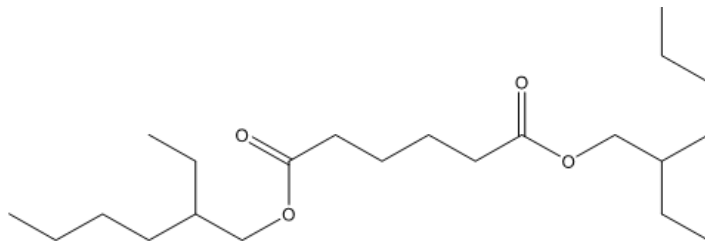




Fastsættelse af kvalitetskriterier for vandmiljøet

Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA)

CAS No. 103-23-1



Vandkvalitetskriterium	VKK _{ferskvand}	0,48 µg/l
Vandkvalitetskriterium	VKK _{saltvand}	0,048 µg/l
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{ferskvand}	6,6 µg/l*
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{saltvand}	0,66 µg/l*
Sedimentkvalitetskriterium	SKK _{ferskvand}	18,72 mg/kg tørstof (5% OC) 7,2 mg/kg vådvægt (5% OC)
Sedimentkvalitetskriterium	SKK _{saltvand}	1,87 mg/kg tørstof (5% OC) 0,72 mg /kg vådvægt (5% OC)
Biota-kvalitetskriterium, sekundær forgiftning	BKK _{sek.forgiftn.}	46,2 mg/kg tørstof 12 mg/kg vådvægt 240 mg/kg lipid
Biota-kvalitetskriterium, sundhed	BKK _{sundhed}	141,5 mg/kg tørstof 36,8 mg/kg vådvægt

Version 20.02.2020

* Kvalitetskriteriet er fastsat på baggrund af en LC₅₀-værdi på 0,66 mg/l, som ligger betydelig over vandopløseligheden for DEHA. Pålideligheden af denne er derfor tvivlsom.

Indhold

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

Dette kriteriedokument er oprindeligt udarbejdet i 2009, men er ultimo 2019 - primo 2020 opdateret og udvidet med kriterier for sediment, biota og humant konsum af fiskeprodukter.

Den sidste litteratursøgning i forbindelse med opdateringen er foretaget den 28. november 2019.

English Summary and conclusions

Environmental quality standards (EQS) for DEHA were derived as described in the Technical Guidance Document No. 27 (EU 2018) and the Danish EPA report "Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand" (Miljøstyrelsen, 2004). The available information for the environmental quality standards included data from short-term as well as long-term studies with species from three trophic levels. Data was found in OECD (2000).

The lowest chronic effect concentration found for DEHA was a MATC value of 0.035 mg/l, which according to OECD (2000) was based on a geometric mean from a NOEC of 0.024 mg/l and a LOEC of 0.052 mg/l (crustaceans). The TGD (EU, 2018) suggest to use the lower value as NOEC. In this case the NOEC of 0.024 mg/l was applied. Assessment factors of 50 (freshwater) and 500 (marine waters) were used to derive a PNEC (= AA-EQS) for inland surface waters (freshwater) of 0.48 µg/l and a PNEC (= AA-EQS) for other surface waters (marine waters) of 0.048 µg/l. DEHA is readily biodegradable but appears not to be very bioaccumulative (BCF = 27) despite of a very high log K_{ow} (8.0).

A Maximum Acceptable Concentration (MAC-EQS) of 6.6 µg/l for inland surface waters (freshwater) was derived on the basis of the lowest E/LC₅₀-value (0.66 mg/l; daphnia) and an assessment factor of 100 (EU, 20018). For other surface waters (marine waters), an assessment factor of 1000 was applied resulting in a MAC-EQS = 0.66 µg/l for such waters. The effect value is quite above the solubility of DEHA. The reliability of MAC-EQS is therefore questionable.

For sediment, a QS was derived based on the PNEC (AA-EQS) for water and use of the EqP-method. A $K_{OC} = 782,000$ and an OC content in sediment of 5% were applied for the calculation leading to a $K_{sed-water} = 39,100 \text{ m}^3/\text{m}^3$. The resulting freshwater $QS_{sed} = 7.2 \text{ mg/g ww}$ was converted to a dry matter $QS_{sed} = 18.72 \text{ mg mg/kg dw}$ by use of a conversion factor, $CONV_{sed}$, of 2.6 in accordance with TGD No. 27. The corresponding marine QS_{sed} values were calculated at 0.72 mg/g ww and 1.87 mg/kg dw, respectively.

A QS for secondary poisoning of biota, $QS_{biota, secpois}$, was calculated based on a NOEL = 30 mg/kg bw/day (development screening study with rats), using method A in the TGD 27 (page 85-86). The bodyweight was not reported, so an estimated bodyweight of 250 g (adult rat) was used, an assessment factor of 10, an energy content of fish of 21,000 kJ/kg dw and a dry matter content = 26 % (all in accordance with TGD 27). On this basis, the $QS_{biota, secpois}$ values were determined to be 46.2 mg/kg dw, 12 mg/kg ww and 240 mg/kg lipid, respectively.

