Biociders spridning i miljön och deras hälso- och miljörisker

Screening år 2000-2013
En kunskapsöversikt

STAFFAN E. TJUS

RAPPORT 6634 • OKTOBER 2014

Biociders spridning i miljön och deras hälso- och miljörisker - Screening år 2000-2013

En kunskapsöversikt

NATURVÅRDSVERKET

NATURVÅRDSVERKET RAPPORT 6634

Biociders spridning i miljön och deras hälso- och miljörisker - Screening år 2000-2013

En kunskapsöversikt

Beställningar
Ordertel: 08-505 933 40
Orderfax: 08-505 933 99
E-post: natur@cm.se
Postadress: CM Gruppen AB, Box 110 93, 161 11 Bromma
Internet: www.naturvardsverket.se/publikationer

Naturvårdsverket
Tel: 010-698 10 00 Fax: 010-698 10 99
E-post: registrator@naturvardsverket.se
Postadress: Naturvårdsverket, 106 48 Stockholm
Internet: www.naturvardsverket.se

ISBN 978-91-620-6634-5
ISSN 0282-7298

© Naturvårdsverket 2014

Tryck: Arkitektkopia AB, Bromma 2014
Omslag: Bilder från Wikimedia Commons 1. Tryckimpregnerat trä: TS Eriksson 2.Båtmålning: Pieters7 3. HissingCockroach: Ltshears 4. Råttgift: RicHard-59 5. Död råtta (rodent killed by poison): Vitaliy371 6. Svamp (Golden Mold): Jason Hollinger.

NATURVÅRDSVERKET RAPPORT 6634

Biociders spridning i miljön och deras hälso- och miljörisker - Screening år 2000-2013

En kunskapsöversikt

1 Förord

Biocider används i ett stort antal funktioner i samhället, både i konsumentprodukter, som kosmetika och hygienprodukter och vid industriell tillämpning. Bland annat används biociderna som konserveringsmedel, korrosionshämmare, desinfektionsmedel och som bekämpningsmedel.

Biocider är bekämpningsmedel som används för att **förebygga eller motverka att djur, växter eller mikroorganismer, däribland virus, orsakar skada eller olägenhet för människors hälsa eller skada på egendom**. Exempel på biocidprodukter är träskyddsmedel, desinfektionsmedel, konserveringsmedel, insektsmedel, råttbekämpningsmedel och båtbottenfärger.

Användningen av biocider i kemiska produkter regleras av biocidförordningen (528/2012/EU) införd 1 september 2013 som ersättning för det tidigare biociddirektivet. I denna utvidgades lagstiftningen med bl.a. krav på märkning av varan om den är behandlad med biocid/antibakteriellt ämne samt även krav på att produkter med biocidinnehåll ska sökas tillstånd för i stället för enbart biocidsubstansen.

Identifierade biocider:
I miljöövervakningens screeningprogram utförd av Naturvårdsverket kunde år 2014 från framtagna data ur screeningdatabasen visas att under åren 2000-2013 har 56 olika biocider ingått i ett antal screeningprogram. Dessa data har utgjort en grund för denna rapport.

Syftet med rapporten har varit att få en överblick över alla undersökta biocider de sista ca 10 åren för att se hur spridda dessa är i vår miljö. Även att undersöka om uppmätta halter är oroande höga med en möjlig risk för skadliga effektpåverkan på organismer, miljö och människa samt om någon trend kan skönjas. Vid befarade skadehalter av funna biocider ges också rekommendationer/förslag till fortsatta åtgärder.

Rapporen har skrivits av;

Staffan E. Tjus

med stöd av
Britta Hedlund • Jan Christiansson

Rapporten ska ses som en uppdaterad kunskapssammanställning av tillgängliga data.

2 Innehåll

1 FÖRORD 3

2 INNEHÅLL 4

3 SAMMANFATTNING 7

4 SUMMARY 17

5 ORDLISTA OCH FÖRKORTNINGAR 27

6 BIOCIDER 29
6.1 BAKGRUND 29
6.2 Lagstiftning biocidprodukter 30
Ny biocidförordning 31
Kosmetika 32
6.3 Rapportens innehåll och syfte 32
6.4 Presentation 33

7 BESKRIVNINGAR 34
A: Allmänna biocider 34
7.1 Bronopol 34
7.2 2,2-Dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA) 40
7.3 *N*-Didecyldimetylammoniumklorid 44
7.4 Diklofluanid 49
7.5 Diuron 54
7.6 Formaldehyd 60
7.7 Imidakloprid 65
7.8 Irgarol (Cybutryn) 72
7.9 Isoproturon 77
7.10 3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) 81
7.11 Karbendazim 86
7.12 4-Klor-3-metylfenol 92
7.13 Klortalonil 99
7.14 Merkaptobensotiazol 104
7.15 Pentaklorfenol/Pentakloranisol 112
7.16 Propikonazol 123
7.17 Resorcinol 129
7.18 Silver 135
7.19 Simazin 148

7.20 Tebukonazol 152
7.21 2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol 157
7.22 Tolylfluanid 162
7.23 Triklosan 168
7.24 Zinkpyrition 187
Isotiazolinoner/Kathon 197
7.25 4,5-Diklor-2-n-oktyl-4-isotiazolin-3-on 198
7.26 Kathon-CMIT/MIT 203
7.26.1 5-Klor-2-metyl-4-isotiazolin-3-on (Kathon-CMIT) 204
7.26.2 2-Metyl-4-isotiazolin-3-on (Kathon-MIT) 204
Parabener 211
7.27 Metylparaben 213
7.28 Etylparaben 217
7.29 Propylparaben 221
7.30 Butylparaben 225
7.31 Bensylparaben 229
Sammanfattning Parabener 232
Pyretroider 237
7.32 Cypermetrin 239
7.33 Deltametrin 248
7.34 Lambda-cyhalotrin 255
7.35 Permetrin 261
B: Biocider - Rodenticider 269
7.36 Kumatetralyl 270
7.37 Warfarin 275
7.38 Difacinon (Difenadion) 279
7.39 Klorofacinon 283
7.40 Brodifakum 287
7.41 Bromadiolon 292
7.42 Difenakum 297
7.43 Flokumafen 302
Sammanfattning rodenticider 307
C: Organiska tennföreningar 312
Sammanställning Organiska Tennföreningar (OTC) 316
7.44 Monobutyltenn, MBT 316
7.45 Dibutyltenn, DBT 321
7.46 Tributyltenn, TBT 326
7.47 Tetrabutyltenn, TeBT 333

7.48 Monofenyltenn, MPT 337
7.49 Difenyltenn, DPT 342
7.50 Trifenyltenn, TPT 347
7.51 Monooktyltenn, MOT 353
7.52 Dioktyltenn, DOT 358
7.53 Trioktyltenn, TOT 363
7.54 Tricyklohexyltenn 364
Sammanfattning Organiska Tennföreningar 366

3 Sammanfattning

En sammanställning av mätta prover i Naturvårdsverkets screeningverksamhet samt inom miljöövervakning, år 2000-2013, beträffande **Allmänna Biocider, Rodenticider** samt **Organiska Tennföreningar** presenteras här.

En biocid är ett ämne som kan döda levande organismer och betecknas ofta med ett prefix som anger typen av organism medlet dödar. Biocider kan delas upp i pesticider [t.ex. fungicider (svampar), herbicider (växter), rodenticider (gnagare)] samt antimikrobiella mikrobiocider [t.ex. baktericider (bakterier)]

Användningen för biocider är bred i samhället, t.ex. i; industriella tillämpningar, trävaruskydd, desinfektionsmedel, konserveringsmedel, konsumentprodukter, som hygienprodukter och kosmetika och som pesticider.

Bekämpningsmedel definieras i miljöbalken som en kemisk eller biologisk produkt som är avsedd att förebygga eller motverka att; djur, växter eller mikroorganismer förorsakar skada eller olägenhet för människors hälsa eller skada på egendom.
Ett bekämpningsmedel kan antingen vara en **biocidprodukt** (t.ex. träskyddsmedel, myggmedel, råttbekämpningsmedel och båtbottenfärger) eller ett **växtskyddsmedel** som i huvudsak används för att skydda växter och växtprodukter inom jordbruk, skogsbruk och trädgårdsbruk.
Biocider kan i sina avsedda egenskaper att avdöda för oss skadliga organismer samtidigt skada icke avsedda organismer. De kan också ge långtgående och långtida kvarstående miljöskador i de fall där nedbrytningen är långsam eller obefintlig. Biociderna kan också ha en skadlig inverkan på mänsklig hälsa.

I den här kunskapssammanställningen har **56 olika biocidprodukters närvaro** i svensk miljö under **åren 2000-2013** undersökts. En del biocidprodukter används även en som växtskyddsmedel.
Samtidigt med närvaron av biociderna presenteras en grundlig genomgång av de enskilda biocidernas användning och reglering, deras fysikaliska egenskaper, spridning, uppträdande i miljön, ekologiska risker samt eventuella hälsopåverkan. Vid identifierade risker för människa och miljö har förslag till åtgärder lagts fram.

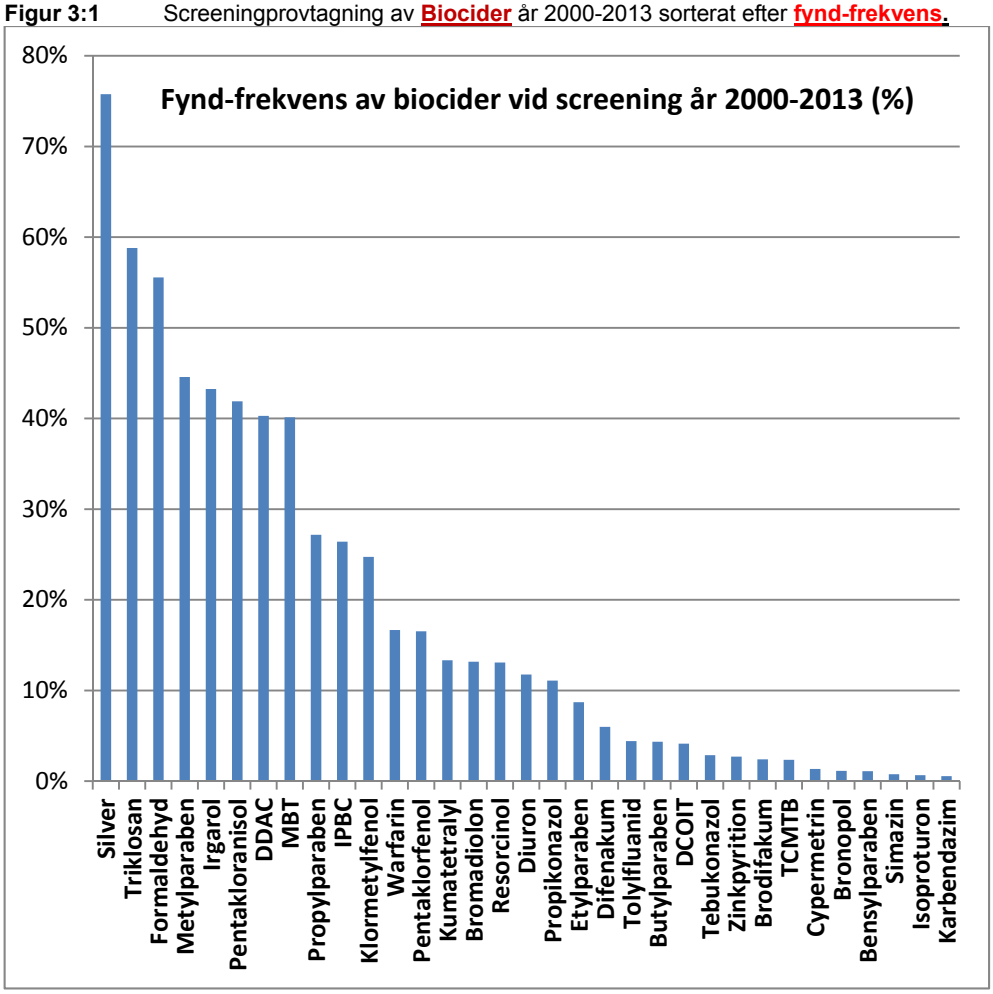
Biocider samt rodenticider

Under åren 2000-2013 undersöktes biocider i svensk natur och miljö av Naturvårdsverket inom olika screeningprogram. Totalt provtogs **45 olika biocider**, inklusive rodenticider, med **9 116 prover varav 1 533 (17 %) detekterades med en biocid närvarande**.

Sett till antal provtagningar utförda i Naturvårdsverkets screeningverksamhet (tabell 3:1) dominerade diuron (995), simazin (914), pentaklorfenol (841), isoproturon (759), triklosan (619), silver (458), cypermetrin (372), Irgarol (370), cyper-

metrin (372), propikonazol (361) samt karbendazim (180). Lägst antal prov togs av warfarin (30) och lambda-cyhalotrin (17).

Figur 3:1 Screeningprovtagning av **Biocider** år 2000-2013 sorterat efter **fynd-frekvens**.



Vid screening-genomgången av biocider **sett till fynd-frekvens** (figur 3:1; tabell 3:2) dominerade silver (76 %), triklosan (59 %), formaldehyd (56 %), metylparaben (45 %), Irgarol (43 %), pentakloranisol (42 %), didecyldimetylammoniumklorid (DDAC) (42 %), merkaptobensotiazol (MBT) (40 %), propylparaben (27 %) samt 3-jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) (26 %). Lägst fynd-frekvens kunde ses hos deltametrin, imidakloprid, Kathon (CMIT), Kathon (MIT), flokumafen, permetrin, diklofluanid, klortalonil, klorofacinon, difacinon, 2,2-dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA) samt lambda-cyhalotrin; alla utan identifierbar närvaro (tabell 3:2).

Triklosan, silver och Irgarol matchar 10-i-topp i båda listorna då de är både provtagna i stort antal samt uppvisar hög fynd-frekvens.

Pyretriner samt imidakloprid används både som biocidprodukter och som växtskyddsmedel. Utanför screeningverksamheten har pyretrinerna och imidakloprid därför även regelbundet undersökts i Naturvårdsverkets nationella och regionala övervakning av bekämpningsmedel i jordbruksmiljöer som visat nedan; cypermetrin (**2 378 prover, fynd 0,4 ‰),** deltametrin (**2 331 prover, fynd 0,4 ‰**), lambda-cyhalotrin (**1 922 prover, 0 fynd**), permetrin (**1 904 prover, fynd 0,5 ‰**) och imidakloprid (**2 464 prover, fynd 10 %).** Ser man till dessa undersökningar är pyretrinerna samt imidakloprid de till antal mest undersökta ämnena i denna sammanställning, Återfynden av pyretrinerna i jordbruksmiljö är dock mycket låg, på promillenivå, medan imidakloprid återfinns vid högre frekvens kring 10 %.

Ett stort antal biocider finns närvarande i flertalet matriser, som mark, luft, deposition, vatten, sediment och slam, ibland även lång tid efter att de utfasats från användning (tabell 3:3a & 3:3b).

18 biocider har detekterats i mer än 10 % av proven och 10 biocider i mer än 25 %, av proven (figur 3:1; tabell 3:2). Detta innebär att en fortsatt screening och övervakning av dessa ämnen oftast är att rekommendera, enligt detaljerade förslag i rapporten.

Diuron, pentaklorfenol samt pentakloranisol är att betrakta som **PBT**-ämnen, d.v.s. både **P**ersistenta, **B**ioackumulerande och **T**oxiska. Detta är en anledning varför dessa ämnen också provtagits i stort antal och bör övervakas extra noga.

Diuron förekommer i över 50 % av inkommande och utgående vatten från avloppsreningsverk samt i sediment (tabell 3:3a & 3:3b).

