MAC-EQS)
Sedimentkvalitetskriterium	SKK _{ferskvand} = SKK _{saltvand}	2,7 µg/kg vådvægt (5% OC) 7,0 µg/kg tørvægt (5% OC) 140 µg/kg tørvægt (OC)
Biota-kvalitetskriterium, sekundær forgiftning	BKK _{sek.forgiftn.}	Ikke muligt
Biota-kvalitetskriterium, sundhed	BKK _{sundhed}	(EU; maximum levels in food) Fisk: 2 µg/kg vådvægt Krebsdyr og blæksprutter: 5 µg/kg vådvægt Muslinger: 10 µg/kg vådvægt

Maj 2020

I juli 2021 er der foretaget ændring af BKK_{sek.forgiftn.}, hvor det noterede EU-krav er fjernet, idet dette ikke forekommer i EU-databladet. Derudover er MST logoet opdateret.

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	10
4 GIFTIGHEDSDATA	11
4.1 GIFTIGHED OVER FOR VANDLEVENDE ORGANISMER	11
4.2 GIFTIGHED OVER FOR SEDIMENTLEVENDE ORGANISMER	11
4.3 GIFTIGHED OVER FOR PATTEDYR OG FUGLE	13
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)	15
6.3 KVALITETSKRITERIUM FOR SEDIMENT (SKK)	15
6.4 KVALITETSKRITERIUM FOR BIOTA (BKK)	16
6.5 KVALITETSKRITERIUM FOR HUMAN KONSUM AF VANDLEVENDE ORGANISMER (HKK)	17
7 KONKLUSION	18
8 REFERENCER	19

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, 2018) 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 til brug for kriteriefastsættelsen er foretaget ultimo februar 2020.

English Summary and conclusions

Core sources of information for the preparation of this datasheet on sediment quality criteria for benzo[a]pyrene are the EU RAR for coal-tar pitch, high temperature (ECB, 2008), the EU EQS dossier for 5-6 rings PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) (EU, 2011) and the RIVM report on environmental risk limits for PAH (Verbruggen, 2012). A supplementary literature search focused on studies on sediment-dwelling organisms was conducted in February 2020¹ but provided only little new information of value for derivation of a sediment criterion for benzo[a]pyrene. The Log K_{ow} of benzo[a]pyrene is 6.13 and, hence, it fulfils the EU criterion for triggering the requirement for derivation of a $QS_{sediment}$.

Many data are available on the acute and chronic ecotoxicity of benzo[a]pyrene (and other PAHs) to various groups of aquatic organisms from which proposals for AA-EQS and MAC-EQS values for pelagic organisms have been derived. Thus, in the EQS dossier prepared by EU's Working Group on Chemicals (EU, 2011), the EC_{50} (48h) of $>2.7 \mu\text{g/L}$ for *Daphnia magna* is used as basis for deriving a MAC-EQS for benzo[a]pyrene ($= 0.27 \mu\text{g/L}$ (fw) and $0.027 \mu\text{g/L}$ (sw), respectively), while the chronic $EC_{10} = 0.22 \mu\text{g/L}$ for *Crassostrea gigas* was used to derive an AA-EQS $= 0.022 \mu\text{g/L}$ (AF = 10 for both freshwater and saltwater).

However, the current official EU AA-EQS value of $1.7 \times 10^{-4} \mu\text{g/L}$ (EU Directive 2013/39/EU) is not based on the aquatic chronic toxicity values for benzo[a]pyrene but on back-calculation from the limit value for content of this substance in bivalve molluscs ($10 \mu\text{g/kg}_{ww}$) established in Regulation 1881/2006/EC (Section 6 of its Annex). This gives a more conservative AA-QS for surface waters as the limit value for consumption of bivalves by humans takes into account e.g. the carcinogenic properties of benzo[a]pyrene.

The EQS dossier on 5-6 rings PAH (EU, 2011) and the RIVM report on environmental risk limits for PAH (Verbruggen, 2012) both conclude that toxicity data for benzo[a]pyrene on sediment-dwelling organisms are not available and both reports therefore propose to derive a sediment quality criterion/standard based on chronic toxicity data for pelagic organisms and use of the EqP-method. EU (2011) proposes on this basis an AA- $QS_{sediment} = 91.5 \mu\text{g/kg}_{dw}$ while Verbruggen (2012) proposes an $MPC_{sediment, eco}$ (Maximum Permissible Concentration) $= 490 \mu\text{g/kg}_{dw}$.

However, to be in line with the approach applied by the EU to derive the official AA-EQS for surface water (re: Directive 2013/39/EU), the derivation of the sediment criterion is based on the same approach, i.e. by using the EU AA-EQS of $1.7 \times 10^{-4} \mu\text{g/L}$ as starting point and thereby taking the serious carcinogenic properties of benzo[a]pyrene into account.