The $QS_{hh, fish} = 141.5 \text{ mg/kg dw} \approx 36.8 \text{ mg/kg ww}$ was calculated based on the same NOAEL = 30 mg/kg bw/day and assuming fish to constitute 20 % of the daily food consumption for humans (= 0.00163 kg fish/kg bw/day).

The corresponding $QS_{biota, secpoi, water}$ is $QS_{biota, secpoi} / BCF = 12 \text{ mg/kg} / 27 \text{ l/kg} = 0.44 \text{ mg/l} \approx 444 \text{ µg/l}$ and the corresponding $QS_{hh, water}$ is $QS_{hh, fish} / BCF = 36.8 \text{ mg/kg ww} / 27 \text{ l/kg} = 1.36 \text{ mg/l} \approx$

136 µg/l. Both are higher than AA-EQS, which mean that the AA-EQS secure both secondary poisoning and human health.

1 Indledning

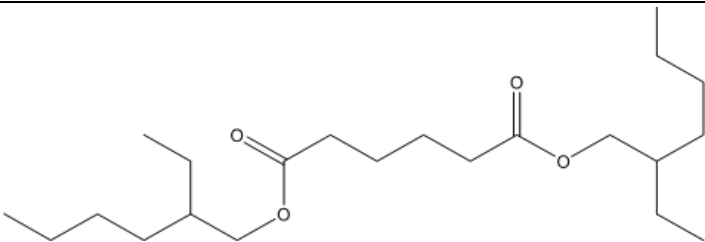
Oplysninger om identiteten af bis(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) fremgår af tabel 1.1.

DEHA bruges som blødgører i plastprodukter, og bruges bl.a. i fødevarekontaktmaterialer. DEHA er især brugt til produktion af fleksibelt vinyl, bl.a. i fødevarefilm af PVC (OECD 2000; Health Canada, 2011).

Ifølge REACH registreringsdossieret (ECHA, 2019) bruges DEHA til en bred vifte af produkter og anvendelser, bl.a. i forseglere, klæbemidler, maling og lak. Denne brug understøttes af en screeningvurdering som tilføjer produktkategorien kosmetik, hvor DEHA bruges som blødgører, samt i pesticidprodukter som opløsningsmiddel (Health Canada, 2011).

Ifølge REACH registreringsdossier er tonnagen på 10.000-100.000 tons per år.

Tabel 1.1. Oplysninger om identiteten af DEHA

IUPAC navn	1,6-bis(2-ethylhexyl)hexanedioate (ECHA, 2019)
Strukturformel	 (Health Canada 2011)
CAS nr.	103-23-1 (OECD 2000)
EINECS nr.	203-090-1 (OECD 2000)
Kemisk formel	C ₂₂ H ₄₂ O ₄
SMILES	CCCCC(CC)COC(=O)CCCCC(=O)OCC(CC)CCCC

DEHA er en klar væske ved stuetemperatur og produceres med > 99 % renhed. En mindre urenhed er 0,01-0,02 % adipinsyre (OECD 2000).

2 Fysisk-kemiske egenskaber

De fysisk-kemiske egenskaber for DEHA fremgår af tabel 2.1.

Tabel 2.1. Fysisk-kemiske egenskaber for DEHA

Parameter	Værdi	Reference
Molekylvægt, M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	370,64	OECD 2000
Smeltepunkt, T_m ($^{\circ}\text{C}$)	-67,8	OECD 2000 / Health Canada 2011
Kogepunkt, T_b ($^{\circ}\text{C}$)	417	OECD 2000 / Health Canada 2011
Damptryk, P_v (Pa)	$1,13\text{E}^{-4}$ ¹ (v. 20 $^{\circ}\text{C}$)	OECD 2000 / Health Canada 2011
Henry's konstant, H ($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	$1,3\text{E}^{-4}$ ¹	OECD 2000
Vandopløselighed, S_w ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$3,2\text{-}100^2$ (v. 22-25 $^{\circ}\text{C}$ og pH 7)	ECHA, 2019
Dissociationskonstant, pK_a	-	
Octanol/vand fordelingskoefficient, $\log K_{ow}$	> 6,11 8,0 8,39	OECD 2000 / Health Canada 2011
Organisk kulstof/vand fordelingskoefficient, K_{oc} ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$)	770.000 ¹ 794.000 ¹	OECD 2000

¹ Udregnede værdier.

² I en test, der anvendte langsom omrøring som metode.

3 Skæbne i miljøet

3.1 Nedbrydelighed

DEHA er fundet let nedbrydeligt i bl.a. en OECD 301F test fra 1981 med 98 % nedbrydning efter 28 dage samt 71 % nedbrydning efter 28 dage i en MITI test (MITI, 2003 & IUCLID, 2003). DEHA står desuden anført som let nedbrydeligt i NOVA (2003). DEHA anses på den baggrund for at være let nedbrydeligt i vandmiljøet.

