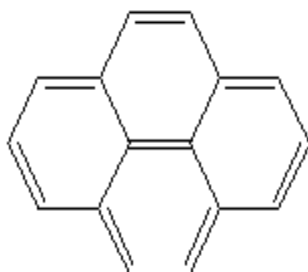


Fastsættelse af kvalitetskriterier for vandmiljøet

Pyren CAS nr. 129-00-0



Vandkvalitetskriterium	VKK _{ferskvand}	0,0023 µg/l
Vandkvalitetskriterium	VKK _{saltvand}	0,0023 µg/l
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{ferskvand}	0,04 µg/l
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK _{saltvand}	0,04 µg/l
Sedimentkvalitetskriterium	SKK _{ferskvand}	0,84 mg/kg tørvægt, 5% OC 16,8 mg/kg tørvægt x f _{oc}
Sedimentkvalitetskriterium	SKK _{saltvand}	0,42 mg/kg tørvægt, 5% OC 8,4 mg/kg tørvægt x f _{oc}
Biota-kvalitetskriterium, sekundær forgiftning	BKK _{sek.forgiftn.}	1,52 mg/kg musling vådvægt
Biota-kvalitetskriterium, human konsum	HKK	Ikke relevant

Indhold

FORORD	3
ENGLISH SUMMARY AND CONCLUSIONS	4
1 INDLEDNING	10
2 FYSISK KEMISKE EGENSKABER	11
3 SKÆBNE I MILJØET	12
3.1 NEDBRYDELIGHED	12
3.2 BIOAKKUMULERING	12
3.3 NATURLIG FOREKOMST	13
4 TOKSICITETSDATA	14
4.1 TOKSICITET OVER FOR VANDLEVENDE ORGANISMER	14
4.2 TOKSICITET OVER FOR SEDIMENTLEVENDE ORGANISMER	14
4.3 TOKSICITET OVER FOR PATTEDYR OG FUGLE	15
4.4 GIFTIGHED OVER FOR MENNESKER	15
5 ANDRE EFFEKTER	17
6 UDLEDNING AF VANDKVALITETSKRITERIUM	18
6.1 VANDKVALITETSKRITERIUM (VKK)	18
6.2 KORTTIDSVANDKVALITETSKRITERIUM (KVKK)	19
6.2.1 KVKK ved anvendelse af SSD	19
6.2.2 KVKK ved anvendelse af usikkerhedsfaktormetoden	20
6.2.3 Konklusion på KVKK	21
6.3 KVALITETSKRITERIUM FOR SEDIMENT (SKK)	21
6.4 KVALITETSKRITERIUM FOR BIOTA (BKK)	22
6.5 KVALITETSKRITERIUM FOR HUMANT KONSUM AF VANDLEVENDE ORGANISMER (HKK)	23
6.6 VANDKVALITETSKRITERIUM BASERET PÅ BKK OG HKK	24
7 KONKLUSION	25
8 REFERENCER	26

Bilag A: Test data for pyren

Bilag B: SSD-analyse for bestemmelse af KVKK

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, i sediment, i dyr og planter (biota) og for human konsum.

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 datablad er oprindeligt udarbejdet i 2008, men er opdateret i 2021 og, hvis data var tilgængelig, udvidet med kriterier for sediment, biota og humant konsum af fiskeprodukter.

Den sidste litteratursøgning i forbindelse med udarbejdelse af nærværende datablad er foretaget i august 2021.

English summary and conclusions

Pyrene belongs to the group of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). The substance occurs i.e. as a constituent in UVCB¹. Pyrene is derived from coal and petroleum (FR-MSCA, 2018).

Derivation of environmental quality standards (EQS) for the aquatic environment is following the EU Guidance Document No. 27. Technical Guidance Document for Deriving Environmental Quality Standards (EU, 2018).

AA-EQS for water

Relevant ecotoxicity data are presented in EU's RAR for Coal-Tar Pitch (ECB, 2008) and in RIVMs report with environmental risk limits for PAHs (Verbruggen, 2012). Several studies are presented in both reports, but only Verbruggen (2012) has given each study a Klimisch score. In the present dossier, only data with a Klimisch score of one or two given by Verbruggen (2012) is used in the assessment. The complete dataset are to be found in appendix A.

Chronic effect values are available for five freshwater species (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Scenedesmus vacuolatus*, *Ceriodaphnia dubia*, *Diporeia sp.* and *Hyalella Azteca*), representing three taxonomic groups, when distinguishing between the different classes of crustaceans; algae (green algae) and crustaceans (*branchiopoda* and *amphipoda*). Further, chronic effect values are available for three marine species (*Mytilus galloprovincialis*, *Acartia tonsa* and *Paracentrotus lividus*), representing three taxonomic groups; mollusca, crustacean (copepoda) and echinodermata. The dataset for freshwater and saltwater are combined, since the amount of data for saltwater species are too few for a statistical comparison. The combined dataset consist of eight species representing six taxonomic groups. According to TGD27 (EU, 2018) the AA-EQS will be determined based on the deterministic approach (an assessment factor is applied).

The base set is not fulfilled, since the studies on fish did not result in useful chronic values. The lowest chronic effect value is the EC₁₀ of 1.2 µg/l for the freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. However, the clam *Mulinia lateralis* is found to be more sensitive with an acute EC₅₀ of 0.23 µg/l. When determining AA-EQS_{freshwater}, footnote c to table 3 of TGD27 (EU, 2018) describes in cases where the lowest acute effect value is lower than the lowest chronic effect value, the lowest acute effect value is used along with an assessment factor of 100. Similar, footnote c to table 4 of TGD27 (EU, 2018), used to determine AA-EQS_{saltwater}, describes that in cases where the lowest acute effect value is lower than the lowest chronic effect value, an assessment factor of 1000 is applied. Further, the footnotes to table 4 describes in general, when additional marine taxonomic groups are represented the assessment factor can be lowered by a factor of 10. The dataset for pyrene contains additional marine taxonomic groups (mussel and echinoderms), which are not seen to be the most sensitive species in the combined dataset for freshwater and saltwater, whereby an assessment factor of 100 is considered reasonable to apply. This result in the following AA-EQS for both freshwater and saltwater:

$$\text{AA-EQS}_{\text{freshwater}} = \text{AA-EQS}_{\text{saltwater}} = 0.23 \mu\text{g/l} / 100 = 0.0023 \mu\text{g/l}.$$

¹ Substances of Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological materials

MAC-EQS for water

Acute effect values are available for five freshwater species (*Scenedesmus vacuolatus*, *Utterbackia imbecillis*, *Daphnia magna*, *Hyalella azteca* and *Chironomus riparius*) representing five taxonomic groups, when distinguishing between the different classes of crustaceans; algae (green algae), mollusca, crustaceans (branchiopoda and malacostraca) and insect. Further, acute effect values are available for seven marine species (*Mulinia lateralis*, *Acartia tonsa*, *Oithona davisae*, *Callinectes sapidus*, *Libinia dubia*, *Panopeus herbstii* og *Mysidopsis bahia*) representing four taxonomic groups, when distinguishing between the different classes of crustaceans; mollusca and crustacean (copepoda, decapoda and mysida). The complete dataset are to be found in appendix A.

There are no statistic significant difference between the effect values for freshwater and saltwater, Mann-Whitney U-test: $U_1 = 25$, $U_2 = 10$; $P > 0.2$, which means that the dataset can be combined. The combined dataset consist of 12 species representing eight taxonomic groups. According to TGD27 (EU, 20018) the requirement for a Species Sensitivity Distribution (SSD) is fulfilled. The MAC-EQS is determined based on both the probabilistic approach (SSD) and deterministic approach for comparison, also suggesten by TGD27 (EU, 2018).

MAC-EQS determined by SSD

Appendix B covers the ecotoxicity data applied in the SSD and the outcome of the analysis. The SSD was performed using ETX v. 2.2 from 2017 developed by RIVM and resulted in a $HC_5 = 0.4$ $\mu\text{g/l}$ with a lower and upper 90% confidence limit of 0.06 $\mu\text{g/l}$ and 1.3 $\mu\text{g/l}$, respectively. The standard deviation for \log_{10} transformed data was 0.82. All three “goodness of fit” test (Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnof and Kramer von Mises) accepted a \log_{normal} distribution of the data.

According to TGD27 (EU, 2018) an assessment factor of 10 is used as a default for determination of $\text{MAC-EQS}_{\text{freshwater}}$, but can be lowered if e.g. the interspecies variations are low (standard deviation of the \log_{10} transformed $L(E)C_{50}$ values is < 0.5). Based on the available amount of species and taxonomic groups represented and a relatively high standard deviation (> 0.5), an assessment factor of 10 seems appropriate.

According to TGD27 (EU, 2018) an extra assessment factor of 10 is used as a default for determine $\text{MAC-EQS}_{\text{saltwater}}$, but can be lowered to five or removed completely if one or two typical marine taxonomic groups are represented, respectively. The marine mollusk *Mulinia lateralis* can be consideres as an additional typical marine taxonomic group. Further, the marine crustaceans belonging to the classes of copepoda, decapoda and mysida differentiate from the freshwater crustaceans belonging to the classes of branchiopoda and malacostraca on both the way of feeding and living and can be considered as an additional taxonomic group. Thus, no additional assessment factor is applied, resulting in the following MAC-EQS for both freshwater and saltwater:

$$\text{MAQ-EQS}_{\text{freshwater}}, \text{MAQ-EQS}_{\text{saltwater}} = 0.4 \mu\text{g/l} / 10 = 0.04 \mu\text{g/l}.$$

MAC-EQS determined by the deterministic approach.

The bases set is not completed for the combined acute toxicity values for freshwater and saltwater species. The study on fish, *Pimephales promelas*, indicates a smaller than value, which accorting to TGD27 (EU, 2018) can be applied with a supporting role.

Despite the base set is not completed, Verbruggen (2012) argues that the toxicity value for fish is above the toxicity values for the more sensitive groups of molluscs and crustaceans and MAC-EQS is determined based on the lowest EC_{50} of 0.23 $\mu\text{g/l}$ for the saltwater clam *Mulinia lateralis* and an assessment factor of 10, resulting in MAC-EQS of 0.023 $\mu\text{g/l}$. Likewise has the German authority determined MAC-EQS.

Since fish does not seem to be the most sensitive species, the MAC-EQS is determined at the same level as a completed base set. For the determination of relevant assessment factor for freshwater and saltwater table five and six in TGD27 (EU, 2018) is applied. Based on the available data and additional groups of marine species, as described earlier, the starting point is an assessment factor of 10 for both freshwater and saltwater. This is however if the standard deviation (SD) of the log₁₀ transformed acute data < 0.5. In this case SD > 0.5 (SD = 0.8) which mean an assessment factor of 100 is applied for both freshwater and saltwater.

$$\text{MAC-EQS}_{\text{freshwater}}, \text{MAC-EQS}_{\text{saltwater}} = 0.23 \mu\text{g/l} / 100 = 0.0023 \mu\text{g/l}$$

Conclusion on MAC-EQS

It is noted that MAC-EQS determined based on a SSD (0.04 μg/l) is approximately a factor of 17 higher than the MAC-EQS determined solely on assessment factor (0.0023 μg/l).

The use of the deterministic approach (use of assessment factor only) for determination of MAC-EQS is considered too conservative. The lowest acute effect level of 0.23 μg/l for *M. lateralis* is just below the HC₅ level (figure in appendix B) and it is assumed that the species will be protected when applying the assessment factor to the HC₅.

Overall, it is assessed that the use of SSD gives the best estimate of MAC-EQS:

$$\text{MAQ-EQS}_{\text{freshwater}} = \text{MAQ-EQS}_{\text{saltwater}} = 0.4 \mu\text{g/l} / 10 = 0.04 \mu\text{g/l}$$

QS for sediment

Pyrene has a log K_{ow} around five and hereby fulfils the criteria for determine a QS for sediment according to TGD27 (EU, 2018).

Limited data for chronic effects of pyrene on sediment-dwelling organisms are available, which comprise endpoints (EC₁₀ or NOEC values) for two species representing two different taxonomic groups (marine crustacean and brackish water annelid worm). The most sensitive species is the marine crustacean *Rhepoxynius abronis* for which the LC₁₀ (10 days) was 84 mg/kg dw, 10% OC (recalculated by Verbruggen (2012)) corresponding to 42 mg/kg dw, 5% OC (EU std. sediment).