The sediment criteria is conservative. It is unsure how much of the compound bound in the sediment, which potentially are to be found in the water column as well as in the food chain and which could pose a risk to human health. However, no toxicity data on sediment dwelling organisms are available, and the derivation is therefore based on the following.

¹ In ECHA's REACH database, US EPA's ECOTOX database, via OECD's eChemPortal meta-database as well as by conducting a literature search focused on sediment-dwelling organisms using Google Scholar.

EU (2011) calculated $K_{\text{sed-water}}$ to be 20,795 for sediment with 5% OC based on a $K_{\text{OC}} = 831,764$ and an $\text{RHO} = 1,300 \text{ kg/m}^3$. The K_{OC} is calculated from $\text{Log } K_{\text{ow}}$ and is used in the EU-dossier (2011) and Verbruggen (2012).

Thereby, the AA-QS_{sediment} (for both fresh and marine waters) becomes:

$$\text{AA-QS}_{\text{sediment, ww}} = (K_{\text{sed-water}} / \text{RHO}) * \text{PNEC}_{\text{water}} * 1000 = (20,795 / 1,300) * 1.7 \times 10^{-4} * 1000 \\ = 2.7 \text{ } \mu\text{g/kg}_{\text{ww}}$$

and on dry weight basis (by use of a conversion factor, $\text{COND}_{\text{sed}} = 2.6$):

$$\text{AA-QS}_{\text{sediment, dw}} = 7.0 \text{ } \mu\text{g/kg dw 5\% OC} \\ = 140 \text{ } \mu\text{g/kg dw OC}$$

Comparing the result with monitoring data, the range of measured concentrations is <LOD-849 $\mu\text{g/kg dw}$, which will be problematic at many sites after TOC normalization.

1 Indledning

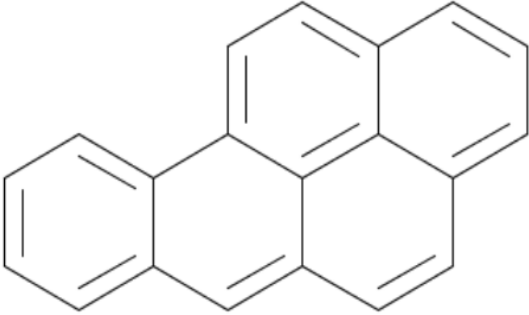
Benz[a]pyren (B[a]P) hører til gruppen af polycykliske aromatiske hydrocarboner (kulbrinter) (PAH). PAH findes bl.a. i fossile tjærestoffer, og dannes løbende ved ufuldstændig forbrænding af organisk materiale.

B[a]P har følgende harmoniserede klassificeringer: Repr. 1B (H360df; Kan skade fertiliteten. Kan skade det ufødte barn), Skin Sens. 1 (H317; Kan forårsage allergisk hudreaktion), Muta. 1B (H340; Kan forårsage genetiske defekter), Carc. 1B (H350; Kan fremkalde kræft), Aquatic Acute 1 (H400; Meget giftig for vandlevende organismer), Aquatic Chronic 1 (H410; Meget giftig for vandlevende organismer med langvarige virkninger). Hertil er B[a]P opført på kandidatlisten for SVHC (Substances of Very High Concern) grundet carcinogenitet, mutagenitet, reproduktionstoksicitet, PBT og vPvB.

B[a]P er én ud af otte PAH, som ikke må forekomme i koncentrationer højere end 1 mg/kg i artikler til privat brug, der kommer i enten langvarig eller gentagen kortvarig berøring med hud eller mundhule. Grænseværdien for legetøj og småbørnsartikler er skærpet til 0,5 mg/kg. Hertil er indholdskoncentrationen af B[a]P i dæk også reguleret med grænseværdien 1 mg/kg (REACH, indgang 50, Annex XVII).

Oplysninger om identiteten af B[a]P fremgår af tabel 1.1.

Tabel 1.1. Identitet og struktur af benz[a]pyren, B[a]P (ECHA, 2016).

IUPAC navn	Benzo[def]chrysen
Strukturformel	
CAS nr.	50-32-8
EINECS nr.	200-028-5 (ECHA, 2009)
Kemisk formel	C ₂₀ H ₁₂
SMILES	<chem>c12c3c4c(c5c(cc4ccc3ccc1)cccc5)cc22</chem>

² The Danish Q(SAR) Database

2 Fysisk-kemiske egenskaber

De fysisk-kemiske egenskaber for B[a]P fremgår af tabel 2.1.