3.2 Bioakkumulering

Der er kun fundet eksperimentelle data for bioakkumulering af di-octyl-adipat (DOA), som er et nært beslægtet stof til DEHA, fra et enkelt fiskestudie med en BCF-værdi på 27 efter 28 dage (Felder *et al.*, 1986). DEHA vurderes at have en $\log K_{ow}$ på mindst 8,0. Den høje $\log K_{ow}$ antyder at biotilgængeligheden er begrænset. I REACH-registreringen nævnes flere QSAR-beregninger af BCF foretaget med EPIWIN, der går fra 5,47 l/kg over 957 l/kg til 2999 l/kg (alle angivet i vådvægt). Studier for rotter og fisk har vist, at DEHA relativt hurtigt bliver omdannet og udskilt. DEHA vurderes på den baggrund at have et lavt potentiale for bioakkumulering i det akvatiske miljø.

3.3 Naturlig forekomst

Der er målt koncentrationer af DEHA bl.a. på mellem 0,02 og 0,3 $\mu\text{g/l}$ i Delaware floden (USA 1976-77) foruden ca. 1 $\mu\text{g/l}$ i regnvand i Storbritannien (IUCLID, 2003 & Verschueren, 1997).

Der foreligger ikke oplysninger om naturlig forekomst af di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) i miljøet.

4 Giftighedsdata

4.1 Giftighed over for vandlevende organismer

Der foreligger en del data for DEHA. De studier, der bedst opfylder udvælgelseskriterierne, er sammenstillede i

. Der foreligger toksicitetsdata fra flere studier på hvert af de tre trofiske niveauer. Der foreligger desuden NOEC-værdier fra længerevarende test med krebsdyr.

Datasøgningen til fastsættelse af VKK/KVKK for DEHA er oprindeligt udført af Miljøstyrelsen i forbindelse med kriteriefastsættelsen i 2009. Ved litteratursøgningen for økotoksikologiske data om DEHA, udført i november 2019 i forbindelse med opdateringen af databladet fra 2009, er der ikke fundet yderligere data om stoffets økotoksicitet i vandmiljøet, der giver anledning til at ændre på de beregninger og vurderinger for vandmiljøet, som blev udført i 2009.

Tabel 4.1. Økotoksikologiske data for di(2-ethylhexyl)adipat (103-23-1)
Ecotoxicity data for di(2-ethylhexyl)adipate (103-23-1)

Systematisk gruppe / Taxonomic group	Parameter, effekt mål / End point	Eksposeringstid / Exposure time	Resultat / Result [mg/l]	Antal studier / Number of studies
Alger / Algae (<i>Selenastrum capricornutum</i>) (= <i>P. subcapitata</i>) Ferskvand/freshwater	NOEC	96 h	>0,78 ¹	1 (Nominel)
Alger / Algae (<i>Scenedesmus subspicatus</i>) Ferskvand/freshwater	EC ₅₀₋₉₀	72 h	>500 ²	1
Alger / Algae (<i>Scenedesmus subspicatus</i>)	NOEC	72 h	≥1,4 ⁴	1
Insekter / <i>Insects</i> (<i>Chironomus tentans</i>) Ferskvand/freshwater	LC ₅₀	96 h	>0,78 ¹	1
Insekter / <i>Insects</i> (<i>Chironomus riparius</i>) Ferskvand/freshwater	LC ₅₀	96 h	>0,73 ⁴	1
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Gammarus fasciatus</i>) Ferskvand/freshwater	LC ₅₀	96 h	>0,73 ⁴	1
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Assellus sp.</i>) Ferskvand/freshwater	LC ₅₀	96 h	>0,73 ⁴	1
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Mysidopsis bahia</i>) Saltvand/marine	LC ₅₀	96 h	>0,23 ⁴	1
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Paleomonetes pugio</i>) Saltvand/marine	LC ₅₀	96 h	>0,23 ⁴	1
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Daphnia magna</i>) Ferskvand/freshwater	LC ₅₀	96 h	0,66 ¹	1
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Daphnia magna</i>)	MATC NOEC	21 d	0,035 ¹ 0,024	1 (Målt)
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Salmo gairdneri</i>) (= <i>O. mykiss</i>)	LC ₅₀	96 h	54-150 ³	1
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) Ferskvand og saltvand/ freshwater and marine	LC ₅₀	96 h	>0,78 ¹	1 (Nominel)
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Lepomis macrochirus</i>) Ferskvand/freshwater	LC ₅₀	96 h	>0,78 ¹	1 (Nominel)
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Cyprinus carpio</i>) Ferskvand/freshwater	LC ₅₀	96 h	>1,6 ³	1 (GLP)
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Pimephales promelas</i>) Ferskvand/freshwater	LC ₅₀	96 h	>0,78 ¹	1 (Nominel)

1 Felder *et al.* (1986) citeret i OECD (2000). MATC-værdien for *D. magna* er et geometrisk gennemsnit af NOEC (0,024 mg/l) og LOEC (0,052 mg/l) også kaldet MATC. Jf. tabel 20 i TGD (EU, 2018) udelades MATC-værdien og laveste værdi i range angives som NOEC. I dette tilfælde 0,024 mg/l

2 Verschueren (1997) i et ikke publiceret studie fra BASF

3 Huls (1996e) citeret i OECD (2000)

4 Springborn Life Sciences (1989a) citeret i OECD (2000)

Krebsdyr ser ud til at være den mest følsomme af de testede organismegrupper med en LC₅₀-værdi på 0,66 mg/l og en NOEC på 0,024 mg/l for dafnier som laveste effektkoncentrationer. Dog er alle angivet effektkoncentrationer i tabel 4.1 langt over vandopløseligheden af DEHA. NOEC på 0,024 mg/l og LC₅₀ på 0,66 mg/l er hhv. en faktor 8 og 200 gange større end den laveste angivet vandopløselighed på 0,0032 mg/l. Ifølge TGD (EU, 2018) kan effektkoncentrationer med en faktor 2-3 gange større end vandopløseligheden accepteres. Da LC₅₀-værdien er meget højere end en faktor 2-3, vil den dermed ikke være særlig pålidelig at anvende.