Pentaklorfenol förekommer i över 50 % av inkommande och utgående vatten från avloppsreningsverk samt i mark. Nedbrytningsprodukten från pentaklorfenol, pentakloranisol, är mycket spridd med över 50 % fynd-frekvens i luft, mark, slam och i biota och är även närvarande i deposition, livsmedel och sediment (tabell 3:3a & 3:3b).

Tabell 3:1 Screeningprovtagning av Biocider år 2000-2013 sorterat efter antal prov.

Biocid	Antal prov	Före komst	Fynd-frekvens
Diuron	995	117	12%
Simazin	914	7	0,8%
Pentaklorfenol	841	139	17%
Isoproturon	759	5	0,7%
Triklosan	619	364	59%
Silver	458	347	76%
Cypermetrin	372	5	1,3%
Irgarol	370	160	43%
Propikonazol	361	40	11%
Karbendazim	180	1	0,6%
Bromadiolon	167	22	13%
Difenakum	167	10	6%
Brodifakum	167	4	2%
Merkaptobensotiazol	162	65	40%
Deltametrin	153	0	0%
Imidakloprid	147	0	0%
Kathon (CMIT)	127	0	0%
Kathon (MIT)	126	0	0%
Zinkpyrition	111	3	3%
Resorcinol	107	14	13%
4,5-Diklor-2-n-oktyl-4-isotiazolin-3-on	97	4	4%
4-Klor-3-metylfenol	93	23	25%
Metylparaben	92	41	45%
Propylparaben	92	25	27%
Etylparaben	92	8	9%
Butylparaben	92	4	4%
Bensylparaben	92	1	1,1%
Kumatetralyl	90	12	13%
Flokumafen	90	0	0%
Bronopol	89	1	1,1%
2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol	85	2	2%
Permetrin	82	0	0%
Pentakloranisol	74	31	42%
Didecyldimetylammoniumklorid	72	29	40%
Tebukonazol	70	2	3%
Tolylfluanid	68	3	4%
Diklofluanid	66	0	0%
Klortalonil	63	0	0%
Klorofacinon	60	0	0%
Difacinon	60	0	0%
3-Jod-2-propynylbutylkarbamat	53	14	26%
2,2-Dibrom-2-cyanoacetamid	49	0	0%
Formaldehyd	45	25	56%
Warfarin	30	5	17%
Lambda-cyhalotrin	17	0	0%

Tabell 3:2 Screeningprovtagning av Biocider år 2000-2013 sorterat efter fynd-frekvens.

Biocid	Antal prov	Före komst	Fynd-frekvens
Silver	458	347	76%
Triklosan	619	364	59%
Formaldehyd	45	25	56%
Metylparaben	92	41	45%
Irgarol	370	160	43%
Pentakloranisol	74	31	42%
Didecyldimetylammoniumklorid	72	29	40%
Merkaptobensotiazol	162	65	40%
Propylparaben	92	25	27%
3-Jod-2-propynylbutylkarbamat	53	14	26%
4-Klor-3-metylfenol	93	23	25%
Warfarin	30	5	17%
Pentaklorfenol	841	139	17%
Kumatetralyl	90	12	13%
Bromadiolon	167	22	13%
Resorcinol	107	14	13%
Diuron	995	117	12%
Propikonazol	361	40	11%
Etylparaben	92	8	9%
Difenakum	167	10	6%
Tolylfluanid	68	3	4%
Butylparaben	92	4	4%
4,5-Diklor-2-n-oktyl-4-isotiazolin-3-on	97	4	4%
Tebukonazol	70	2	3%
Zinkpyrition	111	3	3%
Brodifakum	167	4	2%
2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol	85	2	2%
Cypermetrin	372	5	1,3%
Bronopol	89	1	1,1%
Bensylparaben	92	1	1,1%
Simazin	914	7	0,8%
Isoproturon	759	5	0,7%
Karbendazim	180	1	0,6%
Deltametrin	153	0	0%
Imidakloprid	147	0	0%
Kathon (CMIT)	127	0	0%
Kathon (MIT)	126	0	0%
Flokumafen	90	0	0%
Permetrin	82	0	0%
Diklofluanid	66	0	0%
Klortalonil	63	0	0%
Klorofacinon	60	0	0%
Difacinon	60	0	0%
2,2-Dibrom-2-cyanoacetamid	49	0	0%
Lambda-cyhalotrin	17	0	0%

Tabell 3:3 a Detektion av **Biocider** i screening år 2000-2013. Antal prover, prover med detekterad biocid samt fynd-frekvens, uppdelat i olika matriser.

Ämne		Deposition	Luft	Livsmedel	Sediment	Biota	Human	Mark
Silver	Antal prov				101	24		
	Detektion				82	4		
	Det. %				**81%**	**17%**		
Triklosan	Antal prov	9	28	13	66	50		7
	Detektion	6	9	6	25	20		4
	Det. %	**67%**	**32%**	**46%**	**38%**	**40%**		**57%**
Formaldehyd	Antal prov		14					
	Detektion		3					
	Det. %		**21%**					
Metylparaben	Antal prov	3	6		15	7		
	Detektion	3	3		0	3		
	Det. %	**100%**	**50%**		**0%**	**43%**		
Irgarol	Antal prov				129	21	6	
	Detektion				91	11	0	
	Det. %				**71%**	**52%**	**0%**	
Pentakloranisol	Antal prov	6	13	13	8	8		7
	Detektion	2	9	5	1	4		4
	Det. %	**33%**	**69%**	**38%**	**13%**	**50%**		**57%**
Didecyldimetyl ammoniumklorid	Antal prov			6	13	3	6	
	Detektion			0	3	0	0	
	Det. %			**0%**	**23%**	**0%**	**0%**	
Merkapto-bensotiazol	Antal prov	7	14	4	22	26		6
	Detektion	2	0	0	4	14		0
	Det. %	**29%**	**0%**	**0%**	**18%**	**54%**		**0%**
Propylparaben	Antal prov	3	6		15	7		
	Detektion	2	0		0	2		
	Det. %	**67%**	**0%**		**0%**	**29%**		
3-Jod-2-propynyl-butylkarbamat	Antal prov		7		5			4
	Detektion		3		0			0
	Det. %		**43%**		**0%**			**0%**
4-Klor-3-metylfenol	Antal prov	3	6		16	7		
	Detektion	2	0		0	0		
	Det. %	**67%**	**0%**		**0%**	**0%**		
Warfarin	Antal prov					30		
	Detektion					5		
	Det. %					**17%**		
Pentaklorfenol	Antal prov	6	13	13	47	53		30
	Detektion	3	7	2	13	17		21
	Det. %	**50%**	**54%**	**15%**	**28%**	**32%**		**70%**
Kumatetralyl	Antal prov				5	46		8
	Detektion				0	12		0
	Det. %				**0%**	**26%**		**0%**
Bromadiolon	Antal prov				5	46		8
	Detektion				0	22		0
	Det. %				**0%**	**48%**		**0%**
Resorcinol	Antal prov		12		19	10		
	Detektion		0		0	0		
	Det. %		**0%**		**0%**	**0%**		
Diuron	Antal prov				143	17		6
	Detektion				85	0		1
	Det. %				**59%**	**0%**		**17%**
Propikonazol	Antal prov	3	6		35	24		6
	Detektion	0	3		9	1		2
	Det. %	**0%**	**50%**		**26%**	**4%**		**33%**
Etylparaben	Antal prov	3	6		15	7		
	Detektion	3	0		0	0		
	Det. %	**100%**	**0%**		**0%**	**0%**		
Difenakum	Antal prov				5	46		8
	Detektion				0	10		0
	Det. %				**0%**	**22%**		**0%**
Tolylfluanid	Antal prov				14			6
	Detektion				2			1
	Det. %				**14%**			**17%**
Butylparaben	Antal prov	3	6		15	7		
	Detektion	0	0		0	0		
	Det. %	**0%**	**0%**		**0%**	**0%**		
4,5-Diklor-2-n-oktyl-4-isotiazolin-3-on	Antal prov				97			
	Detektion				4			
	Det. %				**4%**			
Tebukonazol	Antal prov				15			5
	Detektion				1			0
	Det. %				**7%**			**0%**
Zinkpyrition	Antal prov				16		5	
	Detektion				0		0	
	Det. %				**0%**		**0%**	
Brodifakum	Antal prov				5	46		8
	Detektion				0	4		0
	Det. %				**0%**	**9%**		**0%**
2(Tiocyanometyltio) bensotiazol	Antal prov		6		16	7		
	Detektion		0		0	0		
	Det. %		**0%**		**0%**	**0%**		
Cypermetrin	Antal prov				16	17		39
	Detektion				0	0		2
	Det. %				**0%**	**0%**		**5%**
Bronopol	Antal prov		12	6		3	6	
	Detektion		0	0		0	0	
	Det. %		**0%**	**0%**		**0%**	**0%**	
Bensylparaben	Antal prov	3	6		15	7		
	Detektion	0	0		0	0		
	Det. %	**0%**	**0%**		**0%**	**0%**		
Simazin	Antal prov				49	17		6
	Detektion				0	0		0
	Det. %				**0%**	**0%**		**0%**
Isoproturon	Antal prov				33	17		
	Detektion				0	0		
	Det. %				**0%**	**0%**		
Karbendazim	Antal prov				3			
	Detektion				0			
	Det. %				**0%**			

Tabell 3:3 b Detektion av **Biocider** i Naturvårdsverkets screeningverksamhet av år 2000-2013. Antal prover, prover med detekterad halt samt fynd-frekvens uppdelat i olika matriser.

Ämne		Ytvatten Bakgrund	Vatten In ARV	Vatten Ut ARV	Slam	Slam vatten	Lak vatten	Dag vatten	Grund vatten	Rå vatten	Dricks vatten	Neder börd	Vatten påverkat/ industri
Silver	Antal prov	29	47	104	84		7	7	3	3	2		47
	Detektion	5	47	91	84		7	7	3	1	0		16
	Det. %	**17%**	**100%**	**88%**	**100%**		**100%**	**100%**	**100%**	**33%**	**0%**		**34%**
Triklosan	Antal prov	80	24	115	155	7	10		2			3	48
	Detektion	14	23	89	153	7	0		0			1	7
	Det. %	**18%**	**96%**	**77%**	**99%**	**100%**	**0%**		**0%**			**33%**	**15%**
Formaldehyd	Antal prov	2	4	11	4		3	4					3
	Detektion	1	3	7	4		3	1					3
	Det. %	**50%**	**75%**	**64%**	**100%**		**100%**	**25%**					**100%**
Metylparaben	Antal prov	12	2	15	26		6						
	Detektion	2	0	4	25		1						
	Det. %	**17%**	**0%**	**27%**	**96%**		**17%**						
Irgarol	Antal prov	24	15	23	34	1				2	4		111
	Detektion	0	6	13	18	0				0	0		21
	Det. %	**0%**	**40%**	**57%**	**53%**	**0%**				**0%**	**0%**		**19%**
Pentakloranisol	Antal prov				7								12
	Detektion				4								2
	Det. %				**57%**								**17%**
Didecyldimetyl-ammoniumklorid	Antal prov	9		6	22		5		2				
	Detektion	0		3	22		1		0				
	Det. %	**0%**		**50%**	**100%**		**20%**		**0%**				
Merkapto-bensotiazol	Antal prov	24		18	29		8	4					
	Detektion	5		12	21		5	2					
	Det. %	**21%**		**67%**	**72%**		**63%**	**50%**					
Propylparaben	Antal prov	12	2	15	26		6						
	Detektion	3	2	12	4		0						
	Det. %	**25%**	**100%**	**80%**	**15%**		**0%**						
3-Jod-2-propynyl-butylkarbamat	Antal prov	7	7	7	8		2	6					
	Detektion	0	5	5	0		1	0					
	Det. %	**0%**	**71%**	**71%**	**0%**		**50%**	**0%**					
4-Klor-3-metylfenol	Antal prov	12	2	15	26		6						
	Detektion	1	2	1	16		1						
	Det. %	**8%**	**100%**	**7%**	**62%**		**17%**						
Warfarin	Antal prov												
	Detektion												
	Det. %												
Pentaklorfenol	Antal prov	228		22	74								355
	Detektion	18		4	21								33
	Det. %	**8%**		**18%**	**28%**								**9%**
Kumatetralyl	Antal prov	6	5	5	10			5					
	Detektion	0	0	0	0			0					
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**					
Bromadiolon	Antal prov	3	5	5	10			5					80
	Detektion	0	0	0	0			0					0
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**					
Resorcinol	Antal prov	3		16	26		7						14
	Detektion	0		3	11		0						0
	Det. %	**0%**		**19%**	**42%**		**0%**						
Diuron	Antal prov	48	2	8	11			31	9				720
	Detektion	1	1	5	2			6	2				14
	Det. %	**2%**	**50%**	**63%**	**18%**			**19%**	**22%**				**2%**
Propikonazol	Antal prov	36	2	25	38		6	32	9	1			138
	Detektion	0	0	4	3		1	2	1	0			14
	Det. %	**0%**	**0%**	**16%**	**8%**		**17%**	**6%**	**11%**	**0%**			**10%**
Etylparaben	Antal prov	12	2	15	26		6						
	Detektion	1	0	2	1		1						
	Det. %	**8%**	**0%**	**13%**	**4%**		**17%**						
Difenakum	Antal prov	3	5	5	10			5					80
	Detektion	0	0	0	0			0					0
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**					**0%**
Tolylfluanid	Antal prov	1			5								42
	Detektion	0			0								0
	Det. %	**0%**			**0%**								**0%**
Butylparaben	Antal prov	12	2	15	26		6						
	Detektion	1	1	1	1		0						
	Det. %	**8%**	**50%**	**7%**	**4%**		**0%**						
4,5-Diklor-2-n-oktyl-4-isotiazolin-3-on	Antal prov												
	Detektion												
	Det. %												
Tebukonazol	Antal prov	1			8								41
	Detektion	0			0								1
	Det. %	**0%**			**0%**								**2%**
Zinkpyrition	Antal prov	8	17	23	34	1	1			2	4		
	Detektion	0	2	1	0	0	0			0	0		
	Det. %	**0%**	**12%**	**4%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**	**0%**		
Brodifakum	Antal prov	3	5	5	10			5					80
	Detektion	0	0	0	0			0					0
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**					
2(Tiocyanometyltio) bensotiazol	Antal prov	13		13	24		6						
	Detektion	1		0	1		0						
	Det. %	**8%**		**0%**	**4%**		**0%**						
Cypermetrin	Antal prov		2	8	2			31	7				250
	Detektion		0	0	0			0	0				3
	Det. %		**0%**	**0%**	**0%**			**0%**	**0%**				**1%**
Bronopol	Antal prov	3		14	16		3					3	14
	Detektion	0		0	1		1					0	0
	Det. %	**0%**		**0%**	**6%**		**33%**					**0%**	**0%**
Bensylparaben	Antal prov	12	2	15	26		6						
	Detektion	0	0	0	0		1						
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**		**17%**						
Simazin	Antal prov	380			14								448
	Detektion	1			0								6
	Det. %	**0%**			**0%**								**1%**
Isoproturon	Antal prov	47		6	6			1	6				643
	Detektion	0		0	0			0	0				5
	Det. %	**0%**		**0%**	**0%**			**0%**	**0%**				**1%**
Karbendazim	Antal prov	123		10	6			31	7				
	Detektion	1		0	0			0	0				
	Det. %	**1%**		**0%**	**0%**			**0%**	**0%**				

Organiska Tennföreningar (OTC)

Organiska tennföreningars (OTC) utbredning i svensk natur och miljö undersöktes i Naturvårdsverkets screeningverksamhet under åren 2000-2013.
I screeningverksamheten har **11 olika OTC-föreningar undersökts**; 4 butyltenn-föreningar, 3 fenyltenn-föreningar, 3 oktyltenn-föreningar samt tricyklohexyltenn.

