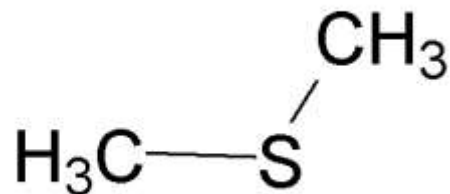


Fastsættelse af kvalitetskriterier for vandmiljøet

Dimethylsulfid 75-18-3



Vandkvalitetskriterium	VKK _{ferskvand}	15 µg/L
Vandkvalitetskriterium	VKK _{saltvand}	15 µg/L
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK	230 µg/L

August 2009

Indhold

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

Forord

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

Miljøstyrelsen (MST) udarbejder på vegne af By- og Landskabsstyrelsen (BLST) kvalitetskriterier for kemikalier i vandsøjlen (vandkvalitetskriterium), i sediment og i dyr og planter (biota).

BLST 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 menneskers sundhed og miljøet.

Metodikken, der anvendes til udarbejdelse af miljøkvalitetskrav er harmoniseret i EU og baserer sig på vandrammedirektivet (EU 2000), EU's vejledning til risikovurdering ("TGD") (EU 2003), EU's vejledning til fastsættelse af kvalitetskriterier i vandmiljøet (EU 2009) og Miljøstyrelsens vejledning til fastsættelse af vandkvalitetskriterier (Miljøstyrelsen 2004).

Den sidste litteratursøgning er foretaget i maj 2009.

English Summary and conclusions

Environmental quality standards (EQS's) for Dimethyl Sulfide (CAS no. 75-18-3) were derived as described in the EU guidance document (EU, 2009) and in the report from the Danish EPA: "Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand" [Principles for establishment of Water Quality Standards for substances in surface waters] (MST, 2004).

Valid acute toxicity data were available from 6 different species (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Skeletonema costatum*, *Daphnia magna*, *Acartia tonsa*, *Onchorhynchus mykiss* and *Cyprinodon variegatus*) covering the three higher taxonomic groups algae, crustacean and fish. Furthermore, a chronic NOEC value of 14,000 µg/L was available for the algae *P. subcapitata*. All toxicity data can be seen in appendix A. It appears that freshwater species are more sensitive than saltwater species but the amount of data is too limited to reach a conclusion. Data from freshwater and saltwater species are therefore pooled.

$PNEC_{\text{freshwater}}$ and $PNEC_{\text{saltwater}}$ were calculated from the NOEC value of 14,000 µg/l and assessment factors of 100 and 1000 for freshwater and saltwater respectively.

$PNEC_{\text{freshwater}} = 140 \text{ µg/L}$, $PNEC_{\text{saltwater}} = 14 \text{ µg/L}$.

Dimethyl Sulfide gives an unpleasant odour and taste in water. The taste threshold was determined to be 30 to 45 µg/L. This value was used for derivation of an EQS_{water} using an assessment factor of 2. This value is also used for $EQS_{\text{saltwater}}$ since $PNEC_{\text{saltwater}}$ is rounded to 15 µg/L.

$EQS_{\text{freshwater}} = EQS_{\text{saltwater}} = 15 \text{ µg/L}$

A Maximum Acceptable Concentration (MAC) was derived on the basis of the lowest EC_{50} value (23,000 µg/L for *P. subcapitata*) and an assessment factor of 100.

$MAC = 230 \text{ µg/L}$

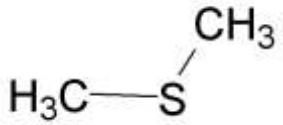
1 Indledning

Identiteten af dimethylsulfid fremgår af tabel 1.1.

Dimethylsulfid anvendes som opløsningsmiddel, ved produktion af andre kemikalier som eksempelvis dimethylsulfoxid (DMSO) samt til raffinering af petrokemikalier. Stoffet er desuden et smagsstof i fødevarer (OECD 2006).

Produktionsvolumen af dimethylsulfid er angivet til mellem 10.000 og 15.000 tons i USA i 2002 (OECD 2006). Den nordiske produktregisterdatabase angiver, at der i 2007 blev produceret 165 tons i Danmark fordelt på 8 forskellige produktgrupper (SPIN 2009).

Tabel 1.1. Identitet

IUPAC navn	Methylsulfanylmethan
Strukturformel	
CAS nr.	75-18-3
EINECS nr.	200-846-2
Kemisk formel	C ₂ H ₆ S
SMILES	CSC

2 Fysisk kemiske egenskaber

De fysisk kemiske egenskaber for dimethylsulfid fremgår af tabel 2.1.