Tabel 2.1. Fysisk-kemiske egenskaber for B[a]P

Parameter	Værdi	Reference
Molekylvægt, M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	252,31	ECHA, 2016
Smeltepunkt, T_m ($^{\circ}\text{C}$)	176,5-179,3	ECHA, 2016
Kogepunkt, T_b ($^{\circ}\text{C}$)	496	ECHA, 2009
Damptryk, P_v (hPa)	$7,32\cdot 10^{-9}$ ³	ECHA, 2016
Henry's konstant, H ($\text{pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,034 ³	ECHA, 2009
Vandopløselighed, S_w ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,62 ³	ECHA, 2016
Dissociationskonstant, pK_a	-	-
Octanol/vand fordelingskoefficient, $\log K_{ow}$	6,13	ECHA, 2016
Organisk kulstof/vand fordelingskoefficient, K_{oc} ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$)	831.764	EU, 2011

³ ved 25 $^{\circ}\text{C}$

3 Skæbne i miljøet

For PAH er der et lineært forhold mellem K_{ow} og K_{oc} i jord og sediment, og PAH med Log K_{ow} -værdier på 4,6-6,6 har derfor også et højt potentiale til at binde sig til jord og sediment. Da B[a]P har en Log K_{ow} værdi på 6,13 vurderes stoffet at have et højt adsorptionspotentiale til partikler og organisk materiale i miljøet (ECHA, 2016).

3.1 Nedbrydelighed

Abiotisk nedbrydning

Hydrolyse bidrager generelt ikke til nedbrydning af PAH i miljøet, hvorfor dette heller ikke vurderes at være relevant for B[a]P (ECHA, 2016).

I akvatiske miljøer kan fotolyse af PAH medføre en højere toksicitet, da fotolysen kan resultere i dannelse af meget reaktive oxygen-molekyler (såkaldt singlet oxygen; 1O_2), som kan være skadelige for biologisk materiale, og/eller danne nye mere giftige komponenter ved fotomodifikation (oftest oxidation). Toksicitetsstudier for B[a]P har påvist at stoffets toksicitet kan blive forhøjet ved UV-stråling. I et studie angives $EC_{10} = 0,22 \mu\text{g/L}$ med UV-stråling og $EC_{10} = 1,1 \mu\text{g/L}$ uden UV-stråling (ECHA, 2009).

ECHA's støttedokument for identifikation af B[a]P som et SVHC-stof (ECHA, 2016) påpeger, at fotolyse af B[a]P kan forventes at forekomme i de øverste få centimeter af vandkolonnen. Dog vurderes potentialet for fototoksicitet at afhænge af flere faktorer, såsom vandets klarhed, adsorption til organisk materiale og organismers transport i miljøet (organismer kan optage PAH fra sediment, hvorefter organismer kan transportere disse stoffer til områder, hvor der er UV-stråling (EU, 2011)). I Lake Michigan er det f.eks. påvist, at der kan forekomme fototoksiske kroniske effekter af PAH'en anthracen på 10-12 meters dybde (EU, 2009).

Bionedbrydning

Overordnet vurderes potentialet for bionedbrydning af B[a]P i akvatiske miljøer, både i vandkolonnen og i sedimentet, at være lav (ECHA, 2016). I vandkolonnen forventes B[a]P at have en halveringstid på 42-125 dage, og i sediment > 1250 dage (ECHA, 2016).

Nedbrydningen af B[a]P i sediment vurderes i ECHA (2009) at være meget langsom. Den tilgængelige information viser en halveringstid på > 180 dage, hvorfor kriterierne for klassificering af stoffet som P og vP under REACH Annex XIII er opfyldt.

3.2 Bioakkumulering

I akvatiske arter beretter ECHA (2009), at den tilgængelige information viser BCF'er > 5000 for flere invertebrater (vandremuslinger (*Dreissena polymorpha*, *Daphnia magna*, *Perna viridis*, *Stylodrilus heringianus*, *Pontoporela hoyi*, *Mysis relicta* og *Hexahenia limbata*), hvorfor B og vB kriterier for REACH Annex XIII er opfyldt (ECHA, 2016).

B[a]P nedbrydes i vertebrater via cytochrom P450-systemet, hvilket bevirker, at bioakkumulerings-potentialet i vertebrater betegnes som lavt til medium. Da invertebrater ikke besidder dette enzym-system kan de ikke nedbryde B[a]P i samme omfang som vertebrater, hvorfor bioakkumulerings-potentialet er væsentligt højere i invertebrater. Rapporteret BCF-værdier for B[a]P i invertebrater ligger i intervallet 3680-140700 (ECHA, 2016).