De organiska tennföreningarna uppvisar mycket stor närvaro i miljön och är väl spridda i de flesta matriser som mark, biota, livsmedel, sediment, slam och vatten (tabell 3:4). Högst närvaro fanns i avloppsslam, industrislam, dagvattensslam och sediment (tabell 3:5). Höga halter av OTC finns även rapporterat i biota, särskilt från fet fisk och mussla.

Den tidigare omfattande användningen av tributyltenn (TBT) och trifenyltenn (TPT) som antifoulingmedel på fritidsbåtar och fartyg är i stort helt utfasad och har under lång tid varit begränsad i Sverige. Trots detta förekommer särskilt butyltenn-föreningar i höga frekvenser och halter i marin miljö, särskilt kring hamnar och marinor men även vitt spritt även långt ut till havs.

TBT och TPT är att betrakta som **PBT**-ämnen, d.v.s. både **P**ersistenta, **B**ioackumulerande och **T**oxiska. Detta är en anledning varför dessa ämnen också provtagits i störst antal och bör övervakas extra noga. TBT-halterna som förekommer i ytvatten, även från bakgrundsmiljöer, samt i inkommande och utgående avloppsvatten, överstiger alla OSPARS rekommenderade gränsvärden för icke ekologisk påverkan (Oslo-Paris Commission, 2011), oftast kraftigt. TBT-halterna i mussla och sediment överstiger likaså kraftigt OSPARS gränsvärden.

Ett mycket omfattande bruk av butyltenn- och oktyltennföreningar vid tillverkning av plaster orsakar stora diffusa utsläpp i urbana miljöer särskilt i avloppsreningsverk och butyltenn- och oktyltennföreningar kan också läcka till miljön från industrier där de används.

Butyltennföreningar återfanns i alla områden och matriser som undersöktes och DBT och MBT var de mest talrikt förekommande OTC-föreningarna. TBT och DBT dealkyleras till MBT i avloppsreningsverk.

Oktyltennföreningar förekom framförallt i slam och vatten i avloppsreningsverk, i industri- och dagvattensslam men även i sediment. Oktyltenn förekom inte i livsmedel eller i biota utom i ett enstaka musselprov.

Fenyltennföreningar återfanns i både sötvattensmiljö och i marina miljöer, främst i anslutning till sjöfart, och kunde ses i hög frekvens och halt i livsmedel (kött, fisk och musslor) samt i biota (fisk och blötdjur).

Fisk och andra födovaror innehöll butyltenn- och fenyltennföreningar.
Nivån av tennorganiska föreningar överstiger generellt risknivåer för hälsa och miljö.

En fortsatt regelbunden övervakning av butyltenn-, fenyltenn och oktyltennföreningar är högeligen nödvändig med hänsyn till deras generellt höga utbredning i vår miljö parad med deras höga toxicitet.

Tabell 3:4 Detektion av samtliga **Organiska Tennföreningar (OTC)** i Naturvårdsverkets screeningverksamhet år 2000-2013. Antal prover totalt, prover med detekterad halt samt fyndfrekvens för de olika tennorganiska föreningarna, uppdelat i olika matriser samt summerat.

Screening av Organiska Tennföreningar 2000-2013									
OTC	Antal prov	Livsmedel	Vatten	Biota	Mark	Slam	Sediment		Summa
Alla OTC	Tot	141	2806	471	60	811	1248		5537
	Det	65	539	218	7	435	663		1927
	%	46%	19%	46%	12%	54%	53%		35%
MBT	Tot	16	327	68	6	111	151		679
	Det	12	254	47	2	111	141		567
	%	75%	78%	69%	33%	100%	93%		84%
DBT	Tot	16	327	91	6	111	150		701
	Det	12	107	62	2	111	139		433
	%	75%	33%	68%	33%	100%	93%		62%
TBT	Tot	16	615	89	6	102	187		1015
	Det	13	96	65	0	102	149		425
	%	81%	16%	73%	0%	100%	80%		42%
TeBT	Tot	12	165	27	6	47	52		309
	Det	0	0	0	0	3	8		11
	%	0%	0%	0%	0%	6%	15%		4%
MPT	Tot	14	249	47	6	110	145		571
	Det	2	9	7	0	3	53		74
	%	14%	4%	15%	0%	3%	37%		13%
DPT	Tot	16	249	56	6	110	142		579
	Det	13	17	31	0	1	49		111
	%	81%	7%	55%	0%	1%	35%		19%
TPT	Tot	15	248	42	6	110	135		556
	Det	13	6	17	0	2	45		83
	%	87%	2%	40%	0%	2%	33%		15%
MOT	Tot	12	237	42	6	72	135		504
	Det	0	33	1	2	71	61		168
	%	0%	14%	2%	33%	99%	45%		33%
DOT	Tot	12	237	38	6	72	135		500
	Det	0	22	0	1	62	29		114
	%	0%	9%	0%	17%	86%	21%		23%
TOT	Tot			4					4
	Det			0					0
	%			0%					0%
TCHT	Tot	12	171	27	6	47	52		315
	Det	0	0	0	0	0	0		0
	%	0%	0%	0%	0%	0%	0%		0%

Tabell 3:5 Detektion av **Organiska Tennföreningar (OTC)** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet år 2000-2013. Fynd-frekvens av OTC-föreningar samt deras halter i slam, inkommande samt utgående vatten från avloppsreningsverk, industrislam, dagvattensslam och sediment.

Förekomst av tenn-organiska föreningar i avloppsreningsverk, övrigt slam, ytvatten och sediment år 2000-2013

OTC	Avlopps-slam µg/kg TS	Inkommande vatten ng/l	Utgående vatten ng/l	Industri-slam µg/kg TS	Dagvattens-slam µg/kg TS	Ytvatten bakgrund ng/l	Ytvatten påverkat ng/l	Sediment µg/g TS
MBT	27-1 200	3,5-180	1,1-110 (ind. 570/710)	1 100/8 700	21-140	1,0-24	1-50	1,3-2 900
	100%	**100%**	**77%**	**100%**	**100%**	**76%**	**77%**	**93%**
DBT	17-560	8,2-270	1-54 (ind. 130/2700)	1 500/8 700	17-150	1,2-9,2	1,1-13	0,4-3 400
	100%	**100%**	**56%**	**100%**	**100%**	**18%**	**24%**	**93%**
TBT	1-37	2,5-14	0,6-1,4	28/80	22-41	1,0-7	1,0-7	0,001-30
	100%	**41%**	**3%**	**100%**	**100%**	**16%**	**16%**	**80%**
TeBT				8,4	2-3,2			1-8,5
	0%	**0%**	**0%**	**50%**	**33%**	**0%**	**0%**	**15%**
MPT	1-1,6		0,7-5,9				0,01-4 ng Sn/l	0,5-120
	3%	**0%**	**4%**	**0%**	**0%**		**7%**	**37%**
DPT			3,1-7,1	29			0,02-4,7 ng Sn/l	0,5-1 200
	0%	**0%**	**17%**	**50%**	**0%**	**0%**	**7%**	**35%**
TPT	6,5		1,8		25		0,01-4,2 ng Sn/l	0,1-170
	1%	**0%**	**1,5%**	**0%**	**17%**	**0%**	**6%**	**33%**
MOT	5,9-210	0,6-97	0,8-29	1 400/12 000	8,0-16	2,5	0,8-4.4	0,2-31
	100%	**94%**	**15%**	**100%**	**83%**	**2%**	**8,0%**	**46%**
DOT	1,7-89	0,6-30	0,7-12	740/12 000	3,9-10	8,1	0,7-2,4	0,6-15
	86%	**53%**	**9%**	**100%**	**83%**	**1,7%**	**8%**	**21%**

4 Summary

In this presentation, results from screening of biocides in the Swedish environment performed by the Swedish Environmental Protection Agency (Naturvårdsverket) between the years 2000-2013 have been compiled, analysed and discussed.
The biocides have been divided into **General biocides**, **Rodenticides** and **Organic tin compounds**.

A biocide can be defined as a substance that can kill living organisms and is often assigned a prefix addressing the target organism. Biocides can be divided into pesticides [e.g. fungicides (fungi), herbicides (plants), rodenticides (rodents)] and antimicrobial micro-biocides [e.g. bactericides (bacteria)].

The use of biocides is broad in the community, e.g. in industrial applications, in consumer products and as pesticides.

Biocidal substances are defined in legislation as chemical or biological products that are used to protect or suppress organisms that are harmful to human or animal health, or that cause damage to natural or manufactured materials.

Biocides can be used either in **biocidal products** or in **plant protection products**. Examples of biocidal products are insect repellents, disinfectants and industrial chemicals like anti-fouling paints for ships and material preservatives. However, because of their intrinsic properties biocides can pose risks to humans, animals and the environment.

This compilation shows data from investigations between the years 2000-2013 of the **presence of 56 different biocides** used in biocidal products in the Swedish environment. Some of the biocidal products are also used as plant protection products.
The different biocides have also been thoroughly described concerning use, legislation/regulation, physical and environmental properties, dissemination and health concerns.
If risks from the former or present use of biocides have been identified for man and/or environment fully detailed propositions for actions are presented.

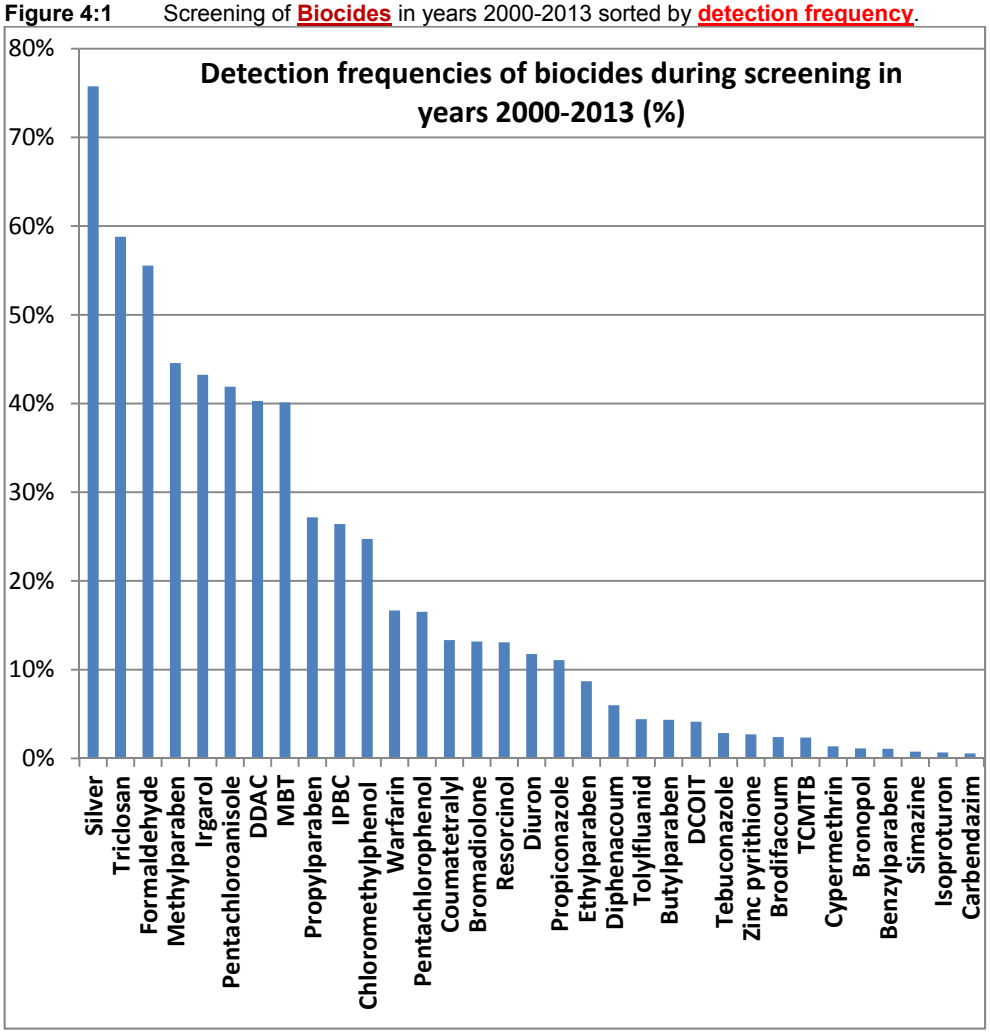
Biocides including rodenticides.

In total, **45 different biocides, including rodenticides**, were screened for between the years 2000-2013 with **9 116 samples** taken of which **1 533 (17 %) were analysed with a biocide present.**

With respect to the **number** of samples taken (table 4:1) the ten biocides dominating were; diuron (995), simazine (914), pentachlorophenol (841), isoproturon

(759), triclosan (479), silver (410), cypermethrin (372), Irgarol (370), propiconazole (361) and carbendazim (180).
The lowest numbers of samples could be seen for; warfarin (30) and lambda-cyhalothrin (17).

Figure 4:1 Screening of **Biocides** in years 2000-2013 sorted by **detection frequency**.



With respect to the **detection frequency** (figure 4:1; table 4:2) the ten biocides dominating were; silver (80 %), triclosan (62 %), formaldehyde (56 %), methylparaben (92 %), Irgarol (43 %), pentachloroanisole (42 %), didecyldimethylammoniumchloride (DDAC) (72 %), mercaptobenzothiazole (MBT) (40 %), propylparaben (27 %) and 3-iodo-2-propynylbutylcarbamate (IPBC) (26 %).
The lowest detection frequencies were seen for: deltamethrin, imidacloprid, Kathon (CMIT), Kathon (MIT), flocoumafen, permethrin, dichlofluanid, chlorothalonil, chlorophacinone, diphacinone, 2,2-dibromo-2-cyanoacetamide (DBNPA) and lambda-cyhalothrin; all without detectable presence.

Triclosan, silver and Irgarol match the top-ten list for both numbers and frequencies as they are sampled in both great numbers and detected at high frequencies.

Pyrethrins and imidachloprid are used both as biocidal products and plant protection products. They are therefore in addition to the screening activities also regularly monitored by the Swedish Environmental Protection Agency in agricultural areas and environment as shown below;
cypermethrin (**2 378 samples, detection 0,4 ‰),** deltamethrin (**2 331 samples, detection 0,4 ‰)**, lambda-cyhalothrin (**1 922 samples, 0 detection**), permethrin (**1 904 samples, detection 0,5 ‰**) and imidachloprid (**2 464 samples, detection 10 %**).
In view of this, pyrethrins and imidachloprid are by numbers the mostly investigated biocides. The detection frequencies in agricultural environment are though very low for pyrethrins, close to zero, while imidachloprid is detected at higher frequencies around 10 %.

A large number of biocides are present in most of the sampled environmental matrices like soil, air, deposition, water, sediment and sludge, sometimes even long times after they have been phased out from use (table 4:3a & 4:3b). Of the screened biocides, 18 were detected at more than 10 % detection frequency and 10 biocides at more than 25 % detection frequency (figure 4:1; table 4:2).
This means that a continuing screening and environmental surveillance of these biocides are recommended as fully detailed inside the report.

Diuron, pentachlorophenol and pentachloroanisole are to be viewed upon as **PBT**-substances, i.e. **P**ersistent, **B**ioaccumulating and **T**oxic. This is a reason for why these substances are sampled in large numbers and are to be monitored with extra caution.

Diuron is present in >50 % of in-coming and out-going water from sewage treatment plants (STPs) and in sediment (table 4:3a & 4:3b).

Pentachlorophenol is present in >50 % in in-coming and out-going STP-water and in soil. The degradation product from pentachlorophenol, pentachloroanisole, is abundantly spread with >50 % presence in air, soil, sludge, and in biota and is also detected in deposition, alimentary and sediment (table 4:3a & 4:3b).

Table 4:1 Screening **of Biocides** in years 2000-2013 sorted by **numbers of samples**.