På baggrund af level III fugacitetsmodeller er fordelingen af dimethylsulfid i miljøet beregnet til: 28,2 % i luft, 56,5 % i vand, 15,1 % i jord og 0,11 % i sediment (Epiwin 2009).

Tabel 2.1. Fysisk kemiske egenskaber for dimethylsulfid

Parameter	Værdi	Reference
Molekylvægt, M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	62,13	HSDB 2009
Smeltepunkt, T_m ($^{\circ}\text{C}$)	-98,3	HSDB 2009
Kogepunkt, T_b ($^{\circ}\text{C}$)	37,3	HSDB 2009
Damptryk, P_v (mmHg, 25 $^{\circ}\text{C}$)	502	HSDB 2009
Henry's konstant, H ($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,0016	Epiwin 2009
Vandopløselighed, S_w ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	20 ¹	Epiwin 2009
Dissociationskonstant, pK_a	-	
Octanol/vand fordelingskoefficient, K_{ow}	0,92 ¹	Epiwin 2009
Sediment/vand fordelingskoefficient, $\log K_{oc}$ ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1,3 ¹	Epiwin 2009

¹Estimeret

3 Skæbne i miljøet

3.1 Nedbrydelighed

Dimethylsulfid er let bionedbrydeligt (OECD TG 301 D) med 67 % nedbrudt efter 28 dage. Halveringstiden ved fotolyse og hydrolyse er angivet til henholdsvis 2,8 dage og >1 år (OECD 2006).

3.2 Bioakkumulering

Der er ikke fundet testdata for bioakkumulering af dimethylsulfid. På baggrund af Log K_{ow} på 0,92 kan BCF udregnes til 3,16. Herved har dimethylsulfid et lavt potentiale for bioakkumulering.

3.3 Naturlig forekomst

Dimethylsulfid produceres af mange levende organismer herunder bakterier, alger, planter og dyr (Bentley & Chasteen 2004). Stoffet er en af de primære kilder til udveksling af svovl mellem havet og atmosfæren, da det afgives fra marine organismer. Derfor findes stoffet naturligt i havvand, hvor den naturlige baggrundskoncentration i åbne oceaner er angivet til 0,1 $\mu\text{g/l}$ (HSDB 2009). Det har ikke været muligt at udlede en naturlig baggrundskoncentration for ferskvand, da dette bl.a. afhænger af vandudskiftning, koncentration af organisk materiale og andre faktorer og derved varierer mellem forskellige vandmiljøer.

4 Giftighedsdata

4.1 Giftighed over for vandlevende organismer

Der er kun fundet få effektkoncentrationer over for vandlevende organismer som er sammenstillet i bilag A. Tabel 4.1 giver en oversigt over de giftighedsdata, der er vurderet som troværdige eller som troværdige med restriktioner (Klimisch Code 1 eller 2). Ud fra data i bilag A ser det ud til, at ferskvandsorganismer er mere følsomme end saltvandsorganismer. Datagrundlaget er dog ikke stort nok til at drage en konklusion, og data for ferskvands- og saltvandsorganismer er derfor sammenstillet.

Tabel 4.1. Akut giftighed over for vandlevende organismer

Systematisk gruppe	Antal testede arter (antal studier)	Effekt mål	Giftighedsinterval ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) fra udvalgte studier
Alger	2 (3)	EC ₅₀ , vækstrate	23.000 – 511.000
Krebsdyr	2 (3)	EC ₅₀ , ubevægelighed	29.000 – 183.000
Fisk	2 (2)	LC ₅₀ , dødelighed	118.000 – 371.000

Der er angivet en kronisk NOEC værdi fra et 21 dages reproduktionsstudie med *Daphnia magna* i OECD (Q)SAR Application Toolbox (2009). Disse informationer kommer fra en japansk database, hvor originalstudiet ikke er tilgængeligt for kvalitetssikring. Studiet er derfor tildelt en Klimisch code på 4, og er ikke anvendt til udregning af PNEC.

Der er fundet troværdige og brugbare data for akut giftighed for 6 forskellige arter fordelt på tre højere taksonomiske grupper (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Skeletonema costatum*, *Daphnia magna*, *Acartia tonsa*, *Onchorhynchus mykiss* og *Cyprinodon variegatus*). De laveste effektværdier fra disse studier er en EC₅₀ på 23.000 $\mu\text{g}/\text{L}$ og en NOEC på 14.000 $\mu\text{g}/\text{L}$ for endepunktet vækstrate hos *P. subcapitata* ved 96 timers eksponering. Dette studie er vurderet som troværdigt uden restriktioner (Klimisch code 1) af OECD (2006) og der er derfor ikke behov for yderligere kvalitetssikring af studiet i forbindelse med fastsættelse af vandkvalitetskriterier.