MATC-værdien på 0,035 mg/l for dafnier blev anvendt som udslagsgivende ved fastsættelse af PNEC i OECD (2000). Værdien blev anvendt på trods af at den og NOEC på 0,024 mg/L begge er over den laveste angivet værdi for DEHA's vandopløselighed på 3,2 µg/l (OECD, 2000).

4.2 Giftighed over for sedimentlevende organismer

MST (2009) har ikke identificeret valide testresultater for sedimentlevende organismer, kun en akutværdi (LC₅₀, 96 h), der ikke kan benyttes som grundlag for udledningen af en PNEC-værdi for DEHA. Heller ikke datasøgningen udført i forbindelse med opdateringen ultimo 2019 har resulteret i fund af brugbare data for sedimentlevende organismer.

Et sedimentkvalitetskriterium for DEHA må derfor beregnes ved hjælp af Equilibrium Partitioning-metoden (EqP-metoden) og anvendelse af toksicitetsdata (beregnet PNEC) for vandlevende organismer i hhv. ferskvand og saltvand.

4.3 Giftighed over for pattedyr og fugle

Ingen oplysninger.

4.4 Giftighed over for mennesker

I OECD (2000) er angivet en TDI på 0,3 mg/kg/dag baseret på en NOEL på 30 mg/kg/dag.

DEHA er ikke klassificeret (Miljøministeriet, 2003), og der er ikke søgt yderligere data for disse egenskaber. Der foreligger ikke oplysninger om, hvorvidt stoffet har hormonforstyrrende egenskaber. DEHA er ikke opført på EU's liste over stoffer med registrerede hormonforstyrrende egenskaber (Miljøstyrelsen, 2003).

5 Andre effekter

Der foreligger ikke oplysninger om, hvorvidt DEHA har hormonforstyrrende egenskaber. Stoffet er ikke opført på EU's liste over stoffer med registrerede hormonforstyrrende egenskaber (Miljøstyrelsen, 2003).

6 Udledning af vandkvalitetskriterium

6.1 Vandkvalitetskriterium (VKK)

Datasøgningen til fastsættelse af VKK/KVKK for DEHA er oprindeligt udført af Miljøstyrelsen i forbindelse med kriteriefastsættelsen i 2009. Ved den opfølgende litteratursøgning for økotoksikologiske data om DEHA, udført i november 2019, er der ikke fundet yderligere data om stoffets økotoksicitet i vandmiljøet, der giver anledning til at ændre på de tidligere udførte beregninger og vurderinger, som har ført til fastsættelse af nedenstående, gældende VKK/KVKK-værdier for DEHA i hhv. ferskvand og saltvand i Danmark.

Som grundlag for vandkvalitetskriteriet beregnes først en PNEC-værdi som beskrevet i "Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand" (Miljøstyrelsen, 2004). Hertil anvendes NOEC værdien på 0,024 mg/l for *D. magna* som laveste værdi. Denne værdi, dog i form af MATC blev anvendt til udregning af PNEC af OECD (2000), hvorved studiet betragtes som værende kvalitetssikret.

Der er NOEC-værdier for to højere systematiske grupper, der repræsenterer to trofiske niveauer (alger og krebsdyr). Dette medfører i henhold til TGD'en (EU, 2018) at der appliceres en usikkerhedsfaktor på 50. I OECD's risikovurdering (OECD, 2000) anvendes en usikkerhedsfaktor på 10, hvilket begrundes med, at ECOSAR forudsigelser kombineret med *read across* fra strukturanalogerne dibutyl adipat, dihexyl adipat og diisononyl adipat peger på, at yderligere kroniske studier ikke er nødvendige. Det skal i denne sammenhæng tilføjes, at ECOSAR estimaterne er uden for modellens domæne mht. akut giftighed for alger, krebsdyr og fisk³. Desuden er modellen for kronisk giftighed baseret på et træningssæt med bare tre kemikalier. Det er forsøgt at finde data for kronisk giftighed over for fisk i OECD (Q)SAR Application Toolbox. For de nærmeste 400 analoge strukturer (baseret på funktionelle grupper) var der ingen tilgængelige kroniske data for akvatiske organismer.

Derfor anvendes en usikkerhedsfaktor på 50 til beregning af PNEC-værdien for ferskvand, hvilket giver følgende VKK_{ferskvand}:

$$\text{VKK}_{\text{ferskvand}} = 24 \mu\text{g/l} / 50 = 0,48 \mu\text{g/l}$$

Der anvendes en usikkerhedsfaktor på 500 for saltvand, hvilket giver følgende VKK_{saltvand}:

$$\text{VKK}_{\text{saltvand}} = 24 \mu\text{g/l} / 500 = 0,048 \mu\text{g/l}$$

DEHA er let nedbrydeligt i vandmiljøet og det anses ikke for at være bioakkumulerbart. DEHA er ikke klassificeret med carcinogene, mutagene eller reproduktionsskadende egenskaber, og der foreligger ikke oplysninger om hormonforstyrrende egenskaber.