Biocide	Samples	Presence	Detection frequency
Diuron	995	117	12%
Simazine	914	7	0,8%
Pentachlorophenol	841	139	17%
Isoproturon	759	5	0,7%
Triclosan	619	364	59%
Silver	458	347	76%
Cypermethrin	372	5	1,3%
Irgarol	370	160	43%
Propiconazole	361	40	11%
Carbendazim	180	1	0,6%
Bromadiolone	167	22	13%
Difenacoum	167	10	6%
Brodifacoum	167	4	2%
Mercaptobenzothiazole	162	65	40%
Deltamethrin	153	0	0%
Imidacloprid	147	0	0%
Kathon (CMIT)	127	0	0%
Kathon (MIT)	126	0	0%
Zinc pyrithione	111	3	3%
Resorcinol	107	14	13%
4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one	97	4	4%
4-chloro-3-methylphenol	93	23	25%
Methylparaben	92	41	45%
Propylparaben	92	25	27%
Ethylparaben	92	8	9%
Butylparaben	92	4	4%
Benzylparaben	92	1	1,1%
Coumatetralyl	90	12	13%
Flocoumafen	90	0	0%
Bronopol	89	1	1,1%
2-(Thiocyanomethylthio)benzotiazole	85	2	2%
Permethrin	82	0	0%
Pentachloroanisole	74	31	42%
Didecyldimethylammoniumchloride	72	29	40%
Tebuconazole	70	2	3%
Tolylfluanid	68	3	4%
Dichlofluanid	66	0	0%
Chlorothalonil	63	0	0%
Chlorophacinone	60	0	0%
Diphacinone	60	0	0%
3-Iodo-2-propynylbutylcarbamate	53	14	26%
2,2-Dibromo-2-cyanoacetamide	49	0	0%
Formaldehyde	45	25	56%
Warfarin	30	5	17%
Lambda-cyhalothrin	17	0	0%

Table 4:2 Screening of **Biocides** in years 2000-2013 sorted by **detection frequency**.

Biocide	Samples	Presence	Detection frequency
Silver	458	347	76%
Triclosan	619	364	59%
Formaldehyde	45	25	56%
Methylparaben	92	41	45%
Irgarol	370	160	43%
Pentachloroanisole	74	31	42%
Didecyldimethylammoniumchloride	72	29	40%
Mercaptobenzotiazole	162	65	40%
Propylparaben	92	25	27%
3-Iodo-2-propynylbutylcarbamate	53	14	26%
4-Chloro-3-methylphenol	93	23	25%
Warfarin	30	5	17%
Pentachlorophenol	841	139	17%
Coumatetralyl	90	12	13%
Bromadiolone	167	22	13%
Resorcinol	107	14	13%
Diuron	995	117	12%
Propiconazole	361	40	11%
Ethylparaben	92	8	9%
Diphenacoum	167	10	6%
Tolylfluanid	68	3	4%
Butylparaben	92	4	4%
4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one	97	4	4%
Tebuconazole	70	2	3%
Zinc pyrithione	111	3	3%
Brodifacoum	167	4	2%
2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazole	85	2	2%
Cypermethrin	372	5	1,3%
Bronopol	89	1	1,1%
Benzylparaben	92	1	1,1%
Simazine	914	7	0,8%
Isoproturon	759	5	0,7%
Carbendazim	180	1	0,6%
Deltamethrin	153	0	0%
Imidakloprid	147	0	0%
Kathon (CMIT)	127	0	0%
Kathon (MIT)	126	0	0%
Flocoumafen	90	0	0%
Permethrin	82	0	0%
Dichlofluanid	66	0	0%
Chlorothalonil	63	0	0%
Chlorophacinone	60	0	0%
Diphacinone	60	0	0%
2,2-Dibromo-2-cyanoacetamide	49	0	0%
Lambda-cyhalothrin	17	0	0%

Table 4:3 a Detection of **Biocides** in screening in years 2000-2013. Number of samples, samples with detected biocides and detection frequency, divided into different matrices.

Substance		Depo-sition	Air	Alimen-tary	Sedi-ment	Biota	Human	Soil
Silver	Samples				101	24		
	Detection				82	4		
	Det. %				**81%**	**17%**		
Triclosan	Samples	9	28	13	66	50		7
	Detection	6	9	6	25	20		4
	Det. %	**67%**	**32%**	**46%**	**38%**	**40%**		**57%**
Formaldehyde	Samples		14					
	Detection		3					
	Det. %		**21%**					
Methylparaben	Samples	3	6		15	7		
	Detection	3	3		0	3		
	Det. %	**100%**	**50%**		**0%**	**43%**		
Irgarol	Samples				129	21	6	
	Detection				91	11	0	
	Det. %				**71%**	**52%**	**0%**	
Pentachloroanisole	Samples	6	13	13	8	8		7
	Detection	2	9	5	1	4		4
	Det. %	**33%**	**69%**	**38%**	**13%**	**50%**		**57%**
Didecyldimethyl ammoniumchloride	Samples			6	13	3	6	
	Detection			0	3	0	0	
	Det. %			**0%**	**23%**	**0%**	**0%**	
Mercapto-benzothiazole	Samples	7	14	4	22	26		6
	Detection	2	0	0	4	14		0
	Det. %	**29%**	**0%**	**0%**	**18%**	**54%**		**0%**
Propylparaben	Samples	3	6		15	7		
	Detection	2	0		0	2		
	Det. %	**67%**	**0%**		**0%**	**29%**		
3-Iodo-2-propynyl-butylcarbamate	Samples		7		5			4
	Detection		3		0			0
	Det. %		**43%**		**0%**			**0%**
4-Chloro-3-methylphenol	Samples	3	6		16	7		
	Detection	2	0		0	0		
	Det. %	**67%**	**0%**		**0%**	**0%**		
Warfarin	Samples					30		
	Detection					5		
	Det. %					**17%**		
Pentachlorphenol	Samples	6	13	13	47	53		30
	Detection	3	7	2	13	17		21
	Det. %	**50%**	**54%**	**15%**	**28%**	**32%**		**70%**
Coumatetralyl	Samples				5	46		8
	Detection				0	12		0
	Det. %				**0%**	**26%**		**0%**
Bromadiolone	Samples				5	46		8
	Detection				0	22		0
	Det. %				**0%**	**48%**		**0%**
Resorcinol	Samples		12		19	10		
	Detection		0		0	0		
	Det. %		**0%**		**0%**	**0%**		
Diuron	Samples				143	17		6
	Detection				85	0		1
	Det. %				**59%**	**0%**		**17%**
Propiconazole	Samples	3	6		35	24		6
	Detection	0	3		9	1		2
	Det. %	**0%**	**50%**		**26%**	**4%**		**33%**
Ethylparaben	Samples	3	6		15	7		
	Detection	3	0		0	0		
	Det. %	**100%**	**0%**		**0%**	**0%**		
Difenacoum	Samples				5	46		8
	Detection				0	10		0
	Det. %				**0%**	**22%**		**0%**
Tolylfluanid	Samples				14			6
	Detection				2			1
	Det. %				**14%**			**17%**
Butylparaben	Samples	3	6		15	7		
	Detection	0	0		0	0		
	Det. %	**0%**	**0%**		**0%**	**0%**		
4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isotiazolin-3-one	Samples				97			
	Detection				4			
	Det. %				**4%**			
Tebuconazole	Samples				15			5
	Detection				1			0
	Det. %				**7%**			**0%**
Zinc pyrithione	Samples				16		5	
	Detection				0		0	
	Det. %				**0%**		**0%**	
Brodifacoum	Samples				5	46		8
	Detection				0	4		0
	Det. %				**0%**	**9%**		**0%**
2(Thiocyanomethylthio) benzotiazole	Samples		6		16	7		
	Detection		0		0	0		
	Det. %		**0%**		**0%**	**0%**		
Cypermethrin	Samples				16	17		39
	Detection				0	0		2
	Det. %				**0%**	**0%**		**5%**
Bronopol	Samples		12	6		3	6	
	Detection		0	0		0	0	
	Det. %		**0%**	**0%**		**0%**	**0%**	
Benzylparaben	Samples	3	6		15	7		
	Detection	0	0		0	0		
	Det. %	**0%**	**0%**		**0%**	**0%**		
Simazine	Samples				49	17		6
	Detection				0	0		0
	Det. %				**0%**	**0%**		**0%**
Isoproturon	Samples				33	17		
	Detection				0	0		
	Det. %				**0%**	**0%**		
Carbendazim	Samples				3			
	Detection				0			
	Det. %				**0%**			

Table 4:3 b Detection of **Biocides** in screening years 2000-2013. Number of samples, samples with detected biocides and detection frequency, divided into different matrices.

Substance		Surface water background	Water in STP	Water out STP	Sludge STP	Sludge-water	Leach-water	Storm-water	Ground-water	Raw-water	Drinking-water	Rain	Surface water point source
Silver	Samples	29	47	104	84		7	7	3	3	2		47
	Detection	5	47	91	84		7	7	3	1	0		16
	Det. %	**17%**	**100%**	**88%**	**100%**		**100%**	**100%**	**100%**	**33%**	**0%**		**34%**
Triclosan	Samples	80	24	115	155	7	10		2			3	48
	Detection	14	23	89	153	7	0		0			1	7
	Det. %	**18%**	**96%**	**77%**	**99%**	**100%**	**0%**		**0%**			**33%**	**15%**
Formaldehyde	Samples	2	4	11	4		3	4					3
	Detection	1	3	7	4		3	1					3
	Det. %	**50%**	**75%**	**64%**	**100%**		**100%**	**25%**					**100%**
Methylparaben	Samples	12	2	15	26		6						
	Detection	2	0	4	25		1						
	Det. %	**17%**	**0%**	**27%**	**96%**		**17%**						
Irgarol	Samples	24	15	23	34	1				2	4		111
	Detection	0	6	13	18	0				0	0		21
	Det. %	**0%**	**40%**	**57%**	**53%**	**0%**				**0%**	**0%**		**19%**
Pentachloroanisole	Samples				7								12
	Detection				4								2
	Det. %				**57%**								**17%**
Didecyldimethyl ammoniumchloride	Samples	9		6	22		5		2				
	Detection	0		3	22		1		0				
	Det. %	**0%**		**50%**	**100%**		**20%**		**0%**				
Mercapto-benzothiazole	Samples	24		18	29		8	4					
	Detection	5		12	21		5	2					
	Det. %	**21%**		**67%**	**72%**		**63%**	**50%**					
Propylparaben	Samples	12	2	15	26		6						
	Detection	3	2	12	4		0						
	Det. %	**25%**	**100%**	**80%**	**15%**		**0%**						
3-Iodo-2-propynyl-butylcarbamate	Samples	7	7	7	8		2	6					
	Detection	0	5	5	0		1	0					
	Det. %	**0%**	**71%**	**71%**	**0%**		**50%**	**0%**					
4-Chloro-3-methylphenol	Samples	12	2	15	26		6						
	Detection	1	2	1	16		1						
	Det. %	**8%**	**100%**	**7%**	**62%**		**17%**						
Warfarin	Samples												
	Detection												
	Det. %												
Pentachlorphenol	Samples	228		22	74								355
	Detection	18		4	21								33
	Det. %	**8%**		**18%**	**28%**								**9%**
Coumatetralyl	Samples	6	5	5	10			5					
	Detection	0	0	0	0			0					
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**					
Bromadiolone	Samples	3	5	5	10			5					80
	Detection	0	0	0	0			0					0
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**					
Resorcinol	Samples	3		16	26		7						14
	Detection	0		3	11		0						0
	Det. %	**0%**		**19%**	**42%**		**0%**						
Diuron	Samples	48	2	8	11			31	9				720
	Detection	1	1	5	2			6	2				14
	Det. %	**2%**	**50%**	**63%**	**18%**			**19%**	**22%**				**2%**
Propiconazole	Samples	36	2	25	38		6	32	9	1			138
	Detection	0	0	4	3		1	2	1	0			14
	Det. %	**0%**	**0%**	**16%**	**8%**		**17%**	**6%**	**11%**	**0%**			**10%**
Ethylparaben	Samples	12	2	15	26		6						
	Detection	1	0	2	1		1						
	Det. %	**8%**	**0%**	**13%**	**4%**		**17%**						
Difenacoum	Samples	3	5	5	10			5					80
	Detection	0	0	0	0			0					0
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**					**0%**
Tolylfluanid	Samples	1			5								42
	Detection	0			0								0
	Det. %	**0%**			**0%**								**0%**
Butylparaben	Samples	12	2	15	26		6						
	Detection	1	1	1	1		0						
	Det. %	**8%**	**50%**	**7%**	**4%**		**0%**						
4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isotiazolin-3-one	Samples												
	Detection												
	Det. %												
Tebuconazole	Samples	1			8								41
	Detection	0			0								1
	Det. %	**0%**			**0%**								**2%**
Zinc pyrithione	Samples	8	17	23	34	1	1			2	4		
	Detection	0	2	1	0	0	0			0	0		
	Det. %	**0%**	**12%**	**4%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**	**0%**		
Brodifacoum	Samples	3	5	5	10			5					80
	Detection	0	0	0	0			0					0
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**			**0%**					
2(Thiocyanomethylthio) benzotiazole	Samples	13		13	24		6						
	Detection	1		0	1		0						
	Det. %	**8%**		**0%**	**4%**		**0%**						
Cypermethrin	Samples		2	8	2			31	7				250
	Detection		0	0	0			0	0				3
	Det. %		**0%**	**0%**	**0%**			**0%**	**0%**				**1%**
Bronopol	Samples	3		14	16		3					3	14
	Detection	0		0	1		1					0	0
	Det. %	**0%**		**0%**	**6%**		**33%**					**0%**	**0%**
Benzylparaben	Samples	12	2	15	26		6						
	Detection	0	0	0	0		1						
	Det. %	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**		**17%**						
Simazine	Samples	380			14								448
	Detection	1			0								6
	Det. %	**0%**			**0%**								**1%**
Isoproturon	Samples	47		6	6			1	6				643
	Detection	0		0	0			0	0				5
	Det. %	**0%**		**0%**	**0%**			**0%**	**0%**				**1%**
Carbendazim	Samples	123		10	6			31	7				
	Detection	1		0	0			0	0				
	Det. %	**1%**		**0%**	**0%**			**0%**	**0%**				

Organic Tin Compounds (OTC)

Organic tin compounds (OTC) have been screened in the Swedish environment between the years 2000-2013 by the Swedish Environmental Protection Agency (Naturvårdsverket).
Within the screening, **11 different OTCs were investigated;** 4 butyltin-compounds, 3 phenyltin-compounds, 3 octyltin-compounds and tricyclohexyltin.

Organic tin compounds show a very high presence in the Swedish environment and are widely spread in most matrices, like soil, biota, alimentary, sediment, sludge and water (table 4:4).

Highest content of OTCs was found in; sewage sludge, industrial sludge, storm water sludge and sediment (table 4:5). High content was also reported from biota, especially from fat fish and from mussel.

The earlier very abundant and extensive use of tributyltins (TBT) and triphenyltins (TPT) as antifouling agents in paints on leisure boats and ships is close to totally phased out and has been limited for a long time in Sweden. In spite of this are organic tin compounds, especially butyltins, found at high frequencies and at high content, especially at or in vicinity of harbours and ship trails and even far out at sea.

Tributyltins (TPT) and dibutyltins (TBT) are to be viewed as **PBT**-substances, i.e. **P**ersistent, **B**ioaccumulating and **T**oxic to the environment. This is a reason for why these substances are sampled in large numbers and are to be surveyed with extra caution.

The TBT-contents that is detected in surface water, even from background sites, and in in-coming and out-going STP-water all extend, often largely, the limit values recommended by OSPAR (Oslo-Paris Commission, 2011) as an eco-toxicological safety level. The TBT-levels in mussels and sediment also extended high above the OSPAR limit values.