4.2 Giftighed over for sedimentlevende organismer

Der er ikke fundet giftighedsdata for sedimentlevende organismer.

4.3 Giftighed over for pattedyr og fugle

Der er ikke fundet giftighedsdata for pattedyr og fugle.

4.4 Giftighed over for mennesker

OECD (2006) angiver, at der ingen kendte effekter er af dimethylsulfid eksponering i mennesker og konkluderer at stoffer er af lav prioritet for yderligere arbejde på grund af den lave fareprofil for sundhed.

Stoffet er ikke klassificeret i EU (Miljøstyrelsen 2009) og fremgår ikke af EU's liste over hormonforstyrrende stoffer (EU 2006).

5 Andre effekter

Dimethylsulfid har en duftgrænse i luft på 11 ppb (HSDB 2009) og en smagsgrænse på 30 til 45 µg/L (Bentley & Chasteen 2004). Duften angives som værende ubehagelig "hvidløgsagtig" eller som "råddent kål". I lavere koncentrationer er duft og smag formentlig behagelig da stoffet anvendes som smagsstof og udvikles ved gæring i øl og ved produktion af visse typer af ost (HSDB 2009).

6 Udledning af vandkvalitetskriterium

6.1 Vandkvalitetskriterium (VKK)

Som grundlag for vandkvalitetskriteriet beregnes først en PNEC-værdi som beskrevet i "Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand" (MST, 2004). Der foreligger akutte data for de tre trofiske niveauer fisk, krebsdyr og alger og en kronisk NOEC for alger (14.000 µg/L). Alger er den mest følsomme af de tre højere taksonomiske grupper og basissættet er komplet for både ferskvands- og marine organismer (hvor det lader til, at ferskvandsorganismerne er mere følsomme end de marine organismer). Der anvendes derfor en usikkerhedsfaktor på 100 for ferskvand og 1000 for saltvand.

Herved bliver $PNEC_{\text{ferskvand}} = 140 \mu\text{g/L}$ og $PNEC_{\text{saltvand}} = 14 \mu\text{g/L}$

Ifølge § 15, stk. 4 i bekendtgørelsen om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet (bekendtgørelse nr. 1016 af 15/08/2007), må udledningen af forurenende stoffer ikke give anledning til smagsforringende påvirkning af fisk og skaldyr. Når der ses effekter på adfærden, f.eks. undvigeadfærd, eller hvis stoffet kan smages eller lugtes, bør VKK være en vis faktor lavere end smags-/lugtgrænsen (MST, 2004). Hvis stoffet kan lugtes eller smages i biota (f.eks. i fisk eller skaldyr), bruges en usikkerhedsfaktor mellem 2 - 10, dvs. VKK skal mindst være 2 til 10 gange mindre end lugt-/smagsgrænsen, som er den mindste koncentration, hvor der er statistisk sikker forskel fra kontrollen. I vejledningen fra MST (2004) er det desuden anført, at hvis f.eks. NOEC for andre effekter er mere end 10 gange højere end lugt-/smagsgrænsen, vil det være rimeligt at anvende en faktor på 2. Det har ikke været muligt at finde en smagsgrænse for dimethylsulfid i fisk og skaldyr. Derfor bruges smagsgrænsen for på 30-45 µg/L (se afsnit 5).

Ved at anvende en usikkerhedsfaktor på 2 bliver VKK for ferskvand = 15 µg/L.

Da $PNEC_{\text{saltvand}}$ er næsten identisk med $VKK_{\text{ferskvand}}$ sættes kvalitetskriteriet for både ferskvand og saltvand til 15 µg/L.

6.2 Korttidsvandkvalitetskriterium (KVKK)

Der skal desuden udledes et korttidsvandkvalitetskriterium KVKK, hvor den laveste korttids E/LC₅₀-værdi på 23.000 µg/L (*P. subcapitata*) anvendes. Der anvendes en usikkerhedsfaktor på 100 til beregning af KVKK (MST, 2004) hvilket resulterer i et KVKK = 230 µg/L.

6.3 Kvalitetskriterium for sediment (SKK)

Kriterierne for fastsættelse af SKK er ikke opfyldt da $\log K_{oc} < 3$ og der ikke er fundet informationer om, at dimethylsulfid akkumulerer i sediment.

6.4 Kvalitetskriterium for biota (BKK)

Kriterierne for fastsættelse af BKK er ikke opfyldt da $\log K_{ow} < 3$ og der ikke er fundet informationer om, at dimethylsulfid bioakkumuleres.

6.5 Kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer (HKK)

Kriterierne for fastsættelse af HKK er ikke opfyldt da dimethylsulfid ikke er klassificeret som kræftfremkaldende, mutagent eller reprotoksisk med R-sætningerne R40, R45, R46, R48, R60, R61, R62, R63, R64 eller R68 (EU, 2009).