Der er således ikke andre forhold, der kan komme i betragtning ved fastsættelsen af vandkvalitetskriteriet.

³ ECOSAR modellerne "Esters acute" kan anvendes hvis log K_{ow} er under 5.

På den baggrund foreslås følgende vandkvalitetskriterier for DEHA:

$$\begin{aligned} \mathbf{VKK_{ferskvand} = 0,48 \mu\text{g/l}} \\ \mathbf{VKK_{saltvand} = 0,048 \mu\text{g/l}} \end{aligned}$$

6.2 Korttidsvandkvalitetskriterium (KVKK)

Effektkoncentrationen (EC_{50}) på 660 $\mu\text{g/l}$ stammer fra et forsøg (Felder et al., 1986) med *Daphnia magna* (48 t) udført efter EPA guideline. Værdien er langt over vandopløseligheden for DEHA og pålideligheden i at anvende denne til beregning af KVKK er tvivlsom. KVKK beregnes ud fra overstående effektkoncentration, med applicering af en usikkerhedsfaktor på 100 for ferskvand og 1000 for saltvand, på baggrund af data angivet i tabel 4.1. Ved valg af usikkerhedsfaktor tages alle studier med i betragtning, også hvis de er angivet som større eller mindre end testkoncentrationerne, ifl. TGD (EU, 2018, s. 144). I dette tilfælde er standard afvigelsen af de \log_{10} transformerede effektkoncentrationer $> 0,5$ og dermed havner usikkerhedsfaktorerne på hhv. 100 og 1000.

På den baggrund foreslås følgende vandkvalitetskriterier for DEHA:

$$\begin{aligned} \mathbf{KVKK_{ferskvand} = 6,6 \mu\text{g/l}} \\ \mathbf{KVKK_{saltvand} = 0,66 \mu\text{g/l}} \end{aligned}$$

Ved litteratursøgningen for økotoxikologiske data om DEHA udført i november 2019 er der ikke fundet yderligere data om stoffets korttidsoøkotoxicitet i vandmiljøet, der giver anledning til at ændre på den beregning og vurdering, der er foretaget af Miljøstyrelsen i 2015, og som har ført til fastsættelse af ovenstående, gældende KVKK-værdier for DEHA i Danmark.

6.3 Kvalitetskriterium for sediment (SKK)

DEHA har en $\log K_{OW}$, der er betydeligt >3 (se afsnit 2). Der er angivet noget varierende værdier, men det vurderes, at $\log K_{OW}$ er mindst 8,0. Der skal derfor, jf. EU's Guidance Document No. 27: Technical Guidance Document for Deriving Environmental Quality Standards (EU, 2018), beregnes et sedimentkvalitetskriterium, SKK, for stoffet.

Hverken OECD's dokument om stoffet (OECD, 2000) eller MST's kriteriedokument fra 2009 indeholder nogen kroniske data fra forsøg med sedimentlevende organismer, og datasøgningen udført i november 2019 har heller ikke resulteret i identifikation af nye data. Udledning af en PNEC for sediment baseres derfor på de beregnede PNEC-værdier for DEHA, hhv. 0,48 $\mu\text{g/l}$ for ferskvand og 0,048 $\mu\text{g/l}$ for saltvand (\approx hhv. 0,00048 mg/l og 0,000048 mg/l), samt anvendelse af EqP-metoden, hvor nedenstående stofkarakteristika skal benyttes.

Dvs. der benyttes følgende formel til beregningen af SKK (jf. TGD'en s. 103-104):

$$\mathbf{SKK_{ferskvand} \text{ (vådvægt)} = (K_{\text{sed-vand}} / RHO_{\text{sed}}) * PNEC_{\text{ferskvand}} * 1000 \text{ (resultat i mg/kg vådvægt)}}$$

hvor $RHO_{\text{sed}} = 1300 \text{ kg/m}^3$ (massefylden af vådt sediment), og

$$\mathbf{K_{\text{sed-vand}} = F_{\text{luft,sed}} * K_{\text{luft-vand}} + F_{\text{vand,sed}} + F_{\text{solid,sed}} * (K_{\text{p,sed}}/1000) * RHO_{\text{solid}}}$$

hvor, ifølge TGD'en, $F_{\text{luft, sed}} = 0 \text{ m}^3/\text{m}^3$ (hvilket gør at $F_{\text{luft, sed}} * K_{\text{luft-vand}}$ giver 0), $F_{\text{vand, sed}} = 0,8 \text{ m}^3/\text{m}^3$, $F_{\text{solid, sed}} = 0,2 \text{ m}^3/\text{m}^3$, $\text{RHO}_{\text{solid}} = 2500 \text{ kg}/\text{m}^3$ og $K_{\text{p sed}}$ beregnes som $= F_{\text{oc, sed}} * K_{\text{oc}}$ (for stoffet, her DEHA). Ved at benytte en $F_{\text{oc}} = 0,05$ (standard for sedimentkvalitetsberegninger i Danmark) og en $K_{\text{oc}} = 782.000$ (gnst.værdi foreslået af OECD, 2000) fås $K_{\text{p sed}} = 39.100$. Derudfra kan $K_{\text{sed-vand}}$ beregnes som:

$$K_{\text{sed-vand}} = 0 + 0,8 + 0,2 * (39.100/1000) * 2500 = 19551$$

Dette giver følgende værdier for SKK i hhv. ferskvand og saltvand:

$$\text{SKK}_{\text{ferskvand (vådvægt)}} = (19551 / 1300) * 0,00048 * 1000 \text{ mg}/\text{kg vådvægt} = \mathbf{7,2 \text{ mg}/\text{kg vådvægt.}}$$

$$\text{SKK}_{\text{saltvand (vådvægt)}} = (19551 / 1300) * 0,00048 * 1000 \text{ mg}/\text{kg vådvægt} = \mathbf{0,72 \text{ mg}/\text{kg vådvægt.}}$$

Disse to værdier foreslås benyttet som SKK på vådvægtsbasis for hhv. ferske og marine sedimenter.

Ønskes SKK-værdierne omsat til tørstofbasis kan de vådvægtsbaserede værdier omregnes til tørstofbaserede værdier ved hjælp af en omregningsfaktor (CONV_{sed}) på 2,6 jf. EU TGD (EU, 2018), side 104. Herved fås følgende tørvægtsbaserede kriterieværdier for sediment:

Herved fås følgende tørvægtsbaserede kvalitetskriterieværdier for sediment:

$$\text{SKK}_{\text{ferskvand (tørvægt)}} = 7,2 * 2,6 \text{ mg}/\text{kg tørvægt} = \mathbf{18,72 \text{ mg}/\text{kg tørvægt.}}$$

$$\text{SKK}_{\text{saltvand (tørvægt)}} = 0,72 * 2,6 \text{ mg}/\text{kg tørvægt} = \mathbf{1,87 \text{ mg}/\text{kg tørvægt.}}$$

6.4 Kvalitetskriterium for biota (BKK)

DEHA har en $\log K_{\text{OW}}$, der er betydeligt >3 (se afsnit 2). Der er angivet noget varierende værdier, men det vurderes, at $\log K_{\text{OW}}$ er mindst 8,0, og dermed ud over det domæne, hvor det er vist, at der for de fleste stoffer eksisterer en lineær korrelation mellem $\log K_{\text{OW}}$ og $\log \text{BCF}$. DEHA har en BCF på 27 (hel fisk vådvægt), som indikerer et lavt potentiale for bioakkumulering. Der findes kun dette ene eksperimentelle studie, og de angivet QSAR-beregninger (afsnit 3.2.), der tilsammen indikerer, at der muligvis godt kan forekomme betydeligt højere biokoncentrering og dermed alligevel er behov for beregning af BKK. Derved beregnes BKK ud fra forsigtighedsprincippet. Kvalitetskriterium for biota, BKK, for DEHA beregnes jf. EU's Guidance Document No. 27.

EU's Scientific Committee on Food, SCF, fastsatte i 2000 (SCF, 2000) en Tolerable Daily Intake-værdi (TDI) for DEHA 30 mg/kg lgv/dag. Denne TDI blev fastsat ud fra en NOEL på 30 mg/kg lgv/dag (foetotoksicitet), bestemt i et "developmental screening study" med rotter (OECD 2000) ("foetotoxicity in a teratogenicity study" ifølge (SCF 2000)). Denne værdi benyttes i det følgende til fastsættelsen af et kvalitetskriterie for biota (BKK).

Jf. EU's Guidance Document No. 27 (EU, 2018) skal NOEL værdien energinormaliseres ved at anvende metode A i TGD (s. 85 i EU, 2018). Da der i studiet ikke er oplyst en legemsvægt for testorganismen, anvendes en antaget legemsvægt på 250 g for en voksen rotte. Følgende ligning anvendes for pattedyr:

$$\begin{aligned}\text{Log DEE}^4 \text{ [kJ/d]} &= 0,8136 + 0,7149 * \log \text{ lvg [g]} \\ &= 0,8136 + 0,7149 * \log 250 = 2,53 \text{ kJ/d} \\ \text{DEE [kJ/d]} &= 10^{2,53} = 338,8 \text{ kJ/d}\end{aligned}$$

Dernæst anvendes overstående værdi, legemsvægten angivet i kg og NOEL på 30 mg/kg lgv/dag, til at energinormalisere NOEL, jf. TGD'en s. 86, øverst:

$$\begin{aligned}\text{Konc}_{\text{energinormaliseret}} \text{ [mg/kJ]} &= \text{dose} * (\text{lgv}/\text{DEE}) \\ &= 30 \text{ mg/kg lgv/dag} * (0,25 \text{ kg} / 338,8 \text{ kJ/d}) = 0,022 \text{ mg/kJ}\end{aligned}$$