The vast use of butyltins and octyltins in plastics generates diffuse emissions to urban environment, especially to sewage treatment plants and can leak to the environment from industries where they are used.

Butyltin compounds were detected in all areas and matrices that were investigated and DBT and MBT were the most abundant OTCs. TBT and DBT are de-alkylated to MBT in sewage treatment plants.

Octyltin compounds were detected above all in sludge and water from sewage treatment plants, in industrial sludge and in sediment.
Octyltin compounds were not detected in alimentary or in biota except for in one single mussel sample.

Phenyltin compounds were found in both limnic and marine environment, especially in connection with boats, harbours and shipping trails. Phenyltins were seen at high detection frequencies and content in alimentary (meat, fish and mussel) and in biota (fish and mollusks).

Fish and other alimentary goods were identified with butyltins and phenyltins and the levels were generally above risk levels for health and environment.

A continued screening and regular surveillance of butyltin, phenyltin and octyltin compounds is highly recommended and necessary with respect to their abundant and spread presence in the environment combined with their high risk properties.

Table 4:4 Detection of all Organic Tin Compounds (OTC) in screening by the Swedish Environmental Protection Agency in years 2000-2013.Total numbers of samples, samples with OTC detected and detection frequency, divided into different matrices as well as summarized.

Screening of Organic Tin Compounds 2000-2013									
OTC	Samples	Alimentary	Water	Biota	Soil	Sludge	Sediment		Summary
All OTC	Tot	141	2806	471	60	811	1248		5537
	Det	65	539	218	7	435	663		1927
	%	46%	19%	46%	12%	54%	53%		35%
MBT	Tot	16	327	68	6	111	151		679
	Det	12	254	47	2	111	141		567
	%	75%	78%	69%	33%	100%	93%		84%
DBT	Tot	16	327	91	6	111	150		701
	Det	12	107	62	2	111	139		433
	%	75%	33%	68%	33%	100%	93%		62%
TBT	Tot	16	615	89	6	102	187		1015
	Det	13	96	65	0	102	149		425
	%	81%	16%	73%	0%	100%	80%		42%
TeBT	Tot	12	165	27	6	47	52		309
	Det	0	0	0	0	3	8		11
	%	0%	0%	0%	0%	6%	15%		4%
MPT	Tot	14	249	47	6	110	145		571
	Det	2	9	7	0	3	53		74
	%	14%	4%	15%	0%	3%	37%		13%
DPT	Tot	16	249	56	6	110	142		579
	Det	13	17	31	0	1	49		111
	%	81%	7%	55%	0%	1%	35%		19%
TPT	Tot	15	248	42	6	110	135		556
	Det	13	6	17	0	2	45		83
	%	87%	2%	40%	0%	2%	33%		15%
MOT	Tot	12	237	42	6	72	135		504
	Det	0	33	1	2	71	61		168
	%	0%	14%	2%	33%	99%	45%		33%
DOT	Tot	12	237	38	6	72	135		500
	Det	0	22	0	1	62	29		114
	%	0%	9%	0%	17%	86%	21%		23%
TOT	Tot			4					4
	Det			0					0
	%			0%					0%
TCHT	Tot	12	171	27	6	47	52		315
	Det	0	0	0	0	0	0		0
	%	0%	0%	0%	0%	0%	0%		0%

Table 4:5 Detection of all **Organic Tin Compounds (OTC)** in screening by the Swedish Environmental Protection Agency in years 2000-2013. Detection frequency of OTCs, their contents in sludge and in-coming and out-going water from sewage treatment plants as well as in industrial sludge, storm water sludge and sediment (dw = dry matter).

Presence of Tin Organic Compounds in sewage treatment plants, sludges, surface waters and sediment								
OTC	STP-sludge µg/kg dw	In-coming STP-water ng/l	Out-going STP-water ng/l	Industrial sludge µg/kg dw	Storm-water sludge µg/kg dw	Surface water background ng/l	Surface water point source ng/l	Sediment µg/g TS
MBT	27-1 200	3,5-180	1,1-110 (ind. 570/710)	1 100/8 700	21-140	1,0-24	1-50	1,3-2 900
	100%	**100%**	**77%**	**100%**	**100%**	**76%**	**77%**	**93%**
DBT	17-560	8,2-270	1-54 (ind. 130/2700)	1 500/8 700	17-150	1,2-9,2	1,1-13	0,4-3 400
	100%	**100%**	**56%**	**100%**	**100%**	**18%**	**24%**	**93%**
TBT	1-37	2,5-14	0,6-1,4	28/80	22-41	1,0-7	1,0-7	0,001-30
	100%	**41%**	**3%**	**100%**	**100%**	**16%**	**16%**	**80%**
TeBT				8,4	2-3,2			1-8,5
	0%	**0%**	**0%**	**50%**	**33%**	**0%**	**0%**	**15%**
MPT	1-1,6		0,7-5,9				0,01-4 ng Sn/l	0,5-120
	3%	**0%**	**4%**	**0%**	**0%**		**7%**	**37%**
DPT			3,1-7,1	29			0,02-4,7 ng Sn/l	0,5-1 200
	0%	**0%**	**17%**	**50%**	**0%**	**0%**	**7%**	**35%**
TPT	6,5		1,8		25		0,01-4,2 ng Sn/l	0,1-170
	1%	**0%**	**1,5%**	**0%**	**17%**	**0%**	**6%**	**33%**
MOT	5,9-210	0,6-97	0,8-29	1 400/12 000	8,0-16	2,5	0,8-4,4	0,2-31
	100%	**94%**	**15%**	**100%**	**83%**	**2%**	**8,0%**	**46%**
DOT	1,7-89	0,6-30	0,7-12	740/12 000	3,9-10	8,1	0,7-2,4	0,6-15
	86%	**53%**	**9%**	**100%**	**83%**	**1,7%**	**8%**	**21%**

5 Ordlista och Förkortningar

AA	Årligt genomsnitt, “Annual Average”.
AOEL	“Acceptable Operator Exposure Level”.
AR	“Assessment Report”.
ARV	Allmänt reningsverk
BCF	Biokoncentrationsfaktor, ”Bio-Concentration Factor”, ger värde på hur koncentrationen av ett ämne är inne i organismen, jämfört med omgivande miljö.
CMIT	5-Klor-2-metyl-4-isotiazolin-3-on (Kathon-CMIT)
CMR	Cancerogen, Mutagen samt Reproduktionsstörande.
DBNPA	2,2-Dibrom-2-cyanoacetamid
DBT	Dibutyltenn
DCOIT	4,5-Diklor-2-n-oktyl-4-isotiazolin-3-on
DDAC	N-Didecyldimetylammoniumklorid
DOT	Dioktyltenn
DPT	Difenyltenn
EC50	”Effect concentration 50 % ”, en koncentration som har effekt på 50 % av studerad population
ECHA	Europeiska Kemikaliebyrån, “European Chemical Agency”.
EQS	Miljökvalitet-standard, “Environmental Quality Standards”.
HC5	Skadlig koncentration, ”Hazardous Concentration”, av ett farligt ämne för 5 % av undersökta arter vid SSD-modellering.
IPBC	3-Jod-2-propynylbutylkarbamat
IUPAC	”International Union of Pure and Applied Chemistry”, en internationell oberoende organisation vars medlemmar utgörs av de olika nationella kemi-akademierna.
K_H	Henrys lags konstant, anger ett kemiskt ämnes fördelning mellan vatten och luft.
KemI	Kemikalieinspektionen.
kv	Kroppsvikt.
Kow	Fördelningskoefficienten mellan oktanol och vatten. Anger ett kemiskt ämnes fördelning mellan en organisk fas (fett eller kol) och vatten.
LC50	”Lethal Concentration 50 5”, den koncentration som dödar 50 % av studerad population.
LD50	Dosen av ett kemiskt ämne som dödar 50 % av studerad population.
LOAEL	“Lowest Observed Adverse Effect Level”, den lägsta dos vid vilken man kan se negativa effekter på en försöksorganism.
LOEC	
Log K_{ow}	Logaritmen av oktanol-vatten fördelningskoefficienten
MAC	Högst tillåtna concentration, “Maximum Allowable Concentration”
MBT (1)	Merkaptobensotiazol
MBT (2)	Monobutyltenn

MIT	2-Metyl-4-isotiazolin-3-on (Kathon-MIT)
MOT	Monooktyltenn
MPT	Monofenyltenn
NEC	“No Effect Concentration”,
NOAEL	”No Observed Adverse Effect Level”, den högsta dos som inte ger några skador på en försöksorganism.
NOEC	“No Observed Effect Concentration”
PB	Produktblad
PCA	Pentakloranisol
PCP	Pentaklorfenol
PEC	“Predicted Environmental Concentration”, beräknad miljökoncentration.
PNEC	”Predicted No Effect Concentration”, lägsta koncentration då ingen skadeeffekt förutspås.
RF	Riskfaktor
SSD	Statistisk modellering utgående från ett flertal arterssammanlagda effektdata. ”Species Sensitivity Distribution”.
STP	”Sewage Treatment Plant”
TBT	Tributyltenn
TCHT	Tricyklohexyltenn
TCMTB	2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol
TDI	Tolerabelt dagligt intag
$T_{½}$ (TD50)	Halveringstiden, den tid som krävs för att hälften av ett ämne ska brytas ned.
TeBT	Tetrabutyltenn
TOT	Trioktyltenn
TPT	Trifenyltenn
TS	Torrsubstans, torrvikt.
vv	Våtvikt.
WHO	Världshälsoorganisationen, “World Health Organization”.

6 Biocider

6.1 BAKGRUND

Biocid betyder livdödare (latin), alltså ett ämne som kan döda levande organismer och betecknas ofta med ett prefix som anger typen av organism medlet dödar;

- Pesticider
  - ❖ fungicid - svampar
  - ❖ herbicid - växter
  - ❖ insekticid - insekter
  - ❖ algicid - alger
  - ❖ rodenticid - gnagare
  - ❖ molluskicid - blötdjur
  - ❖ acaricid - fästingar, kvalster
- Antimikrobiella (mikrobiocid)
  - ❖ baktericid- bakterier
  - ❖ germicid - brett spektrum av mikroorganismer som bakterier, svampar, parasiter och virus
  - ❖ antibiotika
  - ❖ antibakteriella medel
  - ❖ antivirala medel
  - ❖ antifungala medel
  - ❖ antiprotozo-medel
  - ❖ antiparasit-medel

Desinfektionsmedel dödar mikroorganismer på materiella ting medan **antiseptika** används på hud och slemhinnor för att förebygga infektion.
Användningen för biocider är bred i samhället, t.ex. i konsumentprodukter som hygienprodukter och kosmetika, inom industrin och som pesticider.

Bekämpningsmedel definieras i miljöbalken som en kemisk eller biologisk produkt som är avsedd att förebygga eller motverka att; djur, växter eller mikroorganismer förorsakar skada eller olägenhet för människors hälsa eller skada på egendom (14 kap. 2 § miljöbalken (1998:808)).

Ett bekämpningsmedel kan antingen vara en biocidprodukt eller ett växtskyddsmedel och reglerades fram till 1 september 2013 bl.a. av de svenska förordningarna om biocidprodukter (2000: 338) och om växtskyddsmedel (2006: 1010).

Exempel på biocidprodukter är träskyddsmedel, myggmedel, råttbekämpningsmedel och båtbottenfärger.

Växtskyddsmedel används i huvudsak för att skydda växter och växtprodukter inom jordbruk, skogsbruk och trädgårdsbruk. Det kan vara mot svampangrepp, skadedjur eller konkurrerande växter.

6.2 Lagstiftning biocidprodukter

Fram till 1 september 2013 hanterade svensk lag biocidprodukter via:

- Miljöbalken,
- Förordning (2000:338) om biocidprodukter
- Kemikalieinspektionens föreskrifter (KIFS 2008:3) om bekämpningsmedel.

De svenska bestämmelserna var sammansatta av regler **från det europeiska biociddirektivet (direktiv 98/8/EG)** som förts in i svensk lag och övergångsbestämmelser om äldre nationella bestämmelser.
En biocidprodukt krävde godkännande av kemikalieinspektionen om den var avsedd att verka antiseptiskt eller antibakteriellt.

Biocider enligt 98/8/EG uppdelades i fyra olika huvudgrupper och 23 olika produkttyper:

HUVUDGRUPP I: Desinfektionsmedel och allmänna biocidprodukter
Produkttyper (PT)

1. Biocidprodukter för mänsklig hygien.
2. Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården.
3. Hygienbiocidprodukter för veterinärverksamhet.
4. Desinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder.
5. Desinfektionsmedel för dricksvatten.

HUVUDGRUPP II: Konserverings- och skyddsmedel

6. Konserveringsmedel för burkförpackade produkter.
7. Konserveringsmedel för ytbeläggningar.
8. Träskyddsmedel.
9. Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material.
10. Konserveringsmedel för byggnadssten.
11. Skyddsmedel för kylvattens- och processystem.
12. Slembekämpningsmedel.
13. Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning.

HUVUDGRUPP III: Bekämpning av skadedjur

14. Rodenticider.
15. Fågelbekämpningsmedel.
16. Molluskicider.
17. Fiskbekämpningsmedel.
18. Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur.
19. Avskräckande och tilldragande medel.

HUVUDGRUPP IV: Övriga biocidprodukter

20. Konserveringsmedel för livsmedel eller djurfoder.
21. Antifoulingprodukter.
22. Balsamerings- och konserveringsvätskor.
23. Bekämpningsmedel för andra ryggradsdjur.

Ny biocidförordning

Förordningen om tillhandahållande på marknaden och användning av biocidprodukter, Europaparlamentets och rådets förordning nr 528/2012/EU

har beslutats och gäller från 1 september 2013 och har ersatt det tidigare **biociddirektivet 98/8/EG**.

Huvuddragen i den nya EU-förordningen är oförändrade jämfört med tidigare regler.

- Verksamma ämnena som ska ingå i biocidprodukter prövas centralt på EU-nivå, medan prövningen av biocidprodukterna huvudsakligen sker på nationell nivå.
- En biocidprodukt måste vara godkänd innan den får göras tillgänglig på marknaden eller användas.
- För att en biocidprodukt ska kunna godkännas enligt förordningen måste det verksamma ämnet som biocidprodukten innehåller vara utvärderad och godkänd inom EU.
- Alla godkända verksamma ämnen tas upp på en särskild konsoliderad lista.

En av de största nyheterna med förordningen rör behandlade varor.

- En behandlad vara får endast släppas ut på marknaden om den biocidprodukt som varan är behandlad med enbart innehåller verksamma ämnen som är godkända inom EU.
- Behandlade varor ska även vara märkta, om varan säljs med ett påstående om att varan har en biocideffekt, alternativt om märkning uttryckligen krävs i beslutet om godkännandet av det verksamma ämnet.

I den nya förordningen finns 22 produkttyper.

- Produkttyp 20 (konserveringsmedel för livsmedel eller djurfoder) är borttagen och Produkttyp 20 i biocidförordningen är istället den som tidigare hette produkttyp 23, bekämpningsmedel för andra ryggradsdjur.

Flera nyheter

- Godkännande för så kallade biocidproduktfamiljer
- Unionsgodkännande för vissa produkttyper
- Parallellt ömsesidigt erkännande
- Godkännande av ”samma biocidprodukt”
- Förenklat produktgodkännandeförfarande

- Parallellhandelstillstånd
- Regler om uteslutningskriterier för vissa skadliga ämnen
- Definitionen av biocidprodukt har utvidgats.

Den nya biocidförordningen inom EU träder i kraft direkt och ska inte föras in i svensk lagstiftning men de svenska bestämmelserna om godkännande och användning av biocidprodukter måste revideras i enlighet med nyheter och förändringar.

Under en övergångsperiod får äldre nationella bestämmelser om tillhandahållande på marknaden fortfarande tillämpas på vissa biocidprodukter.