7 Konklusion

Vandkvalitetskriteriet for dimethylsulfid er baseret på afgivelse af duft/smag fra vandet, mens korttidsvandkvalitetskriteriet er baseret på den lavest tilgængelige EC_{50} værdi fra et akut studie.

Herved bliver vandkvalitetskriterierne:

$$\begin{aligned} \mathbf{VKK_{ferskvand} = VKK_{saltvand} = 15 \mu g/L} \\ \mathbf{KVKK = 230 \mu g/L.} \end{aligned}$$

8 Referencer

Bentley, R. & T.G. Chasteen 2004. Environmental VOSCs – formation and degradation of dimethyl sulphide, methanethiol and related materials. *Chemosphere* 55: 291-317.

DHI 2008. Økotoksikologisk karakterisering af dimethylsulfid. Ikke offentliggjort rapport. Ejerskab Cheminova A/S.

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. Technical Guidance Document 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, and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market.

EU 2006. EDS database and categorization.

http://ec.europa.eu/environment/endocrine/index_en.htm

EU 2009. Chemicals and the Water Framework Directive: Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards.

HSDB 2009. Hazardous Substances Databank: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~gTqAeC:1>

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

Miljøstyrelsen 2009. Listen over harmoniseret klassificering. Online database:

<http://www.mst.dk/Kemikalier/Stoflister+og+databaser/Listen+over+farlige+stoffer/Søgning+i+farlige+stoffer.htm>

OECD 2006. SIDS Initial Assessment Report for Dimethyl Sulfide, CAS no. 75-18-3.

OECD (Q)SAR Application Toolbox 2009. Softwareprogram:

http://www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34379_33957015_1_1_1_1,00.html#Download_the_QSARs_Application_Toolbox

SPIN 2009. Substances in preparations in Nordic countries. Online database:

<http://195.215.251.229/DotNetNuke/default.aspx>

Bilag A

Giftighed overfor vandorganismer (EC₅₀, NOEC, EC_x, PNEC osv.)

Ferskvandsorganismer

Akut giftighed

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi µg/l	Reference	Troværdighed (1-4)
Alger						
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Ja	96 t	EC ₅₀ , Vækstrate	23.000	Wildlife International 1999 ¹	1 ¹
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Nej	72 t	E _r C ₅₀ , Vækstrate	>113.700	Elf Autochem 2000 ¹	2 ¹
Krebsdyr						
<i>Daphnia magna</i>	Ja	48 t	EC ₅₀ , Ubevægelighed	81.000	Wildlife International 1999 ¹	1 ¹
<i>Daphnia magna</i>	Ja	48 t	EC ₅₀ , Ubevægelighed	29.000	Elf Autochem 1994 ¹	1 ¹
<i>Daphnia magna</i>	I.A.	24 t	EC ₅₀ , Ubevægelighed	14.300	Environment Canada 1994 ¹	4 ¹
<i>Daphnia pulex</i>	I.A.	48 t	EC ₅₀ , Ubevægelighed	23.000	I.A. ¹	4 ¹
Fisk						
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Ja	96 t	LC ₅₀ , Dødelighed	118.000	Wildlife International 1999 ¹	1 ¹

Ferskvandsorganismer

Kronisk giftighed

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi µg/l	Reference	Troværdighed (1-4)
Alger						
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Ja	96 t	NOEC, Vækstrate	14.000	Wildlife International 1999 ¹	1 ¹
Krebsdyr						
<i>Daphnia magna</i>	I.A.	21 d	NOEC, Reproduktion	8.300	Japanese Ministry of the Env. ²	4 ³

Saltvandsorganismer

Akut giftighed

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi µg/l	Reference	Troværdighed (1-4)
Alger <i>Skeletonema costatum</i>	Ja	72 t	EC ₅₀ , vækstrate	511.000	DHI 2008	2
Krebsdyr <i>Acartia tonsa</i>	Ja	48 t	LC ₅₀ , Dødelighed	183.000	DHI 2008	2
Fisk <i>Cyprinodon variegatus</i>	Ja	96 t	LC ₅₀ , Dødelighed	371.000	DHI 2008	2

Saltvandsorganismer

Kronisk giftighed

	Målt	Varighed	Effekt	Værdi µg/l	Reference	Troværdighed (1-4)
Alger <i>Skeletonema costatum</i>	Ja	72 t	EC ₁₀ , vækstrate	137.000	DHI 2008	2

¹ Citeret fra OECD 2006² Citeret fra OECD (Q)SAR Application Toolbox 2009³ Studie ikke tilgængeligt for vurdering