Nedenstående tabel med BCF-værdier er fra Bleeker (2009) refereret i EU dossier (2011):

Tabel 3.1 Summary of BCF values for benzo[a]pyrene in several aquatic species (Bleeker, 2009)

	Species	Test system (a)	Chem. Analysis (b)	BCF (l.kg ⁻¹)	Type (c)	Reliability (d)	Reference (e)
Pisces	<i>Lepomis macrochirus</i>	FT	¹⁴ C	367-608 ¹	Kin.	2	Jimenez et al., 1987
		FT	¹⁴ C	30	Kin.	2	McCarthy and Jimenez, 1987
Mollusca	<i>Dreissena polymorpha</i>	S	³ H	41000-84000 ²	Kin.	2	Bruner et al., 1994
		S	³ H	24000-273000 ³	Kin.	2	Gossiaux et al., 1996
	<i>Perna viridis</i>	SR	GC	8500 ⁴	Equi.	2	Richardson et al., 2005
Crustacea	<i>Daphnia magna</i>	SR	HPLC	12761	Equi.	2	Newsted and Giesy, 1987
		S	¹⁴ C	2837	Equi.	2	Leversee et al., 1981
	<i>Eurytemora affinis</i>		GCMS	1750 ⁵	Equi.	2	Cailleaud et al., 2009
	<i>Mysis relicta</i>	FT	³ H	8496	Kin.	2	Evans and Landrum, 1989
	<i>Pontoporeia hoyi</i>	FT	¹⁴ C	73000	Kin.	1	Landrum, 1988
		³ H	48582	Kin.	2	Evans and Landrum, 1989	
Insecta	<i>Chironomus riparius</i> (4 th instar larvae)	S	¹⁴ C	650	Equi.	2	Leversee et al., 1982
		S	¹⁴ C	166	Equi.	2	Leversee et al., 1981
		FT	³ H	2725-11167 ⁸	Kin.	2	Landrum and Poore, 1998
Oligochaeta	<i>Stylodrilus heringianus</i>	FT	³ H	7317	Kin.	2	Frank et al., 1986
Magnoliophyta	<i>Lemna gibba</i>	S	¹⁴ C	7-910 ⁶	Kin.	2	Duxbury et al., 1997

a) FT: flow-through system; S: static; SR: static renewal. b) ¹⁴C: radioactive carbon in the parent compound; GC: Gas chromatography; GCMS: Gas chromatography with mass spectrometry; ³H: radioactive hydrogen in the parent compound; HPLC: high-pressure liquid chromatography. c) Kin.: Kinetic BCF, i.e. k1/k2; Equi.: BCF at (assumed) equilibrium, i.e. Corganism/Cwater. d) Reliability; 1: valid without restrictions; 2: valid with restrictions.

¹ BCF-værdi blev bestemt ved anvendelse af forskellige fodringsregimer, dvs. fodret både under optagelse og depurering, ikke fodret under optagelse men fodret under depurering.

² BCF-værdi blev bestemt ved testede dyr, der adskiller sig i lipidindhold.

³ BCF-værdi blev bestemt ved forskellige eksponeringstemperaturer.

⁴ BCF-værdien i dette studie er baseret på lipid vægt. Værdier i denne tabel er normaliseret til 5% lipid vægt.

⁵ BCF-værdi er baseret på tørvægten

⁶ Værdier repræsenterer (en række af) BCF-værdier fra (en række af) forskellige eksponeringskoncentrationer.

Biomagnifikation af B[a]P vurderes ikke at forekomme, da BCF-værdierne i de højere led i fødekæden er mindre end i de lavere led.

3.3 Naturlig forekomst

B[a]P hører til gruppen af polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH), som dels findes i fossile tjærestoffer mv. og dels løbende bliver dannet ved ufuldstændig forbrænding eller pyrolyse af organisk materiale. Stoffet forekommer derfor både naturligt i miljøet og som resultat af emissioner fra menneskabte forbrændingsprocesser (IARC, 2018).

4 Giftighedsdata

4.1 Giftighed over for vandlevende organismer

Der foreligger et meget omfattende sæt af data om giftigheden af benz[a]pyren over for vandlevende organismer, en søgning på stoffet i US EPA's ECOTOX database (akvatisk) primo februar 2020 gav således totalt 1542 hits, hvoraf dog kun 271 var fra 2010 eller nyere. EU/EC har i flere omgange vurderet og sammenfattet den foreliggende viden om benz[a]pyren.

Første gang i 2005 i forbindelse med fastsættelsen af vandkvalitetsstandarder for prioriterede stoffer under Vandrammedirektivet (2000/60/EC), senere i EU's risk assessment report (RAR) for "coal-tar pitch, high temperature" (ECB, 2008) og endelig i EU's " Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, nu benævnt Working Group Chemicals)" EQS dossier for 5-6 rings PAH (EU, 2011). I sidstnævnte dossier henvises til supplerende data fra et udkast til rapport om "risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)" under udarbejdelse af RIVM, senere publiceret af Verbruggen (2012).