Alla svenska regler har inte hunnit uppdateras och all svensk rätt inte hunnit anpassas till EU:s nya biocidförordning före den 1 september 2013.

Regeringen har föreslagit att de svenska förordningarna om biocidprodukter (2000:338) och om växtskyddsmedel (2006: 1010) upphävs och att de bestämmelser om godkännande av växtskyddsmedel och biocidprodukter som fortfarande ska gälla tas in i en ny förordning om bekämpningsmedel.

Innan fullständig anpassning har skett i svensk rätt gäller parallella definitioner av begreppet biocidprodukt. EU-rätten har dock företräde framför nationell rätt.

Kosmetika

Många biocider förekommer i kosmetiska produkter, som konserveringsmedel och för behandling av t.ex. mjäll med fungicider, och regleras i svensk lag av Läkemedelsverkets föreskrifter och i enighet med EUs Kosmetikaförordning.
En ny Kosmetikaförordning, som antogs år 2009 (EC Regulation 1223/2009), trädde i kraft den 11 juli 2013 efter en övergångsperiod för att industrin skulle kunna anpassa sig till de nya reglerna. Den första EU-lagstiftningen om kosmetika, det tidigare gällande Kosmetikadirektivet, antogs för 35 år sedan och har omarbetats grundligt vid minst sju tillfällen.

6.3 Rapportens innehåll och syfte

Syftet med denna rapport är att ge en översiktlig bild av ett flertal biociders spridning i Sveriges miljö under de senaste ca 10 åren mellan år 2000-2013. Instrument för denna verksamhet har varit Naturvårdsverkets screeningprogram vilket tillhandahåller mätdata för ett stort antal kemiska ämnen.

Sverige har under lång tid haft miljöövervakning av de ”klassiska miljögifterna” som PCB, DDT och dioxiner. Övervakningen har gett oss långa tidsserier över haltförändringarna. Nu dyker nya potentiella miljögifter upp tillsammans med andra möjliga problemämnen i samhället. Därför har miljöövervakningen kompletterats med ett screeningprogram. Screeningundersökningar är ett första led i att identifiera de kemiska ämnen som kan medföra hälso- och miljöproblem. Screening är mätningar vid ett eller ett par tillfällen för att se om ett ämne finns i miljön

och om människa och miljö påverkas.
Screeningen inleddes i liten skala 1996–97 och har efter hand ökat i omfattning.

Alla biocider undersökta i screeningsprogrammet har systematiskt undersökts beträffande haltdata, identifikationsfrekvens av biocider i prov, närvaron i olika matriser m.m.

Dessa uppgifter har sedan sammanställts, analyserats och jämförts med ekologiska toxicitetsdata för att fastställa om de olika biociderna är;

- Närvarande i svensk miljö
- I så fall, om halterna är att betrakta som oroande eller farliga
- Vart i miljön som biociderna har spridits till
- Förslag till åtgärder

6.4 Presentation

Vid genomgången av biocider i Sverige har följande gällt:

1) 56 i Sverige screenade biocider är sammanfattade i var sin bilaga i denna sammanställning (nr. 7.15, pentaklorfenol, är presenterad tillsammans med pentakloranisol och nr. 7.26, Kathon, består av två ämnen).
2) Dessa sammanställningar omfattar uppgifter om, ämnets fysikaliska data, ämnesbeskrivning, användningsområde, ev. förbud och regler, uppmätta halter, ekotoxikologiska effektnivåer, ackumulerbarhet och nedbrytning, spridningsvägar samt slutsats.
3) Uppmätta halter av biociderna har hämtats från miljöövervakningens screeningverksamhet i prov tagna under perioden 2000-2013.

Ackumulerbarhet och nedbrytning

För varje biocid har en bedömning gjorts av ämnets **P**ersistens, **B**ioackumulering samt **T**oxicitet. Med utgångspunkt i EU:s kriterier för dessa egenskaper (ECHA REACH, 2012) har ämnena beskrivits med symbolerna PBT.
Med STORA BOKSTÄVER, RÖD färgmarkering och **FET TEXT** indikeras att ämnena tillfullo uppfyller kriterierna. **- PBT -**
Med STORA BOKSTÄVER, **FET TEXT** och **SVART** färgmarkering indikeras potentiellt, nästan fullt ut uppfyllande av kriterierna. **- PBT -**
Med små bokstäver samt vanlig svart text uttrycks att biociden ej uppfyller kriterierna. - pbt -

Referenser

ECHA, REACH, 2012. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.11: PBT Assessment version 1.1., Guidance for the implementation of REACH. Reference: ECHA-12-G-24-EN Publication date: November 2012.

7 Beskrivningar

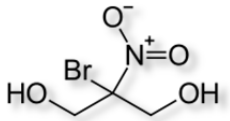
A: Allmänna biocider

7.1 Bronopol

Fysikaliska egenskaper

$C_3H_6BrNO_4$

CAS#:	52-51-7
MW:	199,99
Synonym:	2-brom-2-nitropropan-1,3-diol
Eng:	2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol
IUPAC:	2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol
Smältpunkt:	131,5 °C
Vattenlöslighet:	200 g/l (22 °C)
Ångtryck:	1,68 x 10^{-3} Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	-0.64
K_{OC}:	5
Henrys lags K_H:	1,3 x 10^{-6} Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	-



Data från: HSDB-Bronopol, 2010

Ämnesbeskrivning
Gulvitt kristallint pulver.
Smältpunkt 130 °C
Baktericid, fungicid

Bakgrund/användning

Bronopol verkar som biocid genom att bilda disulfidbindningar i dehydrogenas-enzymer och därmed hämma målorganismers ämnesomsättning (Kemikalieinspektionen 2-brom-2nitropropan-1,3-diol, 2010, Cui et al., 2011).

Bronopol används som biocid i stor utsträckning för att förhindra tillväxt av slembildande mikroorganismer inom massa- och pappersindustrin. Ämnet används även som; konserveringsmedel för textil, papper, läder, gummi och polymermaterial; för burkförpackade produkter; som biocid i kylvatten- och processystem; och i lim och färg.

Registrerad mängd bronopol i Sverige år 2012 var enligt Kemikalieinspektionens produktregister ca 277 ton.

I slembekämpningsmedel är halten bronopol ca 10-20 %.

Bronopol används även omfattande som konserveringsmedel i kosmetika och hygienprodukter och har stor användning som bakteriedödande medel inom kosmetika- och läkemedelsindustrin, vanligen i halter kring 0,01 till 0,1 % (Dye et al., 2007; Kemikalieinspektionen 2-brom-2nitropropan-1,3-diol, 2010).

Regler/förbud

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	PT	
år 2009	1	Biocidprodukter för mänsklig hygien
	3	Hygienbiocidprodukter för veterinärverksamhet
	4	Desinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning
år 2011	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
Review pågår (jan 2013)	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem
	12	Slembekämpningsmedel
	22	Balsamerings- och konserveringsvätskor

Bronopol klassificeras i EU med riskfraserna:

R21/22	Farligt vid hudkontakt och förtäring
R37/38	Irriterar andningsorganen och huden
R 41	Risk för allvarliga ögonskador
R 50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion;

Halter av bronopol i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Av 89 prover som undersöktes beträffande klortalonil kunde ämnet påvisas i endast ett fall, i ett vattenprov, men inte i biota, människa, livsmedel, luft, sediment och slam (tabell 7:1 a).

Biotaprov uppvisade ingen bronopol, i 8 abborrprover, 2 från punktkälla, 3 från diffus urban bakgrund samt 3 från bakgrundssjöar, heller inte i ett musselprov från påverkad hamnmiljö.

Humanprover från urin (6) uppvisade heller ingen halt av ämnet.

I **livsmedel** sågs ingen bronopol, varken i kött (1), mejeriprodukter (1), grönsaker (1) i odlad lax (1) eller i vild lax (2).

Luftprover innehöll heller ingen bronopol, varken vid punktkällor (3) bakgrundsmiljöer (6) eller i urban stadsmiljö (3).

Sediment provtogs intill punktkällor (3) utan bronopolhalt.

I **slam** från 15 avloppsreningsverk och 1 massafabrik sågs ingen bronopol.

I **vatten** kunde bronopol påvisas i 1 av 37 prov (3 %) till en halt av 50 ng/l i 1 av 3 lakvattensprover från deponier. Ingen halt av bronopol ses däremot i; ytvattenprov taget kring punktkälla (6), urban diffust påverkad miljö (6) samt från bakgrundsmiljö (5); i utgående vatten från avloppsreningsverk (14), eller i nederbörd från urban miljö (2) eller från bakgrund (1).

Tabell 7:1 a **Detektion av Bronopol** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2005-2011**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**89**	**1**	**1 %**		
Biota *(fisk/skaldjur)*	8/1	0	0 %		
Human *(urin)*	6	0	0 %		
Livsmedel	6	0	0 %		
Luft	12	0	0 %		
Sediment	3	0	0 %		
Slam	16	1	0 %		
Vatten	37	1	3 %	50	ng/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten av bronopol på akvatiska organismer är låg för fisk och kräftdjur med LC/EC50 mellan 1,6-26 mg/l (tabell 7:1 b), något högre för ostron med EC50 på 0,42 mg/l. Högst akut toxicitet för bronopol uppvisar alger (*Chlorella pyrenoidosa*) med EC50 på 24 µg/l.

Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, visar på måttlig toxicitet av bronopol för fisk på 1,9 mg/l men högre toxicitet för kräftdjur på 0,56 mg/l och högst toxicitet för ostron (*Crassostrea virginica*) med <75 µg/l och alger (*Pseudokirchneriella subcapitata*) med 65 µg/l.

Kroniska värden är observerade på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk.

Lägsta NOEC på 65 µg/l är observerad hos alger (*Pseudokirchneriella subcapitata*)

Med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marin miljö föreslås för bronopol gränsvärden (GV) för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 6 µg/l och $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ på 0,6 µg/l.

Tabell 7:2 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Bronopol**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	**Chlorella pyrenoidosa*	24	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,6	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	26	mg/l
EC50-96h-immob	Ostron	*Crassostrea virginica*	0,42	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-96h	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	65	µg/l
NOEC-2d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	560	µg/l
NOEC-49d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	1,9	mg/l
NOEC-96h-Immob	Ostron	*Crassostrea virginica*	<75	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			6	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,6	µg/l

Data från: ECOTOX Database, undantaget * Cui et al., 2011

Hälsorisker

Vid oralt intag har måttliga förgiftningssymptom iakttagits i försöksdjur, sömnighet, nasalpåverkan, flämtande, konvulsioner, med LD50 på 300-350 mg/kg för råtta.
Bronopol är irriterande för hud och har gett allvarliga skador på råtta med ödem, blödningar, andningssvårigheter och lungskador. LD50 dermalt för råtta är 64-160 mg/kg.
Ämnet är också starkt irriterande och skadligt för ögon.
Bronopol kan delvis omvandlas till formaldehyd och små mängder nitrit och har därför potential att bilda potentiellt carcinogena nitrosaminer.
Ämnet bör därför i möjligaste mån undvikas eller brukas i låga halter i kosmetika. Tillverkare är instruerade av myndigheter att ”undvika bildning av nitrosaminer” genom att ta bort aminer och amider från formuleringar, ta bort bronopol eller att använda nitrosamininhibitorer.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b **T** -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas bronopol existera i både gasfas och partikulär fas i atmosfären. I gasfas degraderas bronopol av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på 4 dagar. Partikulärt bunden bronopol i luft kan utfalla som deposition (HSDB-Bronopol, 2010).
Volatilisering av bronopol från jord och vatten förväntas försumbar med beaktande av ämnets låga ångtryck och Henrys lags konstant (HSDB-Bronopol, 2010).

Bronopol har ett lågt K_{OC} på 5 ml/g och förväntas ha en hög rörlighet i jord. Bronopol ses p.g.a. sin breda antimikrobiella aktivitet inte vara biodegraderbart (HSDB-Bronopol, 2010; Cui et al., 2011). Bronopol bryts dock ned snabbt i mark och vatten genom hydrolys med en halveringstid på ca 5 dagar vid pH 6,7 och ca 2 h vid pH 9, samt genom fotolys med observerade halveringstid i laboratorieförsök på ca 2 dagar (USEPA RED Bronopol 2006) eller i naturliga vatten på 10-26 min (Cui et al., 2011).

I vatten/sediment-system förväntas ämnet inte adsorbera till partiklar och sediment baserat på ämnets låga K_{OC}.
Bronopol är inte att betrakta som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

BCF för bronopol har beräknats till 0,6 l/kg (HSDB-Bronopol, 2010) varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000; ECHA-REACH, 2012).

Bronopol är inte att betrakta som toxiskt enligt EU:s normer: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är måttligt låga, med det lägsta värdet uppmätt för alger (*Pseudokirchneriella* subcapitata) på 65 µg/l vilket inte är under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012). De akuta effektvärdena för bronopols toxicitet understiger dock i alger (*Chlorella pyrenoidosa*) med EC50 på 24 µg/l EU:s screeningkriterium för toxicitet (kriterium T: <0,1 mg/l; ECHA/REACH, 2012). Bronopol kan därför betraktas som potentiellt toxiskt. Beroende av dess snabba nedbrytning är dock ämnet i sig ej att betrakta som en fara.

Baserat på måttlig akut toxicitet, med lägst uppmätta LC50-värdet för alger (*Chlorella pyrenoidosa*) på 24 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) riskklassas bronopol som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer

Metaboliter:
Bronopol hydrolyseras snabbt i naturliga vatten till mer stabila 2-brom-2-nitroetanol (BNE) och bromnitrometan (BNM). Dessa degraderingsprodukter (BNE and BNM), är mer persistenta och mer toxiska än bronopol. De ackumulerar troligen i naturliga vatten och resulterar potentiellt i högre och mer långlivade skadliga effekter än moderföreningen. Andra omvandlingsprodukter från bronopol är formaldehyd (FA), nitrometan NM och tris(hydroxymetyl)nitrometan (TNM). Av dessa har TNM, BNM, NM och FA potentiellt misstänkta egenskaper som mutagena och carcinogena.
Bronopolprodukter innehåller ofta också upp till 25 % förorening från tillverkningsprocessen av 2-hydroxymetyl-2-nitropropan-1,3-diol. Denna förorening är en känd formaldehydbildare. Den används som biocid i andra sammanhang bl.a. i skärvätskor och effekten uppnås genom formaldehydbildning (Kemikalieinspektionen 2-brom-2nitropropan-1,3-diol, 2010).
Alltså uppvisar dessa transformeringsprodukter från bronopol, med troligen högre persistens och toxicitet, troligen potentiella risker för miljön även om bronopol är helt degraderat.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Bronopol släpps ut i miljön från dess bruk som biocid inom industrin, i färger, som konserveringsmedel i diverse produkter och från dess spridda bruk i kosmetika, hygien- och badartiklar. Ämnet sprids inte nämvärt i luft men har en hög rörlighet i mark och är mycket vattenlösligt. Då ämnet bryts ned snabbt blir spridningen i miljön ändå låg. Däremot bildar bronopol flera omvandlingsprodukter som är mer persistenta och potentiellt ackumulerande.

Sammanfattning

Bronopol detekterades i endast ett av de insamlade proverna, förmodligen på grund av ämnets snabba nedbrytning. Provet med halt av bronopol kom från lakvatten från en deponi men uppvisade en halt understigande föreslaget gränsvärde ca 100 gånger varför ingen oro föreligger. Dock bör accentueras att bronopol degraderas och omvandlas till ett flertal produkter som är långt mer persistenta och toxiska än moderföreningar, några potentiellt mutagena och carcinogena.
Dessa föreningar; 2-brom-2-nitroetanol (BNE), bromnitrometan (BNM), formaldehyd (FA), nitrometan(NM), tris(hydroxymetyl)nitrometan (TNM) samt 2-hydroxymetyl-2-nitropropan-1,3-diol kan därför ackumulera i miljön och utöva stor skada även fast bronopol är helt degraderat och bör därför i framtiden screenas vid utsläppsplatser och potentiella spridningsområden.