Therefore, QS for freshwater and saltwater sediment is established, and, in accordance with the EU TGD27 (EU, 2018), an assessment factor of 50 and 100 can be used, respectively:

$$\begin{aligned} \text{QS}_{\text{sediment, freshwater}} &= 42 \text{ mg/kg dw, (5\% OC)} / 50 = \mathbf{0.84 \text{ mg/kg dw (5\% OC)}} \\ &0.84 \text{ mg/kg dw} / 0.05 = \mathbf{16.8 \text{ mg/kg dw} \times f_{\text{oc}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{QS}_{\text{sediment, saltwater}} &= 42 \text{ mg/kg dw (5\% OC)} / 100 = \mathbf{0.42 \text{ mg/kg dw (5\% OC)}} \\ &0.42 \text{ mg/kg dw} / 0.05 = \mathbf{8.4 \text{ mg/kg dw} \times f_{\text{oc}}} \end{aligned}$$

Since only few chronic effect values are available for sediment-dwelling organisms, QS for sediment based on the Equilibrium Partitioning approach (EqP) has been performed for comparison. TGD27 section 5.2 (EU, 2018) describes the methodology.

A Log K_{OC} of 4.77 corresponding to K_{OC} of 58,884 as been applied.

For sediment with 5% OC, K_{psed} = 0.05 x 58,884 = 2944 and K_{sed-water} can be determined as:

$$K_{\text{sed-water}} = F_{\text{air-sed}} \times K_{\text{air-water}} + F_{\text{water-sed}} + F_{\text{solid-sed}} \times (K_{\text{p-sed}}/1000) \times \text{RHO}_{\text{solid}}$$

$$= 0 \times 0 + 0.8 + 0.2 \times (2944 / 1000) \times 2500 = 1473$$

$$Q_{\text{Sediment}} = (K_{\text{sed-water}} / \text{RHO}_{\text{sed}}) \times \text{AA-EQS} \times 1000 \times 2.6$$

$$Q_{\text{freshwater}} = Q_{\text{saltwater}} = (1473 / 1300) \times 0.0023 \mu\text{g/l} \times 1000 \times 2.6 = 6.8 \mu\text{g/kg dw (5\% OC)}$$

$$= 136 \mu\text{g/kg dw} \times f_{\text{oc}}$$

According to TGD27 (EU, 2018) an additional assessment factor of 10 to cover the uncertainty of uptake through food is applied, when the Log K_{ow} is >5. Pyrene has a Log K_{ow} of 5.17.

$$Q_{\text{freshwater}} = Q_{\text{saltwater}} = 6.8 \mu\text{g/kg dw} / 10 = 0.68 \mu\text{g/kg dw (5\% OC)}$$

$$= 13.6 \mu\text{g/kg dw} \times f_{\text{oc}}$$

Since toxicity data on sediment-dwelling organisms are available and reliable for use in the QS derivation, the QS for sediment is determined based on this data; though the above QS for sediment based on the EqP method is much lower.

QS for secondary poisoning

Pyrene has a log K_{ow} around five and BCF values for both fish and mussel >100, hereby fulfilling the criteria for determine a QS for secondary poisoning according to TGD27 (EU, 2018).

Only one toxicity study on mouse is available and mentioned in EU RAR (ECB, 2008). It is a 90 days study with endpoints for effects on kidney and liver resulting in a NOAEL of 75 mg/kg bw/day.

According to TGD27 (EU, 2018) method A is applied to determine DEE². An assumed bodyweight of 25g is used, because the original study was not available. The following equation for mammals is applied:

$$\text{Log DEE}[\text{kJ/d}] = 0.8136 + 0.7149 \times \text{log lgv} [\text{g}]$$

$$= 0.8136 + 0.7149 \times \text{log } 25\text{g} = 1.81 \text{ kJ/d}$$

$$\text{DEE} [\text{kJ/d}] = 10^{1.81} = 64.6 \text{ kJ/d}$$

The above value for DEE and the bodyweight (0.025 kg) is used to energy normalise the NOAEL value of 75 mg/kg bw/day according to TGD27 (page 86, EU, 2018):

$$C_{\text{energy normalized}} [\text{mg/kJ}] = \text{dose} \times (\text{bw} / \text{DEE})$$

$$= 75 \text{ mg/kg bw/dag} \times (0.025 \text{ kg} / 64.6 \text{ kJ/d}) = 0.03 \text{ mg/kJ}$$

Since Pyrene does not expect to biomagnify through the food chain, the above energy normalized concentration should be expressed as the content of the critical food item, mussel. According to table 7 in TGD27 (EU, 2008) an energy content and moisture fraction of 19000 kJ/kg and 92% for mussel should be applied, respectively:

² Daily Energy Expenditure, referring to the daily uptake of food the organism need to meet its energy demand.

$$C_{\text{food item, mussel}} [\text{mg/kg}_{\text{ww}}] = C_{\text{energy normalized}} [\text{mg/kJ}] \times \text{energy content}_{\text{food item, mussel, dw}} \times (1 - \text{moisture fraction}_{\text{food item, mussel}})$$

$$= 0.03 \text{ mg/kJ} \times 19000 \text{ kJ/kg} \times (1 - 0.92) = 45.6 \text{ mg/kg ww}$$

According to table 9 and 10 in TGD27 (EU, 2018) when the study on mouse is a subchronic study and to extrapolate from laboratory toxicity studies to different protection levels, an assessment factor of 3 and 10 should be applied, respectively.

$$QS_{\text{sec. pois.}} = 45.6 \text{ mg/kg ww} / 30 = \mathbf{1.52 \text{ mg/kg mussel ww}}$$

Since pyrene does not expect to biomagnify through the food chain a $QS_{\text{sec. pois.}}$ for saltwater was not derived separately. The above $QS_{\text{sec. pois.}}$ is therefore used for both fresh- and saltwater.

QS for human health

According to the CLP regulation, pyrene does not have any harmonised classification related to human health. According to TGD27 (EU, 2018) criteria for deriving QS for human health is not triggered.

In the German national EQS report (Nendza, 2010) a QS for human health has been derived based on the 90 days subchronic study on mouse with an NOAEL of 75 mg/kg bw/day, which in the US EPAs IRIS dataset results in a RfD value of 0.03 mg/kg bw/day. In the German national EQS report this value, an standard allocation factor of 10%, the default for daily fish consumption of 0.115 kg/day for a person with an average body weight of 70 kg results in the following $QS_{\text{human health}}$:

$$QS_{\text{human health}} = (0.1 \times 0.03 \text{ mg/kg bw/day} \times 70 \text{ kg}) / 0.115 \text{ kg/day} = 1.8 \text{ mg/kg pyrene wet weight}$$

According to the present TGD27 (EU, 2018) the standard allocation factor is updated to 20%, resulting in the following QS for human health:

$$QS_{\text{human health}} = (0.2 \times 0.03 \text{ mg/kg bw/day} \times 70 \text{ kg}) / 0.115 \text{ kg/day} = \mathbf{3.6 \text{ mg/kg pyrene wet weight}}$$

QS_{water} based on QS_{human health} and QS_{sec. pois.}

According to TGD27 (EU, 2018) the found quality criteria for biota ($QS_{\text{sec. pois.}}$ and $QS_{\text{human health}}$) should be converted to a water quality criteria (QS_{water}) to ensure that the found effects of direct effects are sufficiently conservative to protect against secondary effects through bioaccumulation in food chains. QS_{water} is derived as followed:

$$QS_{\text{water}} = QS_{\text{sec. pois.}} \text{ or } QS_{\text{human health}} / \text{BCF}$$

The BCF of 4430-44550 l/kg for mussel is applied and results in the following QS_{water} :

$$QS_{\text{sec. pois., water}} = 1.52 \text{ mg/kg mussel ww} / 44550 \text{ and } 4430 \text{ l/kg} = 0.00003\text{-}0.0003 \text{ mg/l} = 0.03\text{-}0.3 \text{ } \mu\text{g/l}$$

$$QS_{\text{human health., water}} = 3.6 \text{ mg/kg pyren} / 44550 \text{ and } 4430 \text{ l/kg} = 0.000081\text{-}0.00081 \text{ mg/l} = 0.081\text{-}0.81 \text{ } \mu\text{g/l}$$

The AA-EQS of 0.0023 $\mu\text{g/l}$ is lower than the above $QS_{\text{sec. pois., water}}$ and $QS_{\text{human health., water}}$, which suggests that the water criteria does protect biota.

In conclusion, the following EQS for the aquatic environment have been derived for pyrene:

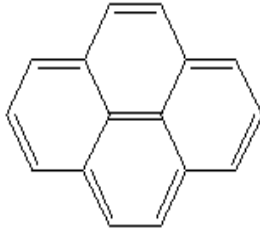
AA-EQS _{freshwater}	= 0.0023 µg/l
AA-EQS _{saltwater}	= 0.0023 µg/l
MAC-EQS _{freshwater}	= 0.04 µg/l
MAC-EQS _{saltwater}	= 0.04 µg/l
QS _{sediment, freshwater}	= 0.84 mg/kg dw (5% OC) = 16.8 mg/kg x foc
QS _{Sediment, saltwater}	= 0.42 mg/kg dw (5% OC) = 8.4 mg/kg x foc
QS _{sec. pois.}	= 1.52 mg/kg mussels wet weight
QS _{human health}	= Not relevant

1 Indledning

Pyren tilhører stofgruppen af polycykliske aromatiske hydrocarboner (PAH). Stoffet har ingen kendte anvendelser af betydning og produceres derfor ikke kommercielt, men det forekommer bl.a. som en bestanddel i UVCB³ afledt af kul og olie (FR-MSCA, 2018). Pyren (o.a. PAH'er) dannes også utilsigtet ved ufuldstændig forbrænding af organisk materiale så som træ og andet plantemateriale, kul, olie mv., herunder ved naturligt forekommende hændelser som f.eks. skovbrande og vulkanudbrud.

Oplysninger om identiteten af pyren fremgår af tabel 1.1.

Tabel 1.1. Identitet og struktur af pyren (ECHA, 2018b).

IUPAC navn	Pyren
Strukturformel	
CAS nr.	129-00-0
EINECS nr.	-
Kemisk formel	C ₁₆ H ₁₀
SMILES	c1ccc2ccc3cccc4ccc1c2c34 (Verbruggen, 2012)

Pyren er opført på "Kandidatlisten" under REACH, da det er et særligt problematisk stof (SVHC⁴), som opfylder kriterierne i Artikel 57 (d) og (e) og dermed er "persistent, bioakkumulerende og toksisk" (PBT) og "meget persistent og meget bioakkumulerende" (vPvB) (ECHA, 2018a).

³ "Substance of Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological Materials"

⁴ "Substance of Very High Concern"

2 Fysisk kemiske egenskaber

De fysisk kemiske egenskaber for pyren fremgår af tabel 2.1.

Tabel 2.1. Fysisk kemiske egenskaber for pyren

Parameter	Værdi	Reference
Molekylvægt, M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	202,25	ECHA, 2018b
Smeltepunkt, T_m ($^{\circ}\text{C}$)	145,3	ECHA, 2018b
Kogepunkt, T_b ($^{\circ}\text{C}$)	360	ECHA, 2018b
Damptryk, P_v (Pa)	$1,0 \cdot 10^{-3}$ ¹	ECHA, 2018b
Henry's konstant, H ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,4 ¹	ECHA, 2018b
Vandopløselighed, S_w ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,134 ¹	ECHA, 2018b
Dissociationskonstant, pK_a	-	-
Octanol/vand fordelingskoefficient, $\log K_{ow}$	5,17 ¹ 5,43 ² 4,98	ECHA, 2018b ECHA, 2018b The Netherlands, 2008 angivet i ECHA, 2018b
Log K_{oc} ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$)	4,77 ³	The Netherlands, 2008 angivet i ECHA, 2018b

¹ ved 25 $^{\circ}\text{C}$

² ved 30 $^{\circ}\text{C}$

³ baseret på Log K_{ow} på 4,98 rapporteret i Annex XV Transitional Dossier on CTPHT (The Netherlands, 2008) angivet i ECHA, 2018b

3 Skæbne i miljøet

SVHC-støttedokumentet for klassificering af pyren som SVHC pga. dets PBT- og vPvB egenskaber (ECHA, 2018b) inkluderer en gennemgang af tilgængelige data og relevante dokumenter, bl.a. SVHC-støttedokumentet for 'Coal-Tar Pitch, High Temperature' (CTPHT) (ECHA, 2009), EU's Risikovurderings-rapport (RAR) for CTPHT⁵ (ECB, 2008) og Annex XV Transitional Dossier for CTPHT (The Netherlands, 2008).