På baggrund af deres gennemgang og vurdering af de samlede data fra ovennævnte publikationer foreslår EU's arbejdsgruppe (EU, 2011) i EQS-dossieret at benytte EC_{50} for *Daphnia magna* (48t) på $>2,7 \times 10^{-3}$ mg/l (= 2,7 µg/l) som worst-case akut endpoint for udledning af en KVKK (MAC-EQS) på 0,27 µg/l og 0,027 µg/l for hhv. ferskvand og saltvand (usikkerhedsfaktor (UF) hhv. 10 og 100).

Hvad angår kroniske effekter fandt EU (2011), at et studie med østersarten *Crassostrea gigas* med en EC_{10} på $2,2 \times 10^{-4}$ mg/l (= 0,22 µg/l) for anormal skaludvikling var det mest følsomme studie med tilstrækkelig validitet. Med anvendelse af en UF = 10 (da der foreligger kroniske data for yderligere to marine arter) udledte man en VKK (AA-EQS) = 0,022 µg/l for både ferskvand og saltvand.

Det understreges i EU (2011), at risikovurderingen er udført med hensyntagen til fænomenet fotoinduceret toksicitet, som er dokumenteret for en række PAH. Benz[a]pyren er dog ikke et af de PAH-stoffer, hvor fototoksicitet er mest udtalt.

Det er her vigtigt at nævne, at ovenstående forslag til generelt vandkvalitetskrav (VKK) ikke benyttes i hverken EU-direktivet eller den danske bekendtgørelse, da en tilbageregning ud fra kravet for maksimalt indhold af B[a]P i fiskeriprodukter fører til en lavere værdi (se afsnit 6.1).

4.2 Giftighed over for sedimentlevende organismer

Data vedrørende giftigheden af benz[a]pyren over for sedimentlevende organismer vurderes i både EU (2011) og Verbruggen (2012) som fraværende eller af for ringe kvalitet til at kunne benyttes til udledning af et kvalitetskriterium for sediment. EU, (2011) foreslår derfor SKK (AA-QS_{sediment}) beregnet ud fra data for pelagiske organismer ved hjælp af EqP-metoden og når da frem til en værdi

på 91,5 µg/kg (tørvægt)⁴, mens Verbruggen (2012) ved brug af samme fremgangsmåde, men ud fra en NOEC = 0.5 µg/L for *C. gigas* samt en AF = 50, når frem til en såkaldt MPC_{sediment} (Maximum Permissible Concentration) på 490 µg/kg (tørvægt). MPC er et hollandsk begreb, der vurderes nogenlunde at svare til EU's AA-QS (VKK).

Da de to nævnte publikationer kun har haft adgang til studier publiceret senest omkring 2010/2011, er der i forbindelse med udarbejdelsen af dette datablad foretaget en ekstra datasøgning på de sedimentlevende arter, der hyppigst anvendes til bestemmelse af kemiske stoffers giftighed over for sådanne organismer. Særligt er der søgt efter studier, der er nyere end 2010/2011⁵.

Der er ved denne datasøgning kun identificeret få af sådanne studier og kun yderst få, hvor der rapporteres endpoints, der kan have relevans for udledning af et kvalitetskriterium for sediment. Flertallet af de identificerede studier, overvejende udført med enten *Chironomus riparius* eller *Chironomus tentans*, studerer biokemiske eller genetiske responser med henblik på at kunne identificere mulige biomarkere eller early-warning indikatorer for PAH's og/eller andre stoffers påvirkning af *Chironomus sp.*, snarere end at forsøge at fastlægge egentlige toksiske niveauer for påvirkningen.

I et af disse studier (Ha & Choi, 2008) rapporteres dog en LC₅₀-værdi for *C. riparius* på 31,59 mg/l, formentlig udført som en slags range-finding forstudie i forbindelse med studiets egentlige fokus, nemlig udvikling af en biomarker til brug for identifikation af økotoksisk påvirkning. Studiet vurderes dog ikke at være tilstrækkeligt validt i sig selv, lige som det er uklart om LC₅₀-værdiens enhed i virkeligheden burde være µg/l snarere end mg/l. Forsøget er udført uden sediment.

I et andet studie af samme forfattere (Ha & Choi, 2007) med *C. tentans* findes en LC₅₀-værdi (24 t) på 9,87 mg/l. Denne høje eksponeringskoncentration (langt over opløselighedsgrænsen i vand) er opnået ved at opløse B[a]P i acetone, men der redegøres ikke for giftigheden af solventet (solvent control) og studiet vurderes ikke at være realistisk eller validt nok til videre anvendelse.

Endelig foreligger der et studie med tangloppearten *Gammarus duebeni* (Lawrence & Poulter, 1998), hvor der er bestemt en LOEC på 8 µg/l. Dette resultat gælder dog ikke for *G. duebeni* i larvestadiet, men i voksenstadiet (pelagisk) og vedrører effekt på "swimming endurance". Heller ikke dette studie vurderes derfor at have relevans for udledning af et sedimentkvalitetskriterium.