For at ekstrapolere fra laboratoriet til forskellige beskyttelsesniveauer anvendes en usikkerhedsfaktor, der jf. TGD'en er 10, når der er tale om data fra kroniske pattedyrsforsøg (tabel 10, s. 89):

$$\text{PNEC} = \text{Konc}_{\text{energinormaliseret}} / 10 = 0,022 \text{ mg/kJ} / 10 = 0,0022 \text{ mg/kJ}$$

Fisk anvendes som det kritiske fødeemne ud fra de fundne BCF-værdier (afsnit 3.2). I TGD'en angives (i tabel 7, s. 82) energiindholdet i fisk til 21.000 kJ/kg tørvægt og tørstofindholdet i fisk til 26 %. Energiindholdet i fisk kan beregnes som: 21.000 kJ/kg tørvægt * 0,26 = 5460 kJ/kg fisk, vådvægt.
Deraf fås:

$$\text{PNEC}_{\text{fisk, tørvægt}} = 0,0022 \text{ mg/kJ} * 21.000 \text{ kJ/kg tørvægt} = \mathbf{46,2 \text{ mg/kg tørvægt}} = \mathbf{BKK}_{\text{fisk, tørvægt}}$$

og

$$\text{PNEC}_{\text{fisk, vådvægt}} = 0,0022 \text{ mg/kJ} * 0,26 * 21.000 \text{ kJ/kg fisk vådvægt} = \mathbf{12 \text{ mg/kg fisk vådvægt}} = \mathbf{BKK}_{\text{fisk, vådvægt}}$$

På lipidbasis bliver biotakriteriet, ved et standard lipidindhold i fisk på 5 % (ift. vådvægt), følgende:

$$\mathbf{BKK}_{\text{fisk, lipid}} = \text{BKK}_{\text{fisk, vådvægt}} / 0,05 = (12 / 0,05) \text{ mg/kg lipid} = \mathbf{240 \text{ mg/kg lipid}}$$

BKK_{fisk} kan omregnes til et biotakriterium i vand ved at dividere BKK med BCF for DEHA, der, jf. afsnit 3.2, er 27 l/kg, dvs.:

$$\mathbf{BKK}_{\text{vand}} = \text{BKK}_{\text{fisk, vådvægt}} / \text{BCF} = 12 \text{ mg/kg} / 27 \text{ l/kg} = 0,44 \text{ mg/l} \approx \mathbf{444 \text{ } \mu\text{g/l}}$$

Denne værdi ses dog at være højere end det beregnede VKK, og benyttes derfor ikke som kriterium for vand.

6.5 Kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer (HKK)

Metoden for beregning af HKK fremgår af (EU, 2018), afsnit 2.4.3.2. Af dette afsnit fremgår det at beregningen udelukkende baseres på de fareegenskaber, som stoffet besidder. Ydermere fremgår det, at stoffer som forårsager effekter på reproduktion, fertilitet og udvikling er af særlig vigtighed, da disse har langsigtede effekter, som kan have en indflydelse på populationer.

⁴ DEE står for *daily energy expenditure*, hvilket referer til den daglige føde et dyr skal indtage, for at møde dens energikrav.

Hertil fremgår det af afsnit 2.4.3.2. (EU, 2018), at anvendeligheden af toksikologiske triggere mht. beregning af et HKK er fulgt af en R- eller H-sætning, men at andre toksikologiske data også skal tages i betragtning.

DEHA har ingen harmoniseret klassificering, men to selvklassificeringer i Acute Tox. 4 (H302 "Harmful if swallowed". Hertil er DEHA på CoRAP begrundet med strukturelle ligheder med DEHP, hvorfor at DEHA er mistænkt CMR. Et HKK for DEHA er derfor beregnet her.

Ingen EU Food Limit værdi har kunne findes, som kunne benyttes til denne beregning. Derfor anvendes en TDI på 0,3 mg/kg lgv, som EU's Scientific Committee on Food, SCF, har fastsat. Denne TDI blev oprindeligt fastsat i 1994, baseret på en NOEL på 30 mg/kg lgv for "foetotoxicity in a teratogenicity study" med rotter. Værdien blev diskuteret igen i 2000, men altså fastholdt af SCF (SCF 2000).

Da der ikke foreligger datagrundlag til en vurdering af koncentrationsindtaget af DEHA via fisk, anvendes standardværdien 20 % som allokeringsfaktor (EU, 2018).

Formel fra EU 2018, afsnit 4.5.3:

$$\begin{aligned} HKK &= \frac{0,2 * TL_{hh}}{0,00163} \\ &= \\ &= \frac{0,2 * 0,3 \text{ mg} * (\text{kg lgv})^{-1} * d^{-1}}{0,00163 \text{ kg fisk} * (\text{kg lgv})^{-1} * d^{-1}} \\ &= 36,80 \text{ mg} * (\text{kg fisk})^{-1} \end{aligned}$$

For at omregne værdien til mg per kg fisketørstof, bruges Tabel 7 i (EU 2018). Heraf fremgår vand- og lipid-fraktionen i fisk at være henholdsvis 74 % og 5 %.

$$\begin{aligned} &= \frac{36,80 \text{ mg} * (\text{kg fisk})^{-1}}{0,26 \text{ kg tørstof} * (\text{kg fisk})^{-1}} \\ &= 141,54 \text{ mg} * (\text{kg tørstof})^{-1} \end{aligned}$$

For at kunne sammenligne HKK med VKK, omregnes HKK til et kriterie i vandkolonnen, HKK_{vand} . Denne fremgangsmetode er beskrevet yderligere i afsnit 4.6.2 i EU 2018.

$$\begin{aligned} HKK_{vand} &= \frac{HKK}{BCF} \\ &= \frac{36,80 \text{ mg} * (\text{kg fiskeriprodukt})^{-1}}{27 \text{ l} * (\text{kg fiskeriprodukt})^{-1}} = 1,36 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \end{aligned}$$

Da BKK_{vand} og HKK_{vand} er større end VKK sættes det generelle kvalitetskriterie lig med VKK.