3.1 Nedbrydelighed

Generelt bidrager hydrolyse ikke til nedbrydning af PAH i miljøet, grundet disse stoffers kemiske stabilitet, hvilket også vurderes at være gældende for pyren. PAH kan nedbrydes abiotisk ved fotolyse og processen beskrives nærmere i SVHC-støttedokumentet med EU's RAR som oprindelig kilde. Overordnet vurderes fotolyse af pyren ikke at være en vigtig kilde til nedbrydning af stoffet, da fotolyse kun forventes at forekomme i de øverste lag af vandkolonnen (ECHA, 2018b). En vigtig note vedrørende fotolyse af PAH er at denne, i varierende grad, kan medføre en højere toksicitet, da fotolysen kan resultere i dannelse af meget reaktive oxygen-molekyler (såkaldt singlet oxygen; $^1\text{O}_2$), som kan være skadelige for biologisk materiale, og/eller danne nye, mere giftige komponenter ved fotomodifikation (oftest oxidation) (ECHA, 2009).

Hvorvidt der kan forekomme bionedbrydning af PAH i aerobe miljøer afhænger af antallet af aromatiske ringe i det enkelte stof. PAH med fire ringe eller mindre siges at kunne bionedbrydes aerobt, hvorimod aerob bionedbrydning af PAH med mere end fire aromatiske ringe foregår meget langsomt. Pyren, der har fire ringe, må derfor forventes at kunne bionedbrydes under aerobe forhold i miljøet, men da stoffet har en lav vandopløselighed og en høj tendens til at binde sig til organisk materiale⁶ er tilgængeligheden af stoffet en begrænsende faktor for bionedbrydning.

Beregnet halveringstid for pyren i vand angives at være 42-125 dage og længere end 1250 dage i sediment (ECHA, 2018b).

3.2 Bioakkumulering

Overordnet for PAH beskriver EU's risikovurdering af 'Coal-Tar Pitch, High Temperature' (EU RAR, 2008) mange indikationer på at biomagnifikation ikke forekommer i hverken akvatiske eller terrestriske organismer. Der er oftest tale om 'biominifikation', hvor der forekommer en faldende koncentration af PAH i akvatiske organismer i takt med stigende trofiske niveauer. Dette er forårsaget af organismernes forskellige evne til at metabolisere og derved biotransformere PAH.

⁵ EU's endelige risikovurderingsrapport er inkluderet i 'Annex XV Transitional Report. Documentation of the work done under the Existing Substance Regulation (EEC) No 793/93 and submitted to the European Chemicals Agency according to Article 136(3) of Regulation (EC) No 1907/2006. 2009. Tilgængt via: https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/transitional-measures/annex-xv-transitional-reports?diss=true&search_criteria_ecnumber=266-028-2&search_criteria_casnumber=65996-93-2&search_criteria_name=Pitch%2C+coal+tar%2C+high-temp.

⁶ For PAH er der et lineært forhold mellem K_{ow} og K_{oc} i jord og sediment, og PAH med $\text{Log } K_{ow}$ -værdier på 4,6-6,6 har derfor også et højt potentiale til at binde sig til jord og sediment. Da pyren har en $\text{Log } K_{ow}$ værdi på 5,17-5,43 vurderes stoffet at have et højt adsorptionspotentiale til partikler og organisk materiale i miljøet (ECHA, 2017).

Metaboliseringen af pyren kan ligesom andre PAH (f.eks. benz(a)pyren) forekomme via cytochrom P450-systemet i vertebrater. Det fremgår af SVHC-støttedokumentet, at metaboliseringen også kan forekomme ved andre mekanismer end cytochrom P450-enzymet, og det nævnes, at bløddyr måske har evnen til at metabolisere PAH i nogen grad (ECHA, 2018b).

Tabel 3.1. Overblik af pålidelige bioakkumuleringsdata for pyren (ECHA, 2018b).

Art	BCF-værdi angivet i L/kg	Bemærkning
Fisk	97-1.474	SVHC-støttedokumentet beskriver flere studier med en højere BCF-værdi. Disse er dog ikke pålidelige eller ikke bedømt.
Bløddyr	4.430-44.550	
Krebsdyr	225-166.000	
Insekter	713-6.688	

3.3 Naturlig forekomst

Pyren forekommer naturligt i miljøet, da det dannes ved ufuldstændig forbrænding af organisk materiale og derfor frigives til miljøet ved f.eks. skovbrande. I EU's RAR nævnes vulkansk aktivitet også som en naturlig kilde til PAH i miljøet (ECB, 2008).

4 Toksicitetsdata

4.1 Toksicitet over for vandlevende organismer

Der foreligger en del data om toksiciteten af pyren over for vandlevende organismer (EC₅₀, NOEC, EC_x osv.). Langt de fleste er opsummeret og vurderet i EU's RAR for Coal-Tar Pitch (ECB, 2008) og/eller i RIVM's fastlæggelse af miljörisikoniveauer for PAH'er (Verbruggen, 2012). Al data er præsenteret i bilag A.

Der er i forbindelse med opdateringen af dette datablad foretaget søgninger efter eventuelle nyere data om økotoksikologiske effekter af pyren i vandmiljøet, dels hos ECHA og i US EPA's ECOTOX database, dels i det omfattende review om PAH i vandmiljøet udført af RIVM (Verbruggen, 2012), og endelig ved en supplerende bibliografisk søgning med Google Scholar. Ved disse søgninger er der kun identificeret meget få yderligere endpoints af relevans for fastsættelse af VKK/KVKK, og i ingen af studierne er der rapporteret lavere endpoints for pyren end de udslagsgivende endpoints, der fremgår af EU's RAR (ECB, 2008) og som dermed allerede har indgået i Miljøstyrelsens vurderingsgrundlag i 2008. De få øvrige identificerede, nyere endpoints er primært for akutte effekter, dvs. korttids LC₅₀- eller EC₅₀-værdier.

I RIVM's review (Verbruggen, 2012) er der nævnt et enkelt studie med en lavere EC₁₀-værdi på 1,7 µg/l for det marine krebsdyr *Acartia tonsa*, som er den laveste kroniske værdi for marine arter (Klimisch score 2).

Der er dermed fundet kroniske effektværdier for fem ferskvandsarter (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Scenedesmus vacuolatus*, *Ceriodaphnia dubia*, *Diporeia sp.* og *Hyaella azteca*), som repræsenterer tre taksonomiske grupper, når der skelnes mellem forskellige klasser af krebsdyr; alge (*grønalge*) og krebsdyr (*branchiopoda* og *amphipoda*). Dertil er der fundet kroniske effektværdier for tre saltvandsarter (*Mytilus galloprovincialis*, *Acartia tonsa* og *Paracentrotus lividus*), som repræsenterer tre taksonomiske grupper; musling, krebsdyr (copepoda) og pighuder.

Der er også fundet akutte effektværdier, her for fem ferskvandsarter (*Scenedesmus vacuolatus*, *Utterbackia imbecillis*, *Daphnia magna*, *Hyaella azteca* og *Chironomus riparius*), der repræsenterer fem taksonomiske grupper, når der skelnes imellem forskellige klasser af krebsdyr; alge (*grønalge*), musling, krebsdyr (*branchiopoda* og *malacostraca*) og insekt. Dertil er der fundet akutte effektværdier for syv saltvandsarter (*Mulina lateralis*, *Acartia tonsa*, *Oithona davisae*, *Callinectes sapidus*, *Libinia dubia*, *Panopeus herbstii* og *Mysidopsis bahia*), der repræsenterer fire taksonomiske grupper, når der skelnes imellem forskellige klasser af krebsdyr; musling og krebsdyr (*copepoda*, *decapoda* og *mysida*).

4.2 Toksicitet over for sedimentlevende organismer

EU's RAR fra 2008 omfatter ikke studier med sedimentlevende organismer, kun vandlevende organismer i ferskvand og saltvand. RIVM's omfattende review og vurdering af PAH (Verbruggen, 2012) indeholder derimod enkelte relevante data om kroniske effekter af pyren på sedimentlevende organismer, som opsummeres i tabel 4.1 herunder.

Ved den opfølgende datasøgning, som beskrevet ovenfor (afsnit 4.1), er der ikke identificeret yderligere data om effekter på sedimentlevende organismer.

Tabel 4.1. Toksiciteten af pyren over for sedimentlevende organismer, jf. Verbruggen (2012). Endpoint-værdierne er angivet i tabel 140 i Verbruggen (2012), hvor værdierne er omregnet til sediment med 10% OC. I dette datablad er værdierne genberegnet til et standardsediment med 5% OC (anført i parentes). Alle de nævnte studier er af Verbruggen (2012) givet scoren 2 for validitet.

Art	Test	Effekt	Værdi mg/kg tv., 10% OC (værdi ved 5% OC)	Reference i Verbruggen, 2012
Ledorm (ferskvand/saltvand) <i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>	10 dage, sediment med 1,2% OC	EC ₁₀ , Sediment egestion	220 ¹ (110)	Lotufo & Fleeger, 1996
Krebsdyr (saltvand) <i>Rhepoxynius abronis</i>	10 dage, sediment med 4,9% OC	LC ₁₀ , Dødelighed	84 ² (42)	Schwartz et al., 1997

¹ Geometrisk gennemsnit af 217 og 222 mg/kg tørvægt ved 10% OC for det mest sensitive endpoint (sediment egestion)

² Geometrisk gennemsnit af 45 og 154 mg/kg tørvægt ved 10% OC

Det mest følsomme endpoint for sedimentlevende organismer er således EC₁₀ = 84 mg/kg sed. (tørvægt; 10% OC) for *Rhepoxynius abronis* svarende til 42 mg/kg sed. (tørvægt; 5% OC).

Verbruggen (2012) nævner yderligere et studie med *Lumbriculus variegatus*, som dog ikke er fundet validt og dermed ikke vurderes egnet til at indgå i beregningen af SKK.

4.3 Toksicitet over for pattedyr og fugle

I EU's RAR (ECB, 2008) nævnes en NOAEL-værdi på 75 mg/kg lgv per dag, udledt fra et 90 dages studie med mus, med det laveste toksicitets-endpoint værende for effekter på nyre og lever. Der tvivles på den økologiske relevans af NOAEL-værdien og det konkluderes at der ikke kan fastsættes en PNEC.

Ovenstående NOAEL-værdi er i Tyskland anvendt til fastsættelsen af et biotakriterie for sekundær forgiftning (Nendza, 2010).

Ved litteratursøgningen i august 2021 er der ikke fundet yderligere relevante studier.

4.4 Giftighed over for mennesker

Ifølge CLP-forordningen har pyren ikke nogen humane fareegenskaber.

IARC (2010) beskriver at der er observeret fotomutagene effekter af pyren over for *Salmonella typhimurium*.

For pyren er der i US EPAs Integrated Risk Information System (IRIS) en kronisk Reference Dose (Rfd) på 0,03 mg/kg lgv per dag. Værdien er bestemt på baggrund af det nævnte mussestudie i afsnit 4.3, hvor NOAEL-værdien på 75 mg/kg lgv per dag er anvendt sammen med en usikkerhedsfaktor på 3000. Denne reflekterer hhv. en faktor 10 for intraspecies variabilitet, interspecies variabilitet og for brug af et subkronisk studie til udledning af en kronisk RfD. Dertil blev en usikkerhedsfaktor på 3 også anvendt for at tage højde for mangel af ekstra toksicitetsstudie på anden art samt mangel på udviklings-/reproduktionsstudier.

I Tyskland er ovenstående RfD anvendt til fastsættelsen af et biotakriterie for human konsum (Nendza, 2010).

5 Andre effekter

Der er ikke fundet andre effekter for pyren.

6 Udledning af vandkvalitetskriterium

Vandkvalitetskriterierne er fastsat i overensstemmelse med EU's Technical Guidance Document for Deriving Environmental Quality Standards, nr. 27 (EU, 2018).