Sammenfattende har den udførte datasøgning i forbindelse med udarbejdelsen af dette datablad ikke givet nye, brugbare økotoksikologiske resultater ift. udledning af SKK for benz[a]pyren.

⁴ Idet der, jf. TGD'en (EU, 2018) s. 108 øverst, er benyttet en ekstra usikkerhedsfaktor på 10 ved udledningen af SKK ("When QS_{sediment} has been calculated using EqP, and log Kow is > 5 for the compound of interest, QS_{sediment} is divided by 10. This correction factor is applied because EqP only considers uptake via the water phase").

⁵ Der er foretaget søgninger i REACH-registreringsdata, i ECOTOX-databasen og via metadatabasen eChemPortal samt ved specifik søgning med Google Scholar på de relevante stoffer ift. sedimentlevende organismer.

4.3 Giftighed over for pattedyr og fugle

Ikke relevant for udledning af SKK.

4.4 Giftighed over for mennesker

Ikke relevant for udledning af SKK.

5 Andre effekter

B[a]P er ikke på EU's liste over registrerede hormonforstyrrende stoffer.

6 Udledning af vandkvalitetskriterium

6.1 Vandkvalitetskriterium (VKK)

EU har ved Europa-Parlamentets og Rådets Direktiv 2013/39/EU af 12. august 2013 om ændring af Direktiv 2000/60/EF og 2008/105/EF for så vidt angår prioriterede stoffer inden for vandpolitikken fastsat kvalitetskrav for benz[a]pyren i vandmiljøet. Kvalitetskravene er implementeret i dansk lovgivning ved Bekendtgørelse nr. 1625 af 19/12/2017 om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand:

Generelle vandkvalitetskrav: Indlandsvand: $1,7 \times 10^{-4} \mu\text{g/l}$
Andet overfladevand: $1,7 \times 10^{-4} \mu\text{g/l}$

Det bemærkes, at det generelle vandkvalitetskrav for indlandsvand og andet overfladevand, i praksis hhv. ferskvand og saltvand, er det samme. Det skyldes, at kravet er fremkommet på indirekte vis ved tilbageregning fra kvalitetskriteriet for human konsum af vandlevende organismer, mere specifikt kriteriet for konsum af muslinger på $10 \mu\text{g/kg}$ (vådvægt) (jf. Annex, afsnit 6 til Forordning 1881/2006/EF), som beskrevet og foreslået af EU i EQS-dossieret for PAH med 5-6 ringe (EU, 2011).

Da det biota-baserede vandkvalitetskrav er lavere end kravet udledt fra den direkte toksicitet på vandlevende organismer, benyttes EU kravet udledt fra max. indholdet i biota (muslinger) som VKK (= generelt vandkvalitetskrav) jf. TGD 2018.

6.2 Korttidsvandkvalitetskriterium (KVKK)

Tilsvarende er der i samme lovgivning som nævnt i afsnit 6.1 fastsat følgende maksimumkoncentrationer for benz[a]pyren i vandmiljøet:

Maksimumkoncentration: Indlandsvand: $0,27 \mu\text{g/l}$
Andet overfladevand: $0,027 \mu\text{g/l}$

6.3 Kvalitetskriterium for sediment (SKK)

Der er ikke identificeret studier eller data om giftigheden af benz[a]pyren over for sedimentlevende organismer, der vurderes som egnede som grundlag for udledning af et kvalitetskriterie for sediment. Dette er konklusionen i tidligere, sammenfattende publikationer fra EU (EU, 2011) og RIVM (Verbruggen, 2012) såvel som af den datasøgning, der er foretaget i forbindelse med udarbejdelsen af dette datablad (se flere detaljer i afsnit 4.2).

Ved brug af data om den kroniske toksicitet af benz[a]pyren over for vandlevende (pelagiske) organismer og anvendelse af EqP-metoden til at omsætte disse til en sedimentrelevant enhed finder EU (2011) frem til en SKK = $91,5 \mu\text{g/kg}$ (tørvægt).

Imidlertid er EU's VKK for vand på $1,7 \times 10^{-4} \mu\text{g/l}$ (se afsnit 6.1) fastsat ved omregning af maksimumværdien for benz[a]pyren ved human konsum af muslinger på $10 \mu\text{g/kg}$ (vådvægt), og det vurderes derfor som hensigtsmæssigt at beregne en SKK for benz[a]pyren på tilsvarende måde for at opnå konsistens i sættet af miljøkvalitetskriterier/-krav.