7 Konklusion

Miljøstyrelsen har i 2009 fastlagt både generelle og korttidsvandkvalitetskriterier for DEHA. En opfølgende datasøgning udført i november 2019 har ikke givet anledning til at foreslå ændringer i de dengang fastlagte kvalitetskriterier for stoffet.

Der foreligger ikke egnede data fra studier med sedimentlevende organismer til at kunne fastsætte et sedimentkvalitetskriterium, SKK, direkte ud fra data på sådanne organismer, men der er beregnet et SKK på grundlag af PNEC for vandlevende organismer og anvendelse af EqP-metoden.

Ud fra studier af DEHA's effekter på rotter med tilhørende NOAEL/NOEL-værdier har der desuden kunnet udledes hhv. et kvalitetskriterium for sekundær forgiftning af biota, BKK, og et kvalitetskriterium for risikoen for effekter på mennesker ved indtagelse af vandlevende organismer (fisk), HKK.

Sammenfattende er følgende kriterier beregnet for DEHA:

$$\text{VKK}_{\text{ferskvand}} = 0,48 \mu\text{g/l}$$

$$\text{VKK}_{\text{saltvand}} = 0,0487 \mu\text{g/l}$$

$$\text{KVKK}_{\text{ferskvand}} = 6,6 \mu\text{g/l}$$

$$\text{KVKK}_{\text{saltvand}} = 0,66 \mu\text{g/l}$$

$$\text{SKK}_{\text{ferskvand}} = 18,72 \text{ mg/kg tørstof (5\% OC)}$$

$$\text{SKK}_{\text{saltvand}} = 1,87 \text{ mg/kg tørstof (5\% OC)}$$

$$\begin{aligned} \text{BKK}_{\text{sec.pois.}} &= 46,2 \text{ mg/kg tørstof} \\ &= 12 \text{ mg/kg vådvægt} \\ &= 240 \text{ mg/kg lipid vådvægt} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HKK}_{\text{fisk}} &= 141,5 \text{ mg/kg tørstof} \\ &= 36,8 \text{ mg/kg vådvægt} \end{aligned}$$

8 Referencer

Chemfinder (2003). On-line database (okt.-dec. 2003):

<http://www.chemfinder.com/cgi-win/cfserver.exe/>

DCE (2019). Assessment of hazardous substances in Danish sediment and biota according to Norwegian, Swedish and Dutch quality standards. Technical Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy No. 146, 2019, 38 pp.

ECHA (2019). Det europæiske kemikalieagentur. Oplysninger om registrerede stoffer, DEHA:

<https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15293>

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

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

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

Felder, J.D., Adams, W.J. & Saeger, V.W. (1986). Assessment of the Safety of Dioctyl adipate in Freshwater Environments. Environ.Toxicol.Chem. 5(8):777-784. Citeret i US EPA (2003).

Health Canada (2011). Screening Assessment for the Challenge Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHA). Environment Canada, Health Canada. 2011.

IUCLID (2003). International Uniform Chemical Information Database. European Commission, Joint Research Centre, European Chemicals Bureau, EUR 19559 EN. CD-ROM. Online. <http://ecb.jrc.it/>

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

Miljøministeriet (2003). Online opdatering af Bekendtgørelse nr. 439 af 3. juni 2002. Listen over farlige stoffer 2003. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen. www.mst.dk.

Miljøstyrelsen (2003). EU's liste over 118 stoffer, der anses for at være hormonforstyrrende eller potentielt hormonforstyrrende. Online. www.mst.dk

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

MITI (2003). Online. <http://qsar.cerij.or.jp/cgi-bin/>

NOVA (2003). Datablade udarbejdet af DHI - Institut for Vand og Miljø for Miljøstyrelsen. Maj, 2000. Online. www.dmu.dk.

OECD (2000). SIDS Initial Assessment Report for SIAM 10. Bis(2-ethylhexyl)adipate.

SCF (2000). Opinion of the Scientific Committee on Food on a survey on dietary intake of the food contact material di-2-(ethylhexyl) adipate (DEHA). European Commission 2000.

Syracuse (2000). EPIwin version 3.10 US EPA (on-line) <http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuitd1.htm>.

US EPA (2019). ECOTOX database: <https://cfpub.epa.gov/ecotox/search.cfm> (DEHA). Tilgået november 2019 (samt af MST i 2009).

Verschueren, K. (1997). Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. 3. ed. Van Nostrand Reinhold Company.