EU's RAR (ECB, 2008) og Verbruggen (2012) nævner en stor del af de samme toksicitetsstudier i deres udledning af vandkvalitetskriterium for pyren. Det er dog kun i Verbruggen (2012) at der angives Klimisch troværdighedsscorer. I udledningen af et dansk vandkvalitetskriterium er det kun studier med en Klimisch troværdighedsscore på 1 eller 2, som anvendes.

Ydermere anvendes studier, hvor effektkoncentrationen er angivet som en større eller mindre end værdi, ikke direkte i udledningen af hverken vandkvalitetskriteriet eller kortidsvandkvalitetskriteriet jf. TGD27 s. 144 (EU, 2018).

6.1 Vandkvalitetskriterium (VKK)

Som beskrevet i afsnit 4.1 foreligger der kronisk effektdata for fem ferskvandsarter repræsenterende tre taksonomiske grupper og for tre saltvandsarter repræsenterende tre taksonomiske grupper. Mængden af kronisk effektdata for saltvandslevende organismer er for lille til en statistisk sammenligning af fersk- og saltvandsdata. De to datasæt puljes, og det samlede datasæt består af otte arter repræsenterende seks taksonomiske grupper. Jf. TGD27 (EU, 2018) anvendes usikkerhedsfaktormetoden til bestemmelse af VKK.

Basissættet er ikke opfyldt for det samlede datasæt, grundet begrænset anvendeligt data for fisk. Den laveste kroniske effektværdi for det samlede datasæt er EC_{10} på $1,2 \mu\text{g/l}$ for ferskvandsgrønalgene *Pseudokirchneriella subcapitata*. Det fremgår dog af det akutte datasæt, at der forekommer en lavere akut effektværdi, for saltvandmuslingen *Mulinia lateralis*, med en LC_{50} på $0,23 \mu\text{g/l}$. Saltvandmuslingen vurderes derfor at være mere følsom end de organismer, der er repræsenteret i de kroniske test. Både EU's RAR (2008) og Verbruggen (2012) fremhæver at dette stemmer overens med, hvad der også observeres for andre PAH'er (anthracen og fluoranthen). Ved bestemmelse af $VKK_{\text{ferskvand}}$ beskrives der i fodnote c til tabel 3 i TGD27 (s. 41 i EU, 2018) at i tilfælde, hvor den mest sensitive art for de akutte testede organismer har en lavere toksicitetsværdi end den laveste kroniske toksicitetsværdi, anvendes en usikkerhedsfaktor på 100. Ligeledes beskrives der i fodnote c til tabel 4 i TGD27 (s. 50 i EU, 2018), som anvendes til bestemmelse af VKK_{saltvand} , at i tilfælde, hvor den akutte mest sensitive art har en lavere toksicitetsværdi end den laveste kroniske toksicitetsværdi, anvendes en usikkerhedsfaktor på 1000. Dertil beskriver fodnoterne til tabel 4 generelt set at forefindes der toksicitetsværdier for ekstra marine grupper, som viser sig ikke at være de mest sensitive arter i datasættet, sænkes usikkerhedsfaktoren med en faktor 10. I datasættet for pyren er der toksicitetsværdier for to ekstra marine grupper (musling og pighuder), som ikke er de mest sensitive arter i det puljede datasæt, hvorved en usikkerhedsfaktor på 100 vurderes rimelig at anvende.

I Tyskland fastsættes VKK for fersk- og saltvand også på baggrund af samme toksicitetsværdi ($0,23 \mu\text{g/l}$) og en usikkerhedsfaktor på 100 (Nendza, 2010).

VKK for fersk- og saltvand bestemmes derfor på baggrund af LC₅₀-værdien på 0,23 µg/l for saltvandsmuslingen *Mulinia lateralis* og en usikkerhedsfaktor på 100:

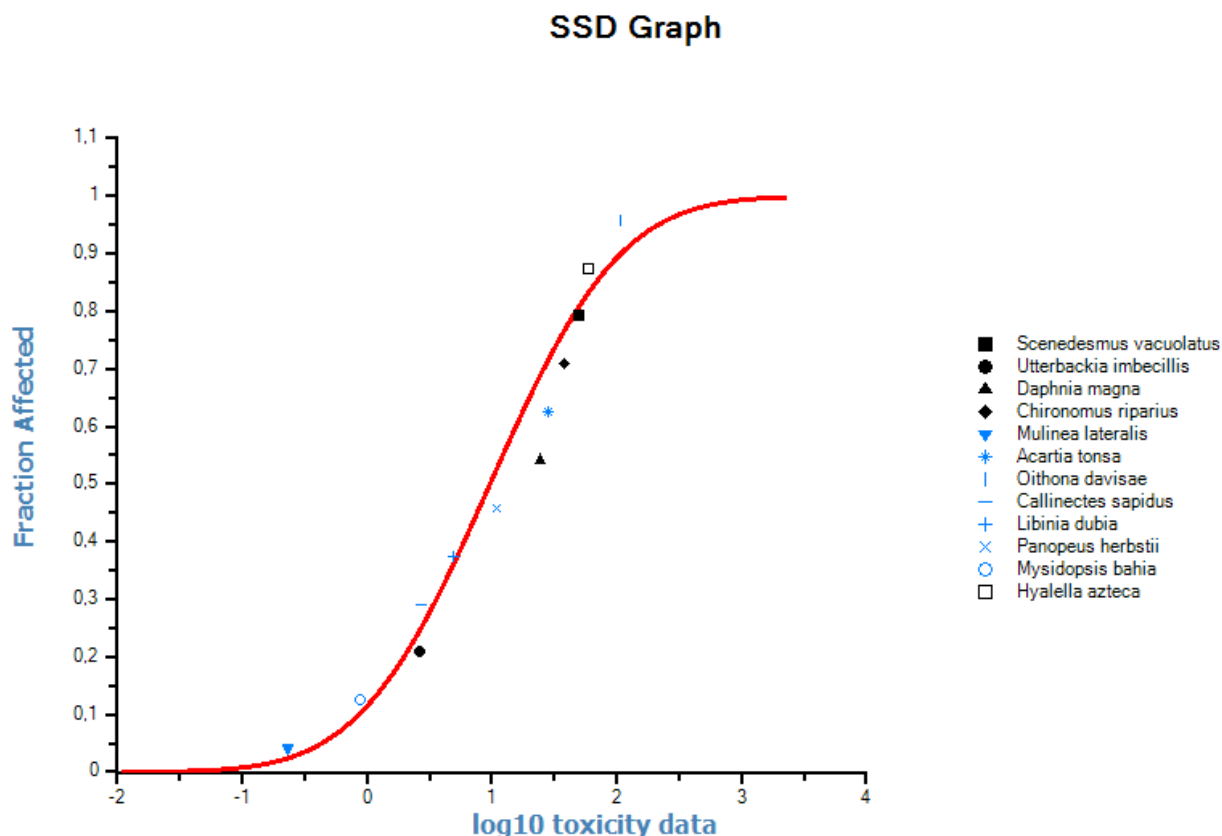
$$\text{VKK}_{\text{ferskvand}} = \text{VKK}_{\text{saltvand}} = 0,23 \mu\text{g/l} / 100 = 0,0023 \mu\text{g/l}$$

6.2 Korttidsvandkvalitetskriterium (KVKK)

Som beskrevet i afsnit 4.1. foreligger der akut effektdata for fem ferskvandsarter repræsenterende fem taksonomiske grupper og for syv saltvandsarter repræsenterende fire taksonomiske grupper. Mængden af akut effektdata er nok til en statistisk sammenligning af fersk- og saltvandsdata. Datasættene for fersk- og saltvand er ikke statistisk signifikant forskellige ved sammenligning af de to datasæts medianer med den non-parametriske Mann-Whitney U-test: $U_1 = 25$, $U_2 = 10$; $P > 0,2$. Derved kan datasættene for fersk- og saltvand puljes. Det samlede datasæt består af 12 arter repræsenterende otte taksonomiske grupper. Jf. TGD27 (EU, 2018) kan der herved udføres en artsfordelingsanalyse, en såkaldt Species Sensitivity Distribution (SSD), såvel som usikkerhedsfaktormetoden til bestemmelse af KVKK. Dette er beskrevet i de næste to afsnit.

6.2.1 KVKK ved anvendelse af SSD

De toksicitetsværdier, der indgår i SSD-analysen er markeret med fed i bilag A. SSD-analysen er udført i programmet ETX v. 2.2 fra 2017 udviklet af RIVM. SSD-analysen ses i figur 6.1 og resultaterne af analysen er beskrevet nedenfor samt indsat med skærmprompt fra programmet i bilag B.



Figur 6.1. Species Sensitivity Distribution af akut toksicitet for fersk- og saltvandslevende organismer. Symbolerne med sort og blå farve repræsenterer hhv. ferskvandsarter og saltvandsarter.

$HC_5 = 0,4 \mu\text{g/l}$, med en nedre 90% konfidensgrænse på $0,06 \mu\text{g/l}$ og en øvre på $1,3 \mu\text{g/l}$. Standardafvigelsen for de \log_{10} transformerede data er 0,82.

Alle tre ”goodness of fit” test (Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnov og Kramer von Mises) i ETX accepterer at data er \log_{normal} fordelt.

Jf. TGD27 (EU, 2018) er udgangspunktet for valg af usikkerhedsfaktor til bestemmelse af $KVKK_{\text{ferskvand}}$ en faktor 10. Usikkerhedsfaktoren kan sænkes, hvis fx spredningen af data er lav ($<0,5$). Det repræsenterede antal af arter og taksonomiske niveauer samt en høj spredning ($SD >0,5$) af data argumenterer for at bibeholde en usikkerhedsfaktor på 10.

Jf. TGD27 (EU, 2018) er udgangspunktet for valg af usikkerhedsfaktor til bestemmelse af $KVKK_{\text{saltvand}}$ en ekstra usikkerhedsfaktor på 10, også selvom der i udledningen er anvendt et puljet datasæt for både fersk- og saltvandslevende organismer. Ved at datasættet repræsenterer en til to typiske marine taksonomiske grupper kan den ekstra usikkerhedsfaktor på 10 sænkes til hhv. 5 eller fjernes helt.

Saltvandsmuslingen *Mulinia lateralis* betragtes som en ekstra marin taksonomisk gruppe. Dertil adskiller saltvandskrebsdyrene, som tilhører copepoda, decapoda og mysida, sig fra ferskvandskrebsdyrene i form af deres leve- og fødestrategi, således at de også betragtes som en ekstra marin taksonomisk gruppe. Derfor anvendes der ikke en ekstra usikkerhedsfaktor. Det resulterer i følgende $KVKK$ for både fersk- og saltvand:

$$KVKK_{\text{ferskvand}}, KVKK_{\text{saltvand}} = 0,4 \mu\text{g/l} / 10 = 0,04 \mu\text{g/l}$$

6.2.2 $KVKK$ ved anvendelse af usikkerhedsfaktormetoden

For det samlede datasæt over effektværdier for fersk- og saltvandslevende organismer er basissættet ikke opfyldt, grundet studiet for fiskearten *Pimephales promelas*, som angiver en mindre end toksicitetsværdi. Da studiet er vurderet med en troværdighedsscore på 2, kan det jf. TGD27 (EU, 2018) anvendes som supplerende data.

Verbruggen (2012) konkluderer at basissættet ikke er opfyldt, grundet studiet med *Pimephales promelas* er begrænset. Dog argumenteres der for at effektkoncentrationen $LC_{50} < 25,6 \mu\text{g/l}$ er rigeligt over LC_{50} -værdierne for muslinger og krebsdyr, som også antages at være de mere sensitive organismer og derved udledes $KVKK$ for fersk- og saltvand på baggrund af den laveste LC_{50} -værdi på $0,23 \mu\text{g/l}$ for saltvandsmuslingen *Mulinia lateralis* og en usikkerhedsfaktor på 10 resulterende i $KVKK$ på $0,023 \mu\text{g/l}$. Ligeledes har den tyske myndighed fastsat $KVKK$ til samme værdi.

Da toksicitetsværdien for fisk indikerer at fisk ikke er den mest sensitive art ved eksponering til pyren, udledes $KVKK$ på lige fod med et opfyldt basissæt.