Denne beregning medfører at SKK vil være konservativt sat. Der er usikkerheder forbundet med anvendelsen af EqP-metoden og det er ikke muligt at vurdere hvor konservativ kriteriet vil være i forhold til selve sensitiviteten af sedimentlevende organismer. Ydermere er der usikkerheder omkring, hvor stor en del af det bundet stoffet i sedimentet, som vil forventes at indgå i vandfasen og potentielt optages af muslinger for hermed at medregnes i menneskets fødeoptag via fisk og skaldyr. På baggrund af at der ikke foreligger toksicitetsdata for sedimentlevende organismer til fastsættelsen af kriteriet, er fremgangsmåden at anvende EU's VKK for vand på $1,7 \times 10^{-4} \mu\text{g/l}$ i EqP-metoden.

Ved udledningen af SKK benyttes en $K_{\text{sed-vand}} = 20.795$ (EU, 2011), der er bestemt for sediment med 5% indhold af organisk kulstof (OC) ud fra en $K_{\text{OC}} = 831.764$ (EU, 2011). K_{OC} -værdien er bestemt ud fra $\text{Log } K_{\text{ow}}$ og vurderes anvendelig, da værdien både anvendes i EU-databladet (2011) og i Verbruggen (2012). SKK gældende for både ferske- og marine sedimenter bliver da:

$$\text{SKK}_{\text{fersk og marin, vådvægt}} = (K_{\text{sed-vand}} / \text{RHO}) * \text{PNEC}_{\text{vand}} * 1000 = (20.795 / 1300) * 1,7 \times 10^{-4} * 1000 = 2,7 \mu\text{g/kg vådvægt}$$

SKK'en kan omsættes til tørstofbasis ved hjælp af en omregningsfaktor (CONV_{sed}) på 2,6 jf. EU TGD (EU, 2018), side 104. Herved fås følgende tørvægtsbaserede kriterieværdi for sediment:

$$\text{SKK}_{\text{fersk og marin, tørvægt}} = 2,7 \mu\text{g/kg vådvægt} * 2,6 \approx 7,0 \mu\text{g/kg tørvægt (5\% OC)}$$

$$\text{SKK}_{\text{fersk. og marin, tørvægt}} = 7,0 \mu\text{g/kg} / 0,05 = 140 \mu\text{g/kg tørvægt OC}$$

Kriteriet er konservativt og ved sammenligning med eksisterende overvågningsdata for benz[a]pyren fra ODA databasen i perioden 2007-2016, inklusiv et par enkelte målinger tilbage fra 1998, angives området for målte koncentrationer til $<\text{LOD}-849 \mu\text{g/kg tørvægt}$. LOD (limit of detection) ligger på $1 \mu\text{g/kg tørvægt}$. Middelværdien for indholdet af total organisk karbon (TOC) i vandløbssediment for alle målestationerne ligger på 66 g/kg tørstof , svarende til en fraktion på $(66 \text{ g/kg tørstof} / 1000) 0,066 \text{ kg/kg tørstof}$. Ved at gange sedimentkvalitetskriteriet med fraktionen af OC, fås værdien på $9,24 \mu\text{g/kg tørstof}$, som kan sammenholdes med koncentrationsmålingerne af stoffet. Ved normaliseringen til TOC, vil omkring 70% af overvågningsdata forventes at overskride sedimentkvalitetskriteriet.

6.4 Kvalitetskriterium for biota (BKK)

Med henvisning til EU-dossieret (2011) har det ikke været muligt at udlede et kvalitetskrav for benz[a]pyren for biota i vandmiljøet på baggrund af den tilgængelige information.

6.5 Kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer (HKK)

Kommissionens Forordning nr. 1881/2006/EF, om fastsættelse af grænseværdier for visse forurenende stoffer i fødevarer, omfatter følgende maksimumværdier for benz[a]pyren:

Fisk: 2 µg/kg (vådvægt)

Krebsdyr og blæksprutter: 5 µg/kg (vådvægt)

Muslinger: 10 µg/kg (vådvægt)

I den danske bekendtgørelse (p.t. nr. 1625 af 19/12/2017) står kun anført et biotakrav på 5 µg/kg (vådvægt).

Med henvisning til ovennævnte forordning (1881/2006/EF) og de deri anførte maksimumværdier for benz[a]pyren, samt BCF-værdier på 57.981, 11.138 og 135 for hhv. muslinger, krebsdyr og blæksprutter og fisk, har EU's arbejdsgruppe for "Review of the Priority Substances List" (under vandrammedirektivet) foreslået følgende tentative forslag til kvalitetskriterier HKK ($QS_{\text{biota, hh}}$) (EU, 2011):

Fisk: 2 µg/kg (vådvægt) \approx 0,015 µg/l

Krebsdyr og blæksprutter: 5 µg/kg (vådvægt) \approx $4,5 \times 10^{-4}$ µg/l

Muslinger: 10 µg/kg (vådvægt) \approx $1,7 \times 10^{-4}$ µg/l

Sidstnævnte værdi (den laveste af de tre) benyttes, som nævnt i afsnit 6.1, i såvel EU Direktiv 2008/105/EF som i den danske bekendtgørelse (p.t. nr. 1625 af 19/12/2017) som VKK/generelt vandkvalitetskrav for benz[a]pyren i både ferskvand og saltvand. Derfor er det ikke relevant at omregne kriteriet for human konsum til en tilsvarende vandkoncentration, da vandkriteriet fastsættes ud fra human konsum.