Slutsatser

- Bronopol påträffades trots spridd användning endast i ett prov långt underskridande effektvärden.
- Den låga fynd-frekvensen n beror troligen på bronopols snabba nedbrytning.
- Ämnet är inte persistent eller bioackumulerande och måttligt toxiskt.
- Det finns således inte något behov av vidare screening av Bronopol
- Däremot finns största anledning at screena de mer persistenta, toxiska och möjligen carcinogena omvandlingsprodukterna från bronopol som högst troligen ackumulerar trots frånvaron av bronopol.

Referenser

Cui N, Zhang X, Xie Q, Wang S, Chen J, Huang L, Qiao X, Li X & Cai X. Toxicity profile of labile preservative bronopol in water: The role of more persistent and toxic transformation products. Environmental Pollution 159 (2011), 609-615. URL: (sidan besökt 2014-08-19) http://ac.els-cdn.com/S0269749110004562/1-s2.0-S0269749110004562-main.pdf?_tid=a33a03d6-2781-11e4-84de-00000aacb35f&acdnat=1408440027_71a60c8b1b80baab6bb579ab59f71376

Dye C, Schlabach M, Green J, Remberger M, Kaj L, Palm-Cousins A, Brorström-Lundén E, 2007. Bronopol, Resorcinol, m-Cresol and Triclosan in the Nordic Environment. TemaNord 2007:585, Nordic Council of Ministers, Copenhagen 2007. URL: (sidan besökt 2014-08-19) http://nordicscreening.org/index.php?module=Pagesetter&type=file&func=get&tid=5&fid=reportfile&pid=2

HSDB-Bronopol, 2010. Hazardous Substances Data Bank, Bronopol, uppdaterad 2010-09-07). URL: (sidan besökt 2014-08-18) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~bXepe0:1

Kemikalieinspektionen 2-brom-2nitropropan-1,3-diol, 2010. URL: (sidan besökt 2014-08-19) https://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/nitropropan.htm

USEPA, RED Bronopol, 1996. United States Environmental Protection Agency, 1996. Bronopol: re-registration eligibility decision (RED). Washington, D.C., 20460. URL: (sidan besökt 2014-08-19) www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/2770red.pdf.

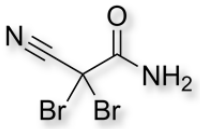
Wang, 2002. http://ac.els-cdn.com/S073170850200078X/1-s2.0-S073170850200078X-main.pdf?_tid=36adda58-2781-11e4-b718-00000aacb362&acdnat=1408439845_5ce545cbd977a5e234bc9c1cd58b0924

7.2 2,2-Dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA)

Fysikaliska egenskaper

$C_3H_2Br_2N_2O$

CAS#:	10222-01-2
MW:	242
Synonym:	DBNPA
Eng:	2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamide
IUPAC:	2,2-Dibromo-2-cyanoacetamide
Kokpunkt:	190 °C
Vattenlöslighet:	15 g/l (25 °C)
Ångtryck:	0,12 Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	0,8 (pH 7)
K_{OC}:	65
Henrys lags K_H:	1,9 mPa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	-



Data från: HSDB-2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamide, 2002

Ämnesbeskrivning
Vitt-gulvitt kristallint fast ämne, mild antiseptisk doft.
Algicid, baktericid och fungicid.

Bakgrund/användning

2,2-dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA) används för att förhindra tillväxt av slembildande mikroorganismer inom pappers- och cellulosaindustrin. Ämnet används också som; biocid i kylvatten- och processystem; som konserveringsmedel för textil, papper, läder, gummi och polymermaterial; vid pappersframställning; och i inomhusfärg. Registrerad mängd DBNPA i Sverige år 2012 var enligt Kemikalieinspektionens produktregister ca 222 ton.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	**PT**	
år 2009	1	Biocidprodukter för mänsklig hygien
	5	Desinfektionsmedel för dricksvatten
år 2011	3	Hygienbiocidprodukter för veterinärverksamhet
	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
Review		
pågår (januari 2013)	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	4	Desinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem
	12	Slembekämpningsmedel
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning

DBNPA klassificeras i EU med riskfraserna:

R 23/25	Giftigt vid inandning och förtäring
R 38	Irriterar huden
R 41	Risk för allvarliga ögonskador
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion;

Halter av 2,2-dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA) i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

*I 49 prover sågs **ingen** halt av 2,2-dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA), i varken luft, mark, sediment, slam eller vatten (tabell 7:2 a).*

Luft provtogs vid punktkällor (2), i urban bakgrund (1) samt i bakgrundsmiljö (2).
Mark provtogs i urban bakgrund (2) och vid punktkällor vid massa/pappers-industrier (2).
Sediment provtogs i bakgrundssjöar (2) och urban bakgrundsmiljö (3).
Slam provtogs vid 5 avloppsreningsverk (5) samt från urbant dagvatten (3).
Vatten provtogs i ytvatten (7), ingående (5) och utgående (5) vatten från avloppsreningsverk, ingående (1) och utgående (1) vatten från rening av massa-/pappersindustri, dagvatten från urban bakgrund (5) samt punktkälla (1) samt lakvatten från deponi (2).

Tabell 7:2 a **Detektion av 2,2-Dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA)** i prover från Naturvårds-verkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2008-2009**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Halter	Enhet
Alla	**49**	**0**		
Luft	5	0		
Mark	4	0		
Sediment	5	0		
Slam	8	0		
Vatten	27	0		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för 2,2-dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA) på akvatiska organismer är måttlig för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 0,3-1,0 mg/l (tabell 7:2 b).
Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, varierar mellan 50-470 µg/l (tabell 7:2 b) observerade på endast två trofinivåer; i kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC på 50 µg/l är observerad hos kräftdjur (*Daphnia magna*).

Tabell 7:2 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **2,2-Dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	0,30*	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,9	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	1,0	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-28d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	50	µg/l
NOEC-87d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	470	µg/l

Data från: Klaine et al., 1996.

Hälsorisker

2,2-dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA) är giftigt vid inandning och förtäring. LD50 för marsvin/kaniner har visats på 118 mg/kg. Försöksdjuren uppvisade depression, utmattning/kollaps, försvårad andning och viktförlust.
Dermala tester på försöksdjur visar att DNPA är måttligt till kraftigt irriterande för huden med nekros och ödem som resultat.

Vid inandning och exponering av DNPA har allvarliga och bestående ögonskador setts i försöksdjur.
Dermala studier på marsvin har visat att DNPA också har sensitiserande egenskaper vilket kan leda till allergi [Ovanstående: US EPA, 1994].

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas 2,2-dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA) existera i både gasfas och partikulär fas i atmosfären. I gasfas degraderas DBNPA av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 8 dagar. Partikulärt bunden DBNPA i luft kan utfalla som deposition (HSDB-2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamide, 2002).
Volatilisering av DBNPA från jord och vatten förväntas försumbar med beaktande av ämnets låga ångtryck och Henrys lags konstant (HSDB-2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamide, 2002).

DBNPA har ett lågt K_{OC} på 65 ml/g och förväntas ha en hög rörlighet i jord. DBNPA degraderas snabbt i jord, via biodegradering eller via abiotisk degradering beroende av pH, med en halveringstid på ca 4-25 h.

I vatten/sediment-system förväntas ämnet inte adsorbera till partiklar och sediment baserat på ämnets låga K_{OC}. I vattenfasen sker degradering av DBNPA snabbt med en halveringstid < 4h, via biodegradering eller abiotiskt beroende av pH, t.ex. ökar hydrolys av ämnet med ökat pH (HSDB-2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamide, 2002).

DBNPA är inte att betrakta som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

BCF för DBNPA har beräknats till 2,4 l/kg (HSDB-2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamide, 2002) varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000; ECHA-REACH, 2012).

DBNPA är inte att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för kräftdjur (*Daphnia magna*) på 50 µg/l vilket inte är under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012). Dock saknas kroniska effektvärden för alger men inte heller de akuta effektvärdena för DBNPA:s toxicitet understiger EU:s screeningkriterium för toxicitet (kriterium T: <0,1 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på måttlig akut toxicitet, med lägst uppmätta LC50-värdet för alger (*Selenastrum capricornutum*) på 0,3 mg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) riskklassas DBNPA som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

2,2-dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA) släpps ut i miljön från dess bruk som baktericid, fungicid och algicid inom fr.a. industrin, i färger och som konserveringsmedel i diverse produkter. Ämnet sprids inte nämvärt i luft men har en hög rörlighet i mark och är mycket vattenlösligt. Då ämnet bryts ned snabbt blir spridningen i miljön ändå låg.

Sammanfattning

DBNPA kunde inte detekteras i något av de insamlade proverna, förmodligen på grund av snabb nedbrytning.

Slutsatser

- 2,2-dibrom-2-cyanoacetamid (DBNPA) påträffades inte i några prov, troligen då ämnet snabbt bryts ned.
- DBNPA är inte persistent eller bioackumulerande.
- DBNPA är måttligt toxiskt.
- Det finns således inte något behov av vidare screening av DBNPA.

Referenser

Klaine SJ, Cobb GP, Dickerson RL, Dixon KR, Kendall RJ, Smith EE & Solomon KR, 1996. Annual Review: An ecological risk assessment for the use of the biocide, dibromonitrilopropionamide (DBNPA), in industrial cooling systems. Environmental Toxicology and Chemistry, 15 (1), 21–30.

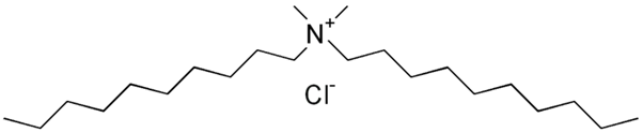
HSDB-2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamide, 2002. Hazardous Substances Data Bank, 2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamide, uppdaterad 2002-08-29). URL: (sidan besökt 2014-08-12) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi- bin/sis/search2/f?./temp/~gar65u:1

US EPA, 1994. Reregistration Eligibility Decision (RED) 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide (DBNPA). United States Environmental Protection Agency, Prevention, Pesticides and Toxic Substances, September 1994. URL: (sidan besökt 2014-08-18) http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/3056.pdf

7.3 *N*-Didecyldimetylammoniumklorid

Fysikaliska egenskaper

$C_{22}H_{48}ClN$



CAS#:	7173-51-5
MW:	362,1
Synonym:	DDAC
Eng:	Didecyldimethylammonium chloride
IUPAC:	*N,N*-Didecyl-*N,N*-dimethylammonium Chloride
Smältpunkt:	188-205 °C
Kokpunkt:	Sönderfall startar vid 280 °C
Vattenlöslighet:	500 g/l (20 °C, pH 2,2-9,2)
Ångtryck:	5,9 x 10^{-6} Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	ca 0
K_{OC}:	140 000- 1 600 000 ml/g
Henrys lags K_H:	4,27 x 10^{-9} Pa m^3 mol^{-1} (20 °C)
pKa:	-

Data från: ECHA REACH database

Ämnesbeskrivning
Vitt/gulvitt hopklumpande pulver, svampdoft.
Fungicid baktericid, insekticid och algicid.
Katjoniskt ytaktivt ämne.

Bakgrund/användning

N-Didecyldimetylammoniumklorid (DDAC), en kvarternär ammoniumförening, är ett katjoniskt ytaktivt ämne. DDAC interagerar med och stör fosfolipidernas dubbellager i cellers membranstrukturer och cellväggar och påverkar därmed negativt permeabilitet, membrantransport, cellandning och energiomvandling. DDAC kan även verka genom att underlätta upptaget av andra biocider, s.k. booster-verkan.

DDAC används som desinfektionsmedel i allmänna och privata utrymmen samt i industrin och vid hantering av livsmedel och djurfoder.
DDAC används även i rengöringsmedel, som konserveringsmedel för burkförpackade produkter, i biocidprodukter för humanbruk och i veterinärverksamhet. Vidare används DDAC också som konserveringsmedel för kylvatten och processystem, i vattenbaserade färger samt som impregneringsmedel i trävaror.

2011 registrerades i Sverige enligt Kemikalieinspektionens produktregister totalt 317 ton DDAC varav 278 ton exporterades, till största delen desinfektionsmedel. Den återstående mängden på ca 12 ton användes till ca halvdelen inom färgindustri/färghandel varvid den andra halvdelen i stort utgjordes av städ-/sanerings-/skorstensfejarföretag, användning i massa-/pappers- och tvättmedelsindustrin samt vid livsmedelsframställning och detalj- och partihandel. En mindre användning fanns inom hotell och restaurang, inom sjukvård och veterinärverksamhet, som träskyddsmedel och i jordbruk.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

	PT	
Godkänd		
fr. februari 2015	8	Träskyddsmedel
Förbud	16	Molluskicider
år 2008	18	Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur
år 2009	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning
år 2011	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
Review		
pågår	1	Biocidprodukter för mänsklig hygien
(januari 2013)	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	3	Hygienbiocidprodukter för veterinärverksamhet
	4	Desinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem
	12	Slembekämpningsmedel

N-Didecyldimetylammoniumklorid (DDAC), klassificeras i EU med riskfraserna:

R 22	Farligt vid förtäring
R 34	Frätande
R 50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion;

Halter av N-didecyldimetylammoniumklorid (DDAC) i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

N-Didecyldimetylammoniumklorid (DDAC) påvisades i 29 av 72 prover (40 %), i sediment, slam och vatten men inte i biota, människa och livsmedel (tabell 7:3 a).

I **biota** påvisade abborrprover (3) ingen halt av DDAC.

I människa visade urinprover (6) likaså inga halter av ämnet.

I livsmedel kunde heller inte DDAC påvisas i varken vild (2) eller odlad (1) lax, grönsaker (1), mejeriprodukter (1) eller kött(1).

I **sediment** detekterades DDAC i 3 av 13 prov (23 %), från diffust påverkad miljö centralt i Stockholm men inte i mer perifer påverkad miljö eller i bakgrundsmiljö.

I **slam** påvisades dock DDAC i alla prover (22) med halter mellan 220-61000 µg/kg TS (tabell 7:3a) som alla kom från avloppsreningsverk utom ett som kom från en limfabrik.

I **vatten** med prover från påverkad miljö och bakgrund kunde DDAC identifieras i 4 av 22 prover (18 %) med halter mellan 11-170 ng/l,

Precisering av vattenproverna

I *grundvatten* (2) hittades ingen halt av DDAC. Från diffust påverkad miljö sågs ämnet *i utgående vatten från avloppsreningsverk* i 1 av 4 prov (25 %, 170 ng/l). Dock hade två övriga prov höga mätvärden men även hög detektionsgräns. I 2 av 2 prover (100 %) från punktkälla, *utgående vatten från sjukhus*, kunde DDAC också

påvisas. I *lakvatten från deponi* (5) detekterades DDAC i ett prov, från 2008, eventuellt p.g.a. förbättrad mätteknik då de andra 4 lakvattensproverna från 2005 hade högre mätvärden men också högre kvantifieringsgräns. I *ytvatten* påvisades ingen DDAC vare sig från diffus miljö (6) eller från bakgrundsmiljö (3).

Tabell 7:3 a **Detektion av N-didecyldimetylammoniumklorid (DDAC)** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2004-2008**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**72**	**29**	**40 %**		
Biota (*abborre*)	3	0	0 %		
Human (*urin*)	6	0	0 %		
Livsmedel	6	0	0 %		
Sediment	13	3	23 %	59-140	µg/kg TS
Slam	22	22	100 %	220-61000	µg/kg TS
Vatten	22	4	18 %	11-170	ng/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

N-didecyldimetylammoniumklorid (DDAC) har en hög akut toxicitet för fisk och kräftdjur med EC/LC-50 mellan 21-190 µg/l (tabell 7:3 b). För DDAC finns kroniska NOEC studier från tre trofinivåer; alger, kräftdjur och fisk. Den högsta kroniska toxiciteten av DDAC ses för kräftdjur (*Daphnia magna*) med ett NOEC-värde på 10 µg/l. En säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten ger ett gränsvärde för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på **1 µg/l**.