Til bestemmelse af usikkerhedsfaktoren for hhv. fersk- og saltvand anvendes tabel 5 og 6 i TGD27 (EU, 2018). I forhold til den tilgængelige data og de ekstra repræsenterede marine taksonomiske grupper, som beskrevet i afsnit 6.2.1, er udgangspunktet en usikkerhedsfaktor på 10 for både fersk- og saltvand, hvis standardafvigelsen af det \log_{10} transformeret akutte data er $< 0,5$. I dette tilfælde er $SD > 0,5$ ($SD = 0,8$) og derved anvendes en usikkerhedsfaktor på 100 for både fersk- og saltvand:

$$KVKK_{\text{ferskvand}}, KVKK_{\text{saltvand}} = 0,23 \mu\text{g/l} / 100 = 0,0023 \mu\text{g/l}$$

6.2.3 Konklusion på KVKK

Det noteres, at KVKK bestemt ved SSD-metoden er ca. en faktor 17 højere end KVKK bestemt ved usikkerhedsfaktormetoden.

Som nævnt er den mest følsomme organisme saltvandsmuslingen *Mulina lateral* med en LC₅₀-værdi på 0,23 µg/l. Den næstmest følsomme art i akuttetene er saltvandskrebsdyret *Mysidopsis bahia* med en LC₅₀-værdi på 0,89 µg/l, hvilket er en faktor 4 højere end saltvandsmuslingen. Var KVKK baseret på denne art ville det resultere i 0,0089 µg/l (0,89 µg/l / 100 = 0,0089 µg/l), hvilket kun er en faktor 4 lavere end bestemt ved SSD-metoden (KVKK = 0,04 µg/l). Dette indikerer at LC₅₀-værdien for saltvandsmuslingen *M. lateral* ikke har en så stor vægtning i udledningen af KVKK. I figur 6.1 ses det at LC₅₀-værdien for *M. lateral* ligger lige under HC₅-værdien og tilføjelsen af en usikkerhedsfaktor bidrager til at arten forventes beskyttet. På baggrund af dette vil det være en konservativ tilgang at gå med usikkerhedsfaktormetoden til bestemmelse af KVKK. Til sammenligning har den hollandske og tyske myndighed bestemt KVKK for fersk- og saltvand til 0,023 µg/l på baggrund af LC₅₀-værdien på 0,23 µg/l og en usikkerhedsfaktor på 10 (Verbruggen, 2012; Nendza, 2010). Der er ikke bestemt et KVKK ud fra en SSD-analyse.

På baggrund af ovenstående vurderes det at SSD-analysen giver det bedste estimat på KVKK for fersk- og saltvand:

$$\text{KVKK}_{\text{ferskvand}}, \text{KVKK}_{\text{saltvand}} = 0,4 \mu\text{g/l} / 10 = 0,04 \mu\text{g/l}$$

6.3 Kvalitetskriterium for sediment (SKK)

SKK skal jf. TGD (EU, 2018) kun beregnes for stoffer med en log K_{ow} ≥ 3. Pyren har en log K_{ow} omkring 5 (tabel 2.1) og det er derfor relevant at beregne SKK.

Jf. afsnit 4.2 foreligger der valide data (Klimisch score 2) for kroniske effekter af pyren på to arter af sedimentlevende organismer hhv. en ferskvands- og en saltvandsart, der repræsenterer de to taksonomiske grupper; ledorme og krebsdyr. Den laveste effektværdi er for saltvandskrebsdyret, *Rhepoxynius abronis*, med en LC₁₀ = 42 mg/kg tørvægt (5% OC). Det vurderes derfor, jf. TGD (EU, 2018), at SKK_{ferskvand} kan fastsættes ved brug af en usikkerhedsfaktor på 50 og at SKK_{saltvand} kan fastsættes ved brug af en usikkerhedsfaktor på 100:

$$\text{SKK}_{\text{ferskvand, tørvægt}} = 42 \text{ mg/kg (5\% OC)} / 50 = 0,84 \text{ mg/kg tørvægt (5\% OC)}$$
$$0,84 \text{ mg/kg tørvægt} / 0,05 = 16,8 \text{ mg/kg tørvægt} \times f_{\text{oc}}$$

$$\text{SKK}_{\text{saltvand, tørvægt}} = 42 \text{ mg/kg (5\% OC)} / 100 = 0,42 \text{ mg/kg tørvægt (5\% OC)}$$
$$0,42 \text{ mg/kg tørvægt} / 0,05 = 8,4 \text{ mg/kg tørvægt} \times f_{\text{oc}}$$

Da der kun er få data på sedimentlevende organismer kan udledningen af SKK sammenholdes med et alternativt SKK udledt ved brug af EqP-metoden og toksicitetsdata for vandlevende organismer (jf. TGD27, afsnit 5.2):

Der benyttes en Log K_{OC} = 4,77 jf. tabel 2.1, svarende til K_{OC} = 58.884.

For et sediment med 5% OC bliver K_{psed} da 0,05 x 58.884 = 2.944, og K_{sed-water} kan beregnes som:

$$K_{\text{sed-water}} = F_{\text{air-sed}} \times K_{\text{air-water}} + F_{\text{water-sed}} + F_{\text{solid-sed}} \times (K_{\text{p-sed}}/1000) \times \text{RHO}_{\text{solid}}$$

$$= 0 \times 0 + 0,8 + 0,2 \times (2.944 / 1000) \times 2500 = 1473$$

Den generelle formel for udledning af SKK i tørvægt på basis af dette er:

$$\text{SKK}_{\text{tørvægt}} = (K_{\text{sed-water}} / \text{RHO}_{\text{sed}}) \times \text{VKK} \times 1000 \times 2,6$$

hvilket giver

$$\text{SKK}_{\text{ferskvand}} = \text{SKK}_{\text{saltvand}} = (1473/1300) \times 0,0023 \mu\text{g/l} \times 1000 \times 2,6 = 6,8 \mu\text{g/kg tørvægt (5\% OC)}$$

$$= 136 \mu\text{g/kg tørvægt} \times f_{\text{oc}}$$

Da Log K_{ow} for pyren imidlertid er større end 5 (5,17) skal der (jf. TGD27, side 104 øverst) benyttes en ekstra usikkerhedsfaktor på 10, for at dække den ekstra usikkerhed, der er ved optagelse gennem føden. SKK fås da til:

$$\text{SKK} = 6,8 \mu\text{g/kg tørvægt} / 10 = 0,68 \mu\text{g/kg tørvægt (5\% OC)}$$

$$= 13,6 \mu\text{g/kg tørvægt} \times f_{\text{oc}}$$

Denne værdi er således adskilligt lavere end SKK beregnet direkte ud fra økotoksicitetsdata på sedimentlevende arter.

Det kan nævnes, at hvis Log K_{ow} for pyren havde været en smule lavere (dvs. lige under 5 i stedet for 5,17) så havde der ikke skullet benyttes en ekstra usikkerhedsfaktor og SKK var da blevet en faktor 10 højere, men stadig meget lavere end den direkte udledte SKK.

Da der foreligger økotoksicitetsdata for sedimentlevende arter, anvendes SKK-værdierne udledt heraf. Verbruggen (2012) har anvendt samme tilgang og sedimentkriterierne havner på samme niveau, når der normaliseres til samme indhold af organisk karbon.

$$\text{SKK}_{\text{ferskvand, tørvægt}} = 42 \text{ mg/kg (5\% OC)} / 50 = \mathbf{0,84 \text{ mg/kg tørvægt (5\% OC)}}$$

$$0,84 \text{ mg/kg tørvægt} / 0,05 = \mathbf{16,8 \text{ mg/kg tørvægt} \times f_{\text{oc}}}$$

$$\text{SKK}_{\text{saltvand, tørvægt}} = 42 \text{ mg/kg (5\% OC)} / 100 = \mathbf{0,42 \text{ mg/kg tørvægt (5\% OC)}}$$

$$0,42 \text{ mg/kg tørvægt} / 0,05 = \mathbf{8,4 \text{ mg/kg tørvægt} \times f_{\text{oc}}}$$

6.4 Kvalitetskriterium for biota (BKK)

Pyren har en log K_{ow} på > 3 (5,17-5,43 jf. afsnit 2) og BCF-værdier for både fisk og musling > 100 (jf. afsnit 3.2), og der er dermed, jf. TGD27 (EU, 2018), belæg for udledning af et biotakvalitetskriterium (BKK) for stoffet.

Der er kun identificeret ét toksicitetsstudie på mus, der angiver en NOAEL på 75 mg/kg lgv per dag, som beskrevet i afsnit 4.3. Jf. TGD27 (EU, 2018) anvendes metode A (s. 85-86) til at beregne DEE⁷. Der gås med en antaget legemsvægt for mus på ca. 25g, da originalstudiet ikke var muligt at tilgå. Følgende ligning anvendes for pattedyr:

⁷ Daily Energy Expenditure, som referer til den daglige føde organismen skal indtage for at møde dens energikrav.

$$\begin{aligned}\text{Log DEE}[\text{kJ/d}] &= 0,8136 + 0,7149 \times \log \text{lgv} [\text{g}] \\ &= 0,8136 + 0,7149 \times \log 25\text{g} = 1,81 \text{ kJ/d}\end{aligned}$$

$$\text{DEE} [\text{kJ/d}] = 10^{1,81} = 64,6 \text{ kJ/d}$$

Dernæst energinormaliseres NOAEL-værdien på 75 mg/kg lgv per dag. Til det anvendes ovenstående DEE-værdi og legemsvægten angivet i kg (0,025 kg) jf. TGD27 (s. 86, øverst, EU, 2018).

$$\begin{aligned}\text{Konc}_{\text{energinormaliseret}} [\text{mg/kJ}] &= \text{dosis} \times (\text{lgv} / \text{DEE}) \\ &= 75 \text{ mg/kg lgv/dag} \times (0,025 \text{ kg} / 64,6 \text{ kJ/d}) = 0,03 \text{ mg/kJ}\end{aligned}$$

Da pyren ikke forventes at biomagnificere i fødekæden, er det kritiske fødeemne musling og dermed skal ovenstående koncentration udtrykkes som indhold i musling. Til denne energinormalisering anvendes jf. tabel 7 i TGD27 (EU, 2018) et energiindholdet på 19000 kJ/kg og et vandindhold på 92% for muslinger i nedenstående formel:

$$\begin{aligned}\text{Konc}_{\text{musling}} [\text{mg/kg vådvægt}] &= \text{Konc}_{\text{energinormaliseret}} [\text{mg/kJ}] \times \text{energiindhold}_{\text{musling}} \times (1 - \text{vandindhold}_{\text{musling}}) \\ &= 0,03 \text{ mg/kJ} \times 19000 \text{ kJ/kg} \times (1 - 0,92) = 45,6 \text{ mg/kg vådvægt}\end{aligned}$$

Da det udslagsgivne studie er subkronisk anvendes en usikkerhedsfaktor på 3 jf. tabel 9 i TGD27 (EU, 2018) og en usikkerhedsfaktor på 10 jf. tabel 10 i TGD27 (EU, 2018) for at ekstrapolere fra laboratoriet til forskellige beskyttelsesniveauer.

$$\mathbf{BKK}_{\text{musling}} = 45,6 \text{ mg/kg vådvægt} / 30 = \mathbf{1,52 \text{ mg/kg musling vådvægt}}$$

Da stoffet ikke forventes af biomagnificere (afsnit 3.2) fastsættes der ikke en separat BKK-værdi for saltvand. Overstående udledte værdi anvendes derved både for ferskvand og saltvand.

6.5 Kvalitetskriterium for humant konsum af vandlevende organismer (HKK)

Kriterier for, hvorvidt der skal beregnes et kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer (HKK), fremgår af TGD27 (EU, 2018), afsnit 2.4.3.2. I dette afsnit fremgår det at dette 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 langsigtet effekter, som kan have en indflydelse på populationer.

Pyren har ikke nogen harmoniseret klassificering og der foreligger ikke andet litteratur som vurderes at foranledige en udledning af et kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer.