7 Konklusion

For benz[a]pyren gælder følgende EU-fastsatte kvalitetskrav til vandmiljøet jf. den danske bekendtgørelse 1625 af 19/12/2017:

Generelle vandkvalitetskrav: Indlandsvand: $1,7 \times 10^{-4} \mu\text{g/l}$
Andet overfladevand: $1,7 \times 10^{-4} \mu\text{g/l}$

Maksimumkoncentration: Indlandsvand: $0,27 \mu\text{g/l}$
Andet overfladevand: $0,027 \mu\text{g/l}$

Kvalitetskrav, biota: $5 \mu\text{g/kg}$ (vådvægt)

I herværende datablad foreslås følgende kvalitetskrav for sediment (5% OC) baseret på omregning af ovenstående generelle vandkvalitetskrav, der er gældende i EU, da der ikke foreligger brugbare økotoxikologiske data på sedimentlevende organismer:

$\text{SKK}_{\text{ferskvand}} = \text{SKK}_{\text{saltvand}} = 2,7 \mu\text{g/kg sediment vådvægt}$

$\approx 7,0 \mu\text{g/kg sediment tørvægt}$

8 Referencer

Bleeker, E.A.J. (2009). Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. RIVM report 601779 002. RIVM, Bilthoven. 2009.

CEPA (1994). Canadian Environmental Protection Act. Priority Substances List Assessment Report. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Government of Canada. Environment Canada. Health Canada. 2014

EC (2005). Environmental Quality Standards (EQS). Substance Data Sheet. Priority Substance No. 28. Polyaromatic Hydrocarbons. Prepared under Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Final version, Brussels, 31 July 2005.

ECB (2008). European Union Risk assessment Report. Coal-tar pitch, high temperature. Risk Assessment Environment. Final version, May 2008. Rapporteur Member State: The Netherlands.

ECHA (2009). Support Document for Identification of Coal Tar Pitch, High Temperature as a Substance of Very High Concern because of its PBT and CMR Properties. Adopted on 2 December 2009. <https://echa.europa.eu/da/registry-of-svhc-intentions/-/dislist/details/0b0236e180e4a178>

ECHA (2016). Support Document for identification of benzo[def]chrysene (Benzo[a]pyrene) as a substance of very high concern because of its carcinogenic (article 57a), mutagenic (article 57a), toxic for reproduction (article 57c), persistent, bioaccumulative, and toxic (PBT) (article 57 d) and very persistent and very bioaccumulative (article 57 e) properties. Adopted on 27 May 2016. (<https://echa.europa.eu/da/candidate-list-table/-/dislist/details/0b0236e180b3b65f>)

ECHA (2019). Liste over kandidat-stoffer. <https://echa.europa.eu/da/candidate-list-table/-/dislist/details/0b0236e180b3b65f>. Tilgået februar 2020.

Entec (2011). Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC. Prepared by Entec UK Limited for the European Union (DG Environment). June 2011.

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

EU (2008). ECHA: Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment (https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r10_en.pdf/bb902be7-a503-4ab7-9036-d866b8ddce69)

EU (2011). 5-6 rings PolyAromatic Hydrocarbons (PAH). EQS dossier prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive).

EU (2018). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 27. Technical Guidance Document for Deriving Environmental Quality Standards.

Ha, M.-H. & Choi, J. (2008). Effects of environmental contaminants on hemoglobin of larvae of aquatic midge, *Chironomus riparius* (Diptera: Chironomidae): A potential marker for ecotoxicity monitoring. *Chemosphere* 71 (2008), pp. 1928-1936.

Ha, M.-H. & Choi, J. (2007). Chemical-induced alteration of hemoglobin expression in the 4th instar larvae of *Chironomus tentans* Mg. (Diptera: Chironomidae). *Environmental Toxicology & Pharmacology* 25 (2008), pp. 393-398.

Lawrence, A.J. & Poulter, C. (1998). Development of a sub-lethal pollution bioassay using the estuarine amphipod *Gammarus duebeni*. *Water Research* Vol. 32, No. 3, pp. 569-578 (1998). IARC 2018. IARC Monographs – 100 F.

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

Overfladevandsdatabasen ODA: <https://odaforalle.au.dk>. Tilgået oktober 2020.

Verbruggen, E.M.J. (2012). Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). For direct aquatic, benthic, and terrestrial toxicity. RIVM report 607711007/2012.