Den tyske nationale EQS rapport (Nendza, 2010), noterer også at pyrens klassificering ikke indikerer påvirkning af menneskets sundhed. Der er dog stadig udledt et kriterie for human konsum ud fra RfD-værdien på 0,03 mg/kg lgv per dag i US EPA's IRIS database, som er omtalt i afsnit 4.4. Den tyske myndighed har ved anvendelsen af RfD-værdien på 0,03 mg/kg lgv per dag, en 10% standard allokeringfaktor, og en default værdi for dagligt fiskeindtag på 0,115 kg per dag for en voksen person med en gennemsnitsvægt på 70 kg, beregnet HKK til:

$$\text{HKK} = (0,1 \times 0,03 \text{ mg/kg lgv per dag} \times 70 \text{ kg}) / 0,115 \text{ kg per dag} = 1,8 \text{ mg/kg pyren vådvægt}$$

Ved opdateringen af TGD27 i 2018 (EU, 2018) blev formlen opdateret med en standard allokeringsfaktor på 20%, hvilket resulterer i $\text{HKK} = 3,6 \text{ mg/kg pyren vådvægt}$.

6.6 Vandkvalitetskriterium baseret på BKK og HKK

Jf. EU's TGD27 (2018) bør biotakvalitetskriterierne, BKK og HKK, konverteres til vandkoncentrationer for at se om vandkvalitetskriterierne baseret på direkte effekter er tilstrækkelige konservative til at sikre beskyttelse mod sekundær forgiftning gennem fødekæden.

For pyren kan en konvertering af biotakriteriet for sekundær forgiftning udledes ved anvendelse af BCF for det kritiske fødeemne, i dette tilfælde musling. BCF herfor er for bløddyr angivet til 4.430-44.550 l/kg i tabel 3.1. Nedenfor bestemmes spændet for både ferskvand og saltvand.

$$\text{BKK}_{\text{vand}} = 1,52 \text{ mg/kg musling vådvægt} / 44.550 \text{ og } 4.430 \text{ l/kg} = 0,00003\text{-}0,0003 \text{ mg/l} = 0,03\text{-}0,3 \text{ } \mu\text{g/l}$$

For pyren er kriteriet for udledning af et biotakvalitetskriterie for human konsum ikke opfyldt (afsnit 6.5), hvortil der ikke kan beregnes en konvertering til en tilsvarende vandkoncentration. Dog er der i den tyske nationale EQS rapport (Nendza, 2010) fastsat et HKK, som ved en tilbageregning til en vandkoncentration, ved anvendelse af BCF for musling på 4.430-44.550 l/kg, resulterer i følgende HKK_{vand} :

$$\text{HKK}_{\text{vand}} = 3,6 \text{ mg/kg pyren} / 44.550 \text{ og } 4.430 \text{ l/kg} = 0,000081\text{-}0,00081 \text{ mg/l} = 0,081\text{-}0,81 \text{ } \mu\text{g/l}$$

Vandkvalitetskriteriet for ferskvand og saltvand er beregnet til $0,0023 \text{ } \mu\text{g/l}$. Ifølge ovenstående er BKK_{vand} og HKK_{vand} højere end vandkvalitetskriterierne, hvilket gør at vandkvalitetskriterierne sikrer beskyttelse af sekundær forgiftning og human konsum.

7 Konklusion

Sammenfattende er følgende miljøkvalitetskriterier beregnet for pyren:

VKK _{ferskvand}	= 0,0023 µg/l
VKK _{saltvand}	= 0,0023 µg/l
KVKK _{ferskvand}	= 0,04 µg/l
KVKK _{saltvand}	= 0,04 µg/l
SKK _{ferskvand}	= 0,84 mg/kg tørvægt (5% OC); 16,8 mg/kg tørvægt x f _{oc}
SKK _{saltvand}	= 0,42 mg/kg tørvægt (5% OC); 8,4 mg/kg tørvægt x f _{oc}
BKK _{sek.forgiftn.}	= 1,52 mg/kg musling vådvægt
HKK	= Ikke relevant

8 Referencer

Abernethy, S., Bobra, A.M., Shiu, W.Y., Wells, P.G. & Mackay, D. (1986): Acute lethal toxicity of hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons to two planktonic crustaceans: The key role of organism-water partitioning. *Aquat. Toxicol.*, 8: 163-174.

Altenburger, R., Walter, H. & Grote, M. (2004): What contributes to the combined effect of a complex mixture? *Environ. Sci. Technol.*, 38(23): 6353-6362.

Barata, C., Calbet, A., Saiz, E., Ortiz, L. & Bayona, J.M. (2005): Predicting single and mixture toxicity of petrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons to the copepod *Oithona davisae*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24(11): 2992-2999.

Bastian, M.V. & Toetz, D.W. (1982): Effect of eight polynuclear hydrocarbons on growth of *Anabaena flos-aquae*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 29(5): 531-538.

Bellas, J., Saco-Álvarez, L., Nieto, Ó, & Beiras, R. (2008): Ecotoxicological evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons using marine invertebrate embryo-larval bioassays. *Mar. Pollut. Bull.*, 57(6-12): 493-502.

Bellas, J. & Thor, P. (2007): Effects of selected PAHs on reproduction and survival of the calanoid copepod *Acartia tonsa*. *Ecotoxicology*, 16(6): 465-474.

Bisson, M., Dujardin, R., Flammarion, P., Garric, J., Babut, M., Lamy, M.H., Porcher, J.M., Thybaud, É., Vindimian, É. (2000): Complément au SEQ-Eau: méthode de détermination des seuils de qualité pour les substances génotoxiques. Verneuil-Halatte, France: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Agence de l'eau Rhin-Meuse.

Bleeker, E.A.J., Wiegman, S., Droge, S.T.J., Kraak, M.H.S. & Van Gestel, C.A.M. (2003): Towards an improvement of the risk assessment of polycyclic (hetero)aromatic hydrocarbons. Amsterdam, The Netherlands: Aquatic Ecology and Ecotoxicology, Faculty of Science, University of Amsterdam and Animal Ecology, Institute of Ecological Science, Faculty of Earth and Life Sciences, Vrije Universiteit Amsterdam. Report 2003-01 (UvA)/Report 2003-04 (VU).

Blinova, I. (2004): Use of freshwater algae and duckweeds for phytotoxicity testing. *Environ. Toxicol.*, 19(4): 425-428.

Bobra, A.M., Shiu, W.Y. & Mackay, D. (1983): Acute toxicity of fresh and weathered crude oils to *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 12: 1137-1149.

Borovsky, D., Linley, J.R. & Kagan, J. (1987): Polycyclic aromatic compounds as phototoxic mosquito larvicides. *J. Am. Mosq. Control. Assoc.*, 3(2): 246-250.

Djomo, J.E., Dauta, A., Ferrier, V., Narbonne, J.F., Monkiedje, A., Njine, T., Garrigues, P. (2004): Toxic effects of some major polyaromatic hydrocarbons found in crude oil aquatic sediments on *Scenedesmus subspicatus*. *Water Res.*, 38(7): 1817-1821.

Donkin, P., Widdows, J., Evans, S.V., Worrall, C.M. & Carr, M. (1989): Quantitative structure-activity relationships for the effects of hydrophobic organic chemicals on rate of feeding by mussels (*Mytilus edulis*). *Aquat. Toxicol.*, 14(3): 277-294.

Donkin, P., Widdows, J., Evans, S.V. & Brinsley, M.D. (1991): QSARs for the sublethal responses of marine mussels (*Mytilus edulis*). *Sci. Total. Environ.*, 109-110: 461-476.

ECB (2008): European Union Risk Assessment Report. Coal-tar pitch, high temperature. Risk Assessment Environment. European Chemicals Bureau. 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 (2018a): Agreement of the member state committee on the identification of pyren as a substance of very high concern. According to Articles 57 and 59 of the Regulation (EC) 1907/2006. Adopted on 12 december 2018 (<https://echa.europa.eu/documents/10162/55f3430f-f472-ad1b-5be9-fd25e589774>)

ECHA (2018b): Member state committee support document for identification of pyren as a substance of very high concern because of its PBT (article 57d) and vPvB (article 57E) properties. Adopted on 12 december 2018 (<https://echa.europa.eu/documents/10162/33f679af-b6dd-c757-54b1-246d9684ed7a>)

El-Alawi, Y.S., Dixon, D.G. & Greenberg, B.M. (2001): Effects of a pre-incubation period on the photoinduced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri*. *Environ. Toxicol.*, 16(3): 277-286.

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

FR-MSCA (2018): Annex XV report. Proposal for identification of a substance of very high concern on the basis of the criteria set out in REACH article 57. Substance Name: Pyrene, EC Number: 204-927-3, CAS Number: 129-00-0. Submitted by: FR-MSCA. Date: August 2018.

- Huang, X.D., Dixon, D.G. & Greenberg, B.M. (1995): Increased polycyclic aromatic hydrocarbon toxicity following their photomodification in natural sunlight: Impacts on the duckweed *Lemna gibba* L. G-3. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 32(2): 194-200.
- Huang, X.D., Krylov, S.N., Ren, L., McConkey, B.J., Dixon, D.G. & Greenberg, B.M. (1997a): Mechanistic quantitative structure-activity relationship model for the photoinduced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons: II. An empirical model for the toxicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons to the duckweed *Lemna gibba* L. G-3. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 2296-2303.
- Huang, X.D., McConkey, B.J., Babu, T.S. & Greenberg, B.M. (1997b): Mechanisms of photoinduced toxicity of photomodified anthracene to plants: Inhibition of photosynthesis in the aquatic higher plant *Lemna gibba* (duckweed). *Environ. Toxicol. Chem.*, 16(11): 1707-1715.
- Hutchinson, T.C., Hellebust, J.A., Tam, D., Mackay, D., Mascarenhas, R.A. & Shiu, W.Y. (1980): The correlation of the toxicity to algae of hydrocarbons and halogenated hydrocarbons with their physico-chemical properties. In: Afghan, B.K., Mackay, D., *Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in the aquatic environment. Environmental Science Research*, 16, 577-586.
- IARC. International Agency for Research on Cancer. (2010): IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, volume 92. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Lyon, France 2010.
- IRIS. Integrated Risk Information System. Online database: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=445 (sidst besøgt d. 06.09.2021)
- Johnson, B.T. & Long, E.R. (1998): Rapid toxicity assessment of sediment from estuarine ecosystems: A new tandem in vitro testing approach. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17(6): 1099-1106.
- Kagan, J. & Kagan, E.D. (1986): The toxicity of benzo[a]pyrene and pyrene in the mosquito *Aedes aegypti*, in the dark and in the presence of ultraviolet light. *Chemosphere* 15(3): 243-251.
- Kagan, J., Kagan, E.D., Kagan, I.A. & Kagan, P.A. (1987): Do polycyclic aromatic hydrocarbons, acting as photosensitizers, participate in the toxic effects of acid rain? In: Zika RG, Cooper WJ, eds. *Photochemistry of environmental aquatic systems. ACS Symposium Series 327*. Washington, DC: American Chemical Society., 191-204.
- Kagan, J., Kagan, E.D., Kagan, I.A., Kagan, P.A. & Quigley, S. (1985): The phototoxicity of non-carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. *Chemosphere*, 14(11-12): 1829-1834.
- Lampi, M.A., Gurska, J., McDonald, K.I.C., Xie, F., Huang, X.D., Dixon, D.G. & Greenberg, B.M. (2006): Effect of irradiance spectra on the photoinduced toxicity of three polycyclic

aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, 25: 1079-1087.

Landrum, P.F., Lotufo, G.R., Gossiaux, D.C., Gedeon, M.L. & Lee, J.H. (2003): Bioaccumulation and critical body residue of PAHs in the amphipod, *Diporeia* spp.: Additional evidence to support toxicity additivity for PAH mixtures. *Chemosphere*, 51(6): 481-489.

Lee, J.H., Landrum, P.F. & Koh, C.H. (2002): Prediction of time-dependent PAH toxicity in *Hyalella azteca* using a damage assessment model. *Environ. Sci. Technol.*, 36(14): 3131-3138.

Lee, J.H., Landrum, P.F., Field, L.J. & Koh, C.H. (2001): Application of a Σ polycyclic aromatic hydrocarbon model and a logistic regression model to sediment toxicity data based on a species-specific, water-only LC50 toxic unit for *Hyalella azteca*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20(9): 2102-2113.

Lyons, B.P., Pascoe, C.K. & McFadzen, I.R.B. (2002): Phototoxicity of pyrene and benzo[a]pyrene to embryo-larval stages of the pacific oyster *Crassostrea gigas*. *Mar. Environ. Res.*, 54(3-5): 627-631.

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

Nendza, M. (2010): Entwicklung von Umweltqualitätsnormen für Schadstoffe des Anhanges VIII WRRL (<http://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/literatur.do?id=6668>)

Nikkilä, A., Penttinen, S. & Kukkonen, J.V.K. (1999): UV-B induced acute toxicity of pyrene to the waterflea *Daphnia magna* in natural freshwaters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 44(3): 271-279.

Okay, O.S. & Karacik, B. (2007): Photoinduced toxicity of selected PAHs to the marine microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *J. Environ. Sci. Health., Part A*, 42(6): 707-714.

Okay, O.S. & Karacik, B. (2008): Bioconcentration and phototoxicity of selected PAHs to marine mussel *Mytilus galloprovincialis*. *J. Environ. Sci. Health., Part A*, 43(11): 1234-1242.

Olmstead, A.W. & LeBlanc, G.A. (2005): Joint action of polycyclic aromatic hydrocarbons: Predictive modeling of sublethal toxicity. *Aquat. Toxicol.*, 75(3): 253-262.

Oris, J.T. & Giesy Jr., J.P. (1987): The photo-induced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to larvae of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Chemosphere*, 16(7): 1395-1404.

Peachey, R.B.J. (2005): The synergism between hydrocarbon pollutants and UV radiation: a potential link between coastal pollution and larval mortality. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 315(1): 103-114.

Peachey, R.L. & Crosby, D.G. (1996): Phototoxicity in tropical reef animals. *Mar. Environ.*

Res., 42(1-4): 359-362.

Pelletier, M.C., Burgess, R.M., Ho, K.T., Kuhn, A., McKinney, R.A. & Ryba, S.A. (1997): Phototoxicity of individual polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum to marine invertebrate larvae and juveniles. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16(10): 2190-2199.

Petersen, G.I. & Kristensen, P. (1998): Bioaccumulation of lipophilic substances in fish early life stages. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17: 1385-1395.

Pillai, M.C., Vines, C.A., Wikramanayake, A.H. & Cherr, G.N. (2003): Polycyclic aromatic hydrocarbons disrupt axial development in sea urchin embryos through a β -catenin dependent pathway. *Toxicology*, 186(1-2): 93-108.

Ren, L., Huang, X.D., McConkey, B.J., Dixon, D.G. & Greenberg, B.M. (1994): Photoinduced toxicity of three polycyclic aromatic hydrocarbons (fluoranthene, pyrene, and naphthalene) to the duckweed *Lemna gibba* L. G-3. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 28(2): 160-171.

Sanz-Lazaro, C., Marin, A. & Borredat, M. (2008): Toxicity studies of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) on European amphipods. *Toxicol. Mech. Methods*, 18(4): 323-327.

The Netherlands (2008): Annex XV Transitional Dossier for substance Coal Tar Pitch, High Temperature, CAS Number: 65996-93-2
(https://echa.europa.eu/documents/10162/13630/trd_netherlands_pitch_en.pdf/a8891f7e-59c8-4d67-97f7-93bb9a9e2676)

Verbruggen, E. (2012): Environmental risk limits for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). For direct aquatic, benthic, and terrestrial toxicity. RIVM Report 607711007/2012. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), The Netherlands, 2012.

Weinstein, J.E. & Polk, K.D. (2001): Phototoxicity of anthracene and pyrene to glochidia of the freshwater mussel *Utterbackia imbecilis*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20(9): 2021-2028.

Wernersson, A.S. (2003): Predicting petroleum phototoxicity. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 54(3): 355-365.

Wernersson, A.S. & Dave, G. (1997): Phototoxicity identification by solid phase extraction and photoinduced toxicity to *Daphnia magna*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 32: 268-273.

Bilag A

Toksicitet over for vandorganismer (EC₅₀, NOEC, EC_x, PNEC osv.)

Ferskvandsorganismer

Akut toksicitet

Værdier markeret med fed indgår i SSD-analyse

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi µg/l	Reference	Troværdighed (1-4) af Verbruggen, 2012 Bemærkninger
Alger						
<i>Chlorophyta (grønalger)</i>						
<i>Chlorella vulgaris</i>	Nej	3 timer	EC ₅₀ , fotosyntese	330	Hutchinson et al., 1980	3 Testopløsningerne er fremstillet af mættede opløsninger i medium, som ikke var malt, men i stedet sammenholdt med vandopløselighedsdata og beregnet fra vandopløseligheden (Verbruggen, 2012)
<i>Chlamydomonas angulosa</i>	Nej	3 timer	EC ₅₀ , fotosyntese	200	Hutchinson et al., 1980	3 Testopløsningerne er fremstillet af mættede opløsninger i medium, som ikke var malt, men i stedet sammenholdt med vandopløselighedsdata og beregnet fra vandopløseligheden (Verbruggen, 2012)
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Nej	7 dage	EC ₅₀ , vækst	18,7	Djomo et al., 2004	3
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	-	72 timer	EC ₅₀ , vækst	500	Blinova, 2004	4
<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Ja	24 timer	EC₅₀, antal celler	49	Altenburger et al., 2004	2
Bløddyr						
<i>Musling</i>						
<i>Utterbackia imbecillis</i>	Nej	24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	>28,2 (alm. lys) ¹	Weinstein & Polk, 2001	2
<i>Utterbackia imbecillis</i>	Nej	24 timer	LC₅₀, dødelighed	2,63 (UV-lys)	Weinstein & Polk, 2001	2

Krebsdyr						
Branchiopoda						
<i>Daphnia magna</i>	Nej	48 timer	LC ₅₀ , dødelighed	91	Abernethy et al., 1986	3 Testopløsningerne er fremstillet af mættede opløsninger i medium, som ikke var malt, men i stedet sammenholdt med vandopløselighedsdata og beregnet fra vandopløseligheden (Verbruggen, 2012)
<i>Daphnia magna</i>	Ja	48 timer	EC₅₀, immobilitet	24,6	Bisson et al., 2000	2
<i>Daphnia magna</i>	-	48 timer	EC ₅₀ , immobilitet	440	Blinova, 2004	4
<i>Daphnia magna</i>	Nej	48 timer	LC ₅₀ , dødelighed	1800	Bobra et al., 1983	3 Testopløsningerne er fremstillet af mættede opløsninger i medium, som ikke var malt, men i stedet sammenholdt med vandopløselighedsdata og beregnet fra vandopløseligheden (Verbruggen, 2012)
<i>Daphnia magna</i>	Nej	2 timer	LC ₅₀ , dødelighed	4	Kagan et al., 1985, 1987	3
<i>Daphnia magna</i>	Nej	48 timer	EC ₅₀ , immobilitet	4,3	Lampi et al., 2006	3
<i>Daphnia magna</i>	Nej	48 timer	EC ₅₀ , immobilitet	4,6	Lampi et al., 2006	3
<i>Daphnia magna</i>	Nej	28 timer	EC ₅₀ , immobilitet	5,7	Wernersson & Dave, 1997	3
<i>Daphnia magna</i>	Nej	48 timer	EC ₅₀ , immobilitet	1,8	Nikkilä et al., 1999	3
<i>Daphnia magna</i>	Nej	27 timer	EC ₅₀ , immobilitet	1,38	Wernersson 2003	3
<i>Thamnocephalus platyurus</i>	-	24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	180	Blinova, 2004	4
Amphipoda						
<i>Hyaella azteca</i>	Nej	10 dage	LC ₅₀ , dødelighed	77,1	Lee et al., 2001	2
<i>Hyaella azteca</i>	Nej	14 dage	LC₅₀, dødelighed	60,1	Lee et al., 2001	2
Insekter						
Diptera						
<i>Aedes aegypti</i>	Nej	<24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	20	Kagan et al., 1985, 1987	3
<i>Aedes aegypti</i>	Nej	<24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	9	Kagan & Kagan, 1986	3
<i>Aedes aegypti</i>	Nej	24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	35	Borovsky et al., 1987	3
<i>Aedes taeniorhynchus</i>	Nej	24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	60	Borovsky et al., 1987	3

Chironomus riparius	Ja	96 timer	LC ₅₀ , dødelighed	38	Bleeker et al., 2003	2
<i>Culex quinquefasciatus</i>	Nej	24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	37	Borovsky et al., 1987	3
Fisk						
<i>Pimephales promelas</i>	Nej	24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	220	Kagan et al., 1985	3
<i>Pimephales promelas</i>	Ja	96 timer	LC ₅₀ , dødelighed	<25,6 ¹	Oris & Giesy, 1987	2
						Kun en koncentration testet
Padder						
<i>Rana pipiens</i>	Nej	24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	140	Kagan et al., 1987	3

¹ Studiet af Weinstein & Polk, 2001 og Oris & Giesy, 1987 angiver større end toksicitetsværdier. Jf. TGD27 s. 144 (EU, 2018) kan værdierne ikke anvendes direkte i udledningen af et vandkriterie.

Ferskvandsorganismer

Kronisk toksicitet

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi µg/l	Reference	Troværdighed (1-4) af Verbruggen, 2012 Bemærkninger
Alger						
Chlorophyta (grønalger)						
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Ja	72 timer	EC ₁₀ , vækst	1,2	Bisson et al., 2000	2
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Nej	7 dage	EC ₁₀ , vækst	2,41	Djomo et al., 2004	3
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Nej	72 timer	EC ₁₀ , vækst rate	8,4	Djomo et al., 2004	3
<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Ja	24 timer	EC ₁₀ , antal celler	21	Altenburger et al., 2004	2
Blågrønalger						
<i>Anabaena flosaquae</i>	Ja	2 uger	NOEC, vækst	≥120	Bastian & Toetz, 1982	3
Krebsdyr						
Branchiopoda						
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Ja	7 dage	EC ₁₀ , reproduktion	2,1	Bisson et al., 2000	2
<i>Daphnia magna</i>	Nej	7 dage	EC ₁₀ , vækst	29	Olmstead & Leblanc, 2005	3
Amphipoda						
<i>Diphoreia sp</i>	Ja	28 dage	LC ₅₀ , dødelighed	79,1	Landrum et al., 2003	2
<i>Hyalella azteca</i>	Ja	10 dage	LC ₁₀ , dødelighed	26	Lee et al., 2002	2

Makrofyter						
<i>Lemna gibba</i>	Ja	8 dage	EC ₅₀ , vækst	2600	Ren et al., 1994	3
<i>Lemna gibba</i>	Ja	8 dage	EC ₁₀ , vækst	270	Ren et al., 1994	3
<i>Lemna gibba</i>	Ja	8 dage	EC ₁₀ , vækst	230	Huang et al., 1995	3
<i>Lemna gibba</i>	Ja	8 dage	EC ₅₀ , vækst	1000	Huang et al., 1995	3
<i>Lemna gibba</i>	Ja	8 dage	EC ₄₆ , vækst	2000	Huang et al., 1997	3
Fisk						
<i>Danio rerio</i>	Ja	48 timer	NOEC, malformationer	<26 ²	Petersen & Kristensen, 1998	2 Kun én koncentration testet og studiet var sat op som et biokoncentrationseksperiment med fiskeæg og larver

² Studiet af Petersen & Kristensen, 1998 angiver en mindre end toksicitetsværdi. Jf. TGD27 s. 144 (EU, 2018) kan værdien ikke anvendes direkte i udledningen af et vandkriterie.

Saltvandsorganismer

Akut toksicitet

Værdier markeret med fed indgår i SSD-analyse

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi µg/l	Reference	Troværdighed (1-4) af Verbruggen, 2012 Bemærkninger
Alge						
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Nej	96 timer	EC ₅₀ , vækst	40	Okay and Karacik, 2007	3
Bakterier						
<i>Vibrio fischeri</i>	Nej	15 minutter	EC ₁₀ , bioluminescens	1200	El-Alawi et al., 2001	3
<i>Vibrio fischeri</i>	Nej	5 minutter	EC ₅₀ , bioluminescens	>500.000	Johnson & Long, 1998	3
Cnidarier						
<i>Fungia scutaria</i>	Nej	10 timer	EC ₁₀ , immobilitet	26	Peachey & Crosby, 1996	3
Ledorme						

<i>Platynereis dumeralii</i>	Nej	10 timer	EC ₅₀ , immobilitet	22	Peachey & Crosby, 1996	3
<i>Platynereis dumeralii</i>	Nej	10 timer	EC ₁₀ , immobilitet	16	Peachey & Crosby, 1996	3
Bløddyr						
Musling						
<i>Crassostrea gigas</i>	Nej	48 timer	NOEC, unormal skal	25	Lyons et al., 2002	3
<i>Crassostrea gigas</i>	Nej	48 t	EC ₁₀ , unormal skal	0,93	Lyons et al., 2002	3
<i>Crassostrea gigas</i>	Nej	48 t	EC ₅₀ , unormal skal	0,98	Lyons et al., 2002	3
<i>Mulinia lateralis</i>	Ja	48 t	LC ₅₀ , dødelighed	1,68	Pelletier et al., 1997	2
<i>Mulinia lateralis</i>	Ja	48 t	EC₅₀, overlevelse/udvikl.	0,23 (UV-lys)	Pelletier et al., 1997	2
<i>Mytilus edulis</i>	Ja	48 timer	EC ₅₀ , fødefiltrering	>40 ³	Donkin et al., 1989, 1991	2
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Nej	7 dage	EC ₃₃ , filtrering	120	Okay and Karacik, 2008	3
Krebsdyr						
Branchiopoda						
<i>Artemia salina</i>	Nej	24 timer	LC ₅₀ , dødelighed	>99	Abernethy et al., 1986	3
						Testopløsningerne er fremstillet af mættede opløsninger i medium, som ikke var malt, men i stedet sammenholdt med vandopløselighedsdata og beregnet fra vandopløseligheden (Verbruggen, 2012)
<i>Artemia salina</i>	Nej	3 timer	LC ₅₀ , dødelighed	8	Kagan et al., 1985, 1987	3
<i>Artemia salina</i>	Nej	10 timer	EC ₅₀ , immobilitet	3,4	Peachey & Croby, 1996	3
<i>Artemia salina</i>	Nej	10 timer	EC ₁₀ , immobilitet	1,8	Peachey & Croby, 1996	3
Copepoda						
<i>Acartia tonsa</i>	Nej	48 timer	LC ₅₀ , overlevelse	28	Bellas and Thor, 2007	2
<i>Oithona davisae</i>	Ja	48 timer	LC ₅₀ , overlevelse	154	Barata et al., 2005	2
<i>Oithona davisae</i>	Ja	48 timer	EC ₅₀ , immobilitet	107	Barata et al., 2005	2
Amphipoda						
<i>Amphilocus likelike</i>	Nej	10 timer	EC ₅₀ , immobilitet	22	Peachey & Croby, 1996	3
<i>Amphilocus likelike</i>	Nej	10 timer	EC ₁₀ , immobilitet	8,4	Peachey & Croby, 1996	3
<i>Corophium multisetosum</i>	Nej	48 timer	LC ₅₀ , dødelighed	25,29	Sanz-Lazaro et al., 2008	3

<i>Gammarus Aequicauda</i>	Nej	48 timer	LC ₅₀ , dødelighed	73,49	Sanz-Lazaro et al., 2008	3
<i>Gammarus locusta</i>	Nej	48 timer	LC ₅₀ , dødelighed	60,78	Sanz-Lazaro et al., 2008	3
Decapoda						
<i>Callinectes sapidus</i>	Ja	1 time	LC ₅₀ , dødelighed	2,7	Peachey, 2005	2
<i>Libinia dubia</i>	Ja	1 time	LC ₅₀ , dødelighed	4,9	Peachey, 2005	2
<i>Panopeus herbstii</i>	Ja	1 time	LC ₅₀ , dødelighed	11	Peachey, 2005	2
Mysida						
<i>Mysidopsis bahia</i>	Nej	48 timer	LC ₅₀ , dødelighed	24,8 (fluorescerende lys)	Pelletier et al., 1997	2
<i>Mysidopsis bahia</i>	Nej	48 timer	LC ₅₀ , dødelighed	0,89 (UV-lys)	Pelletier et al., 1997	2

³ Studiet af Donkin et al., 1989,1991 angiver en større end toksicitetsværdi. Jf. TGD27 s. 144 (EU, 2018) kan værdien ikke anvendes direkte i udledningen af et vandkriterie.

Saltvandsorganismer

Kronisk toksicitet

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi µg/l	Reference	Troværdighed (1-4) af Verbruggen, 2012 Bemærkninger
Bakterier						
<i>Vibrio fischeri</i>	Nej	18 timer	EC ₁₀ , vækst	75	El-Alawi et al., 2001	3
Sækdyr						
<i>Ciona intestinalis</i>	Ja	20 timer	EC ₁₀ , larve udvikling	>129 ⁴	Bellas et al., 2008	2
Bløddyr						
<i>Musling</i>						
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Ja	48 timer	EC ₁₀ , larve udvikling	8,3	Bellas et al., 2008	2
Krebsdyr						
<i>Copepoda</i>						
<i>Acartia tonsa</i>	-	72 timer	EC ₁₀ , "recruitment"	1,7	Bellas and Thor, 2007	2
Pighuder						

<i>Lytechinus anemesis</i>	Nej	Indtil sent gastrula-niveau	EC ₁₀ , malformation	140	Pillai et al., 2003	3
<i>Paracentrotus lividus</i>	Ja	48 timer	EC ₁₀ , larve udvikling	23	Bellas et al., 2008	2
Fisk <i>Clupea harengus</i>	Ja	96 timer	NOEC, malformationer	<24 ⁴	Petersen & Kristensen, 1998	2 Kun en koncentration testet og studiet var sat op som et biokoncentrations eksperiment med fiskeæg og larver
<i>Gadus morhua</i>	Ja	144 timer	NOEC, malformationer	<47 ⁴	Petersen & Kristensen, 1998	2 Kun en koncentration testet og studiet var sat op som et biokoncentrations eksperiment med fiskeæg og larver

⁴ Studiet af Bellas et al., 2008 og studiet af Petersen & Kristensen, 1998 angiver hhv. en større end og mindre end toksicitetsværdier. Jf. TGD27 s. 144 (EU, 2018) kan værdierne ikke anvendes direkte i udledningen af et vandkriterie.

Bilag B

SSD-analyse til bestemmelse af KVKK

Til SSD-analysen for bestemmelse af KVKK indgår akutte toksicitetsværdier for fersk- og saltvandslevende organismer. De to datasæt er puljet på basis af resultatet af den non-parametriske statistiske test for sammenligning af de to datasæts medianer (Mann-Whitney U test). Resultatet er beskrevet i afsnit 6.2. Toksicitetsværdierne, der indgår i SSD-analysen er markeret med fed i Bilag A.

SSD-analysen er udført i programmet ETX v. 2.2 fra 2017 udviklet af RIVM. Nedenstående skærm print fra ETX-programmet viser resultatet af SSD-analysen, hvor $HC_5 = 0,4 \mu\text{g/l}$ med et nedre 90% konfidensniveau på $0,06 \mu\text{g/l}$ og et øvre på $1,3 \mu\text{g/l}$, samt en standard afvigelse, SD, på 0,82. Alle tre "goodness of fit" test (Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnof og Kramer von Mises) i ETX accepterer at data er \log_{normal} fordelt. Grafen viser artssensitivitetsfordelingen.

Parameters of the normal distribution

Name	Value	Description
mean	9,84E-1	mean of the log toxicity values
s.d.	8,19E-1	sample standard deviation
n	1,20E1	sample size

HC5 results

Name	Value	log10 (Value)	Description
LL HC5	5,539E-2	-1,257E0	lower estimate of the HC5
HC5	3,976E-1	-4,006E-1	median estimate of the HC5
UL HC5	1,300E0	1,141E-1	upper estimate of the HC5
sprHC5	2,348E1	1,371E0	spread of the HC5 estimate

FA At HC5 results

Name	Value	Description
FA lower	0,77	5% confidence limit of the FA at standardised median logHC5
FA median	5,00	50% confidence limit of the FA at standardised median logHC5
FA upper	18,06	95% confidence limit of the FA at standardised median logHC5

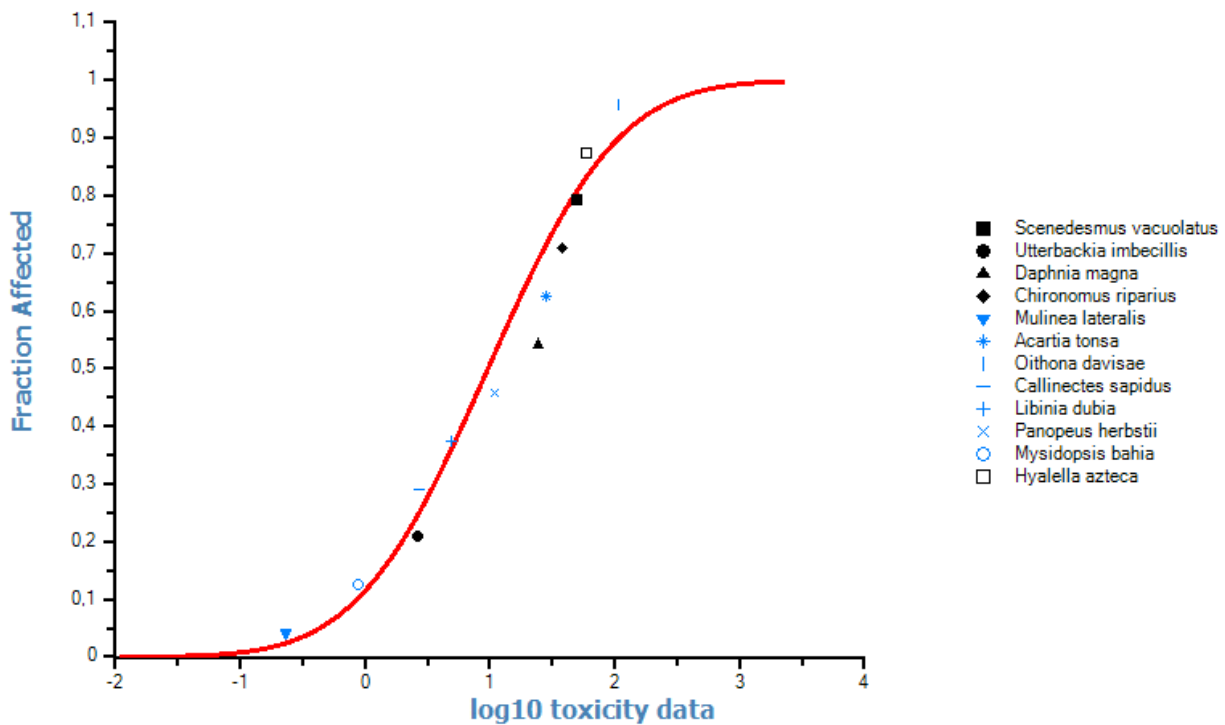
HC50 results

Name	Value	log10 (Value)	Description
LL HC50	3,627E0	5,595E-1	lower estimate of the HC50
HC50	9,640E0	9,841E-1	median estimate of the HC50
UL HC50	2,562E1	1,409E0	upper estimate of the HC50
sprHC50	7,064E0	8,490E-1	spread of the HC50 estimate

FA At HC50 results

Name	Value	Description
FA lower	31,75	5% confidence limit of the FA at standardised median logHC50
FA median	50,00	50% confidence limit of the FA at standardised median logHC50
FA upper	68,25	95% confidence limit of the FA at standardised median logHC50

SSD Graph



Toxicity data

Anderson-Darling test for normality

Sign. level	Critical	Normal?
0,1	0,631	Accepted
0,05	0,752	Accepted
0,025	0,873	Accepted
0,01	1,035	Accepted

AD Statistic: **3,60E-1**
n: **12**

Note: below n=8, this test may not perform well.

Kolmogorov-Smirnov test for normality

Sign. level	Critical	Normal?
0,1	0,819	Accepted
0,05	0,895	Accepted
0,025	0,995	Accepted
0,01	1,035	Accepted

KS Statistic: **7,04E-1**
n: **12**

Note: below n=20, this test may not perform well.

Cramer von Mises test for normality

Sign. level	Critical	Normal?
0,1	0,104	Accepted
0,05	0,126	Accepted
0,025	0,148	Accepted
0,01	0,179	Accepted

CM Statistic: **4,98E-2**
n: **12**

Note: below n=20, this test may not perform well.