Tabell 7:3 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **N-didecyldimetylammoniumklorid (DDAC)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	21	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	62	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	0,19	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-96h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	11	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	10	µg/l
NOEC-34d-tillväxt	Fisk	*Brachydanio rerio*	32,2	µg/l
Bentiskt				
NOEC-28d-mort/tillväxt	Fjädermygga	*Chironomus tentans*	*530* *356*	mg/kg TS mg/kg vv
Avloppsslam				
EC50-respiration inhibition	Mikroorganismer	*Aktiverat avloppsslam*	11	mg/kg TS
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			1	µg/l
$PNEC_{SEDIMENT}$			5,3 3,6	mg/kg TS mg/kg vv

Hälsorisker

DDAC är klassat som farligt vid förtäring, LD50 råtta = 238 mg/kg/kv med skador observerade på matsmältningskanal och mikroflora.
Ämnet är även frätande och kan orsaka allvarliga skador på hud och ögon.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b T -

Volatilisering av N-didecyldimetylammoniumklorid (DDAC) från jord och vatten förväntas försumbar. Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas DDAC existera i den partikulära fasen av atmosfären varifrån ämnet kan utfalla som deposition. Ämnet är stabilt mot fotolys.

DDAC har ett mycket högt K_{OC} (140 000- 1 600 000 ml/g) medförande orörlighet i jord samt mycket hög adsorption till organiskt material. Positivt laddade katjon-surfaktanter binder starkt till negativt laddade ytor i jord, slam, och sediment. Nedbrytning av ämnet i jord går snabbt, 95 % av ämnet har setts biodegraderat på 21 dagar i laboratorietest.

DDAC är stabilt mot hydrolys vid pH 5,7 och pH 9. En 97 % biodegradering av ämnet i vatten har påvisats efter 30 dagar. I vatten/sediment-system beräknas DDAC ha en hög affinitet till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess mycket höga K_{OC}-värden. Biodegraderingstest i vatten/sediment-system och har också visat att DDAC lätt migrerar och adsorberas till sedimentfasen där DDAC vidare har indikerats vara stabilt mot degradering med en halveringstid överstigande 120 dagar [hela avsnittet; HSDB-DDAC, 2010; AR-DDAC, 2012].
DDAC kan betraktas som potentiellt persistent i betraktande av indikation på lång nedbrytningstid i sediment (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

DDAC uppvisar ett måttligt uppmätt BCF i fisk (blågälad solabborre, *Lepomis macrochirus*) på 81 l/kg och definieras ej som bioackumulerande i akvatiska organismer (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012).

DDAC är att betrakta som toxiskt. De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är relativt låga för fisk, kräftdjur och alger, med det lägsta värdet uppmätt *för Daphnia magna* på 10µg/l. (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Den akuta toxiciteten är hög för fisk, kräftdjur och alger med lägsta effektvärdet för algen *Selenastrum capricornutum* med EC50 på 21 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), riskklassas dock DDAC som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

N-didecyldimetylammoniumklorid (DDAC) släpps ut i miljön i egenskap av sin vitt spridda användning som; disinfektionsmedel, rengöringsmedel, konserveringsmedel, antiseptika och vid träskyddsbehandling. Också sprids ämnet via användning i färger som konserveringsmedel, algicid och fungicid.

Sammanfattning

Av 72 prover identifierades N-didecyldimetylammoniumklorid (DDAC) vid en hög frekvens (40 %).

I **biota** (fisk) och **människa** påvisades inga halter av ämnet, inte heller i livsmedel som lax, grönsaker, mejeriprodukter eller kött.

I **sediment** detekterades DDAC i 23 % av prover, från diffust påverkad urban miljö, dock i halter långt under gränsvärde för effektskador på bentiska organismer, med riskfaktor PEC/PNEC på mellan 0,011-0,026.

I **slam** påvisades dock DDAC i *alla* prover och med till synes mycket höga halter av ämnet. Inget PNEC för slam är tillgängligt men om PNEC för sediment används som tillämpligt för avloppsslam fås en fingervisning om riskläget i slam. Riskfaktorn PEC/PNEC i slam ligger då mellan 0,041-12,5 med 55 % av proverna överstigande riskgränsen för sediment.

I **vatten** med prover från påverkad miljö och bakgrund kunde DDAC identifieras i 18 % av proverna dock till relativt låga halter med en riskfaktor PEC/PNEC mellan 0,011-0,17 i utgående vatten från avloppsreningsverk, utgående vatten från sjukhus samt i lakvatten från deponi.

Slutsatser

- N-didecyldimetylammoniumklorid (DDAC) har påvisats i alla slamprover från avloppsreningsverk och vid lägre frekvens även i sediment och utgående avloppsvatten samt i lakvatten.
- Halterna i avloppsslam av DDAC har en trolig effektpåverkan men i sediment och vattenprover inger halterna ej oro.
- De relativt höga halterna av DDAC i avloppsslam visar på diffus spridning samt en effektiv rening av ämnet i avloppsreningsverk.
- Fortsatt allmän screening av DDAC rekommenderas inte men däremot en regelbunden provtagning i avloppsslam.

Referenser

AR-DDAC, 2012. Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I to Directive 98/8/EC, assessment Report - Didecyldimethylammonium chloride, Product-type PT 8 (Wood preservative), 21st September 2012.

HSDB-DDAC, 2010. Didecyl dimethyl ammonium chloride, Hazardous Substances Data Bank. URL: (sidan besökt 2014-02-28) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~bH33oX:1

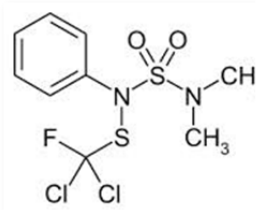
ECHA REACH database**.** URL: http://www.echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances/reach-2013/overview;jsessionid=2DFC5241451BBFC98510AC5959277BFC.live2

7.4 Diklofluanid

Fysikaliska egenskaper

$C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$

CAS#:	1085-98-9
MW:	333,2
Eng:	Dichlofluanid
Synonym:	1,1-dichloro-*N*-[(dimethylamino)sulfonyl]-1-fluoro-*N*-phenylmethanesulfenamide
IUPAC:	*N*-dichlorofluoromethylthio-*N′,N′*-dimethyl-N-phenylsulfamide
Smältpunkt:	103,2-104 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller
Vattenlöslighet:	1,58 mg/l (20 °C, pH 4)
Ångtryck:	$2{,}15 \times 10^{-5}$ Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	3,5
K_{OC}:	1 100-1 344 ml/g
Henrys lags K_H:	4.5×10^{-3} Pa m^3 mol^{-1}
pKa:	-



Data från: EC AR Dichlofluanid, 2006; HSDB-Dichlofluanid, 2003

Ämnesbeskrivning
vitt/vitgult pulver med karakteristisk mustig odör.
Fungicid

Bakgrund/användning

Diklofluanid är förutom avsaknad av en metylgrupp på bensenringen identisk med tolylfluanid (se ovan; 7:28) och verkar likaså som fungicid genom sin fluordiklormetansulfenylgrupp (Kemikalieinspektionen - Tolylfluanid, 2011). Ämnet används främst som biocid i färger och träoljor för exteriört bruk för att hindra att färgen möglar under lagring och på den målade ytan.
Den registrerade mängden diklofluanid i Sverige år 2011 var ca 3,5 ton.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Godkänd	**PT**	
år 2009	8	Träskyddsmedel
Förbud		
år 2011	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
Review		
pågår	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
(januari 2013)	21	Antifoulingprodukter

Diklofluanid klassificeras i EU med riskfraserna:

R 20	Farligt vid inandning
R 36	Irriterar ögonen
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av diklofluanid i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Av 66 prover som undersöktes beträffande diklofluanid kunde ämnet inte alls påvisas, i varken mark, sediment, slam eller vatten (tabell 7:4 a).

Mark provtogs utan halt av diklofluanid invid 3 bakgrundssjöar och vid 3 punktkällor.

Sediment provtogs utan närvaro av ämnet i 3 prov från bakgrundssjöar, 10 från punktkällor (färgfabrik/trälager) och 1 från diffust påverkad miljö.

I **slam** från 4 reningsverk och 1 färgfabrik sågs ingen närvaro av diklofluanid.

I **vatten** kunde ingen halt av diklofluanid påvisas i 41 prover; *ytvattenprov* taget kring punktkälla (28), från bakgrundssjö (1), ytvatten från diffust påverkad miljö (3) samt *ingående* (2) och *utgående* (7) *vatten från avloppsreningsverk*.

Tabell 7:4 a **Detektion av Diklofluanid** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2007-2008**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Halter	Enhet
Alla	**66**	**0**		
Mark	6	0		
Sediment	14	0		
Slam	5	0		
Vatten	41	0		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för diklofluanid på akvatiska organismer är relativt hög för fisk och kräftdjur med LC/EC50 mellan 10-420 µg/l men låg för alger (tabell 7:4 b). Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt av diklofluanid, NOEC, är likaledes låga för fisk och kräftdjur med värden mellan 2,65-4,55 µg/l (tabell 7:4 b) men på 1,0 mg/l för alger. Lägsta NOEC på 2,65 µg/l är observerad hos hinnkräfta (*Daphnia magna*). Med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten föreslås ett gränsvärde (GV) för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 0,26 µg/l.

Tabell 7:4 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Diklofluanid**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	15	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	420	µg /l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	10	µg /l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-96h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	1	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	2,65	µg /l
NOEC-21d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	4,55	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,26	µg/l

Data från: EC AR Dichlofluanid, 2006

Hälsorisker

Diklofluanid har låg akut toxicitet vid oralt och dermalt intag men är farligt vid inandning.
Ämnet är också irriterande för ögonen och kan ge viss irritation i andningsvägarna.
Diklofluanid kan ge allergi vid hudkontakt.
En metabolit vid degradering av diklofluanid, *N,N*-dimetylsulfamid (DMS), kan vid närvaro av ozon som ofta används vid dricksvattensrening omvandlas till *N*-nitrosodimetylamin (NDMA) som är skadlig för hälsan (EG 2007/322). NDMA är genotoxiskt och mutagent och klassificeras i EU som cancerframkallande ämne 1B "förmodat cancerframkallande för människor" (EC AR tolylfluanid, 2009).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b T -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas diklofluanid existera i både gasfas och partikulär fas i atmosfären. I gasfas degraderas diklofluanid av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 1 dag. Partikulärt bunden diklofluanid i luft kan utfalla som deposition.
Volatilisering av Diklofluanid från jord och vatten förväntas försumbar med beaktande av ämnets låga ångtryck och Henrys lags konstant (HSDB-Dichlofluanid, 2003).
Diklofluanid har med ett högt både log K_{OW} och K_{OC} en låg rörlighet i jord och adsorberar till organiskt material och partiklar (HSDB-Dichlofluanid, 2003).
Diklofluanid fotodegraderas inte. Ämnet hydrolyseras dock snabbt i jord och biodegraderas även snabbt till DMSA (N,N-dimetyl-N'-fenylsulfamid), med en halveringstid för diklofluanid i jord <1 dag (EC AR Dichlofluanid, 2006).
Ämnet hydrolyseras mycket snabbt i vatten med en halveringstid på ca 15 d vid pH 4 (22 °C), 26 h vid pH 7 (20 °C) och snabbare än mätbart vid pH 9. Diklofluanid degraderas även snabbt i sediment.
Diklofluanid kan inte betraktas som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

BCF för diklofluanid i fisk (*Lepomis macrochirus*) har observerats till 72 l/kg (EC AR Diklofluanid, 2006) varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA-REACH, 2012).

Diklofluanid är att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för kräftdjur (*Daphnia magna*) på 2,65 µg/l vilket är under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på hög akut toxicitet, med lägst uppmätta EC50-värdet för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 10 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) riskklassas diklofluanid som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer

Metaboliter

Den primära metaboliten till diklofluanid *N,N*-dimetyl-*N*'-fenylsulfamid (DMSA), är mycket rörlig i jord, är stabilare än moderföreningen diklofluanid men befaras inte bioackumulera. DMSA har låg både akut och kronisk toxicitet och halterna befaras främst kunna bli oroande vid punktkällor som träimpregneringsanläggningar. I likhet med den snarlika föreningen tolylfluanid (se ovan; 7:28) bryts DMSA med tiden ned ytterligare till *N,N*-dimetylsulfamid (DMS) som påvisats kunna bilda skadliga nitrosaminer vid kontakt med ozon.

DMS är mycket hydrofilt och binder inte till jord, partiklar och sediment, och är svårt att avlägsna vid rening av avloppsvatten. DMS är också mycket persistent med en halveringstid i vatten >1000 dagar. En studie av grundvatten i 23 länder i Europa visade på DMS som en av de vanligast detekterade substanserna med halter som översteg den europeiska grundvatten-kvalitetsstandarden på 100 ng/l. Halterna översteg standarden i 8 av 23 prover med ett medelvärde på 332 ng/l och en maximal koncentration på 52 000 ng/l. I en studie över tyska grundvatten, råvatten, ytvatten och dricksvatten detekterades DMS i 65 % av 600 prover vid koncentrationer upp till 63 000 ng/L [Ovanstående stycke från; NIVA, 2012].

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Diklofluanid sprids i miljön vid punktkällor vid tillverkning i färgindustri samt diffust vid dess användning i färger, trävaruimpregnering och från behandlade båtbottnar.

Ämnets rörlighet är liten i mark, varför risken för kontaminering av dricksvatten är låg, och ämnet degraderas snabbt. Diklofluanids metaboliter DMSA och DMS är dock lättrörliga och kan förväntas spridas till ytvatten och grundvatten, framförallt DMS som är mycket persistent.

Sammanfattning

Av 66 prover som undersöktes beträffande diklofluanid kunde ämnet inte påvisas i någon matris, i varken **mark**, **sediment**, **slam** eller **vatten** med ursprung i både punktkällor, diffust påverkad miljö och bakgrundsmiljö.

En anledning till detta torde vara ämnets mycket snabba nedbrytning till framförallt DMSA som med tiden bryts ned vidare till den persistenta DMS.

Slutsatser

- Diklofluanid återfanns inte i något prov, högst troligen beroende av ämnets snabba hydrolys.
- Diklofluanid-metaboliten *N,N*-dimetylsulfamid (DMS) har påvisats kunna bilda cancerogena nitrosaminer och har återfunnits i ytvatten och grundvatten i bl.a. Tyskland.
- Det rekommenderas därför undersökning för att se om DMS förekommer även i svenska miljöer, i matriser som grundvatten och ytvatten kring punktkällor som färgfabriker, trävarulager och båthamnar.

Referenser

EC AR Dichlofluanid, 2009. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in annex I to directive 98/8/EC. Assessment report, Dichlofluanid, PT8, November 2006. URL: (sidan besökt 2014-03-12) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_1085-98-9_PT08_en.pdf

HSDB-Dichlofluanid, 2003. Hazardous Substances Data Bank, Dichlofluanid, uppdaterad 2003-02-14. URL: (sidan besökt 2014-03-12) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~fhTnyh:1

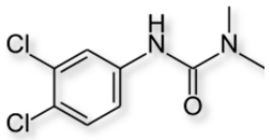
NIVA, 2012. Screening of selected alkylphenolic compounds, biocides, rodenticides and current use pesticides. Statlig program for forurensningsovervåking, rapportnr. 1116/2012, TA 2899, 2012, NIVA, Oslo, April 2012. URL: (sidan läst 2014-10-12) http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/2899/ta2899.pdf

7.5 Diuron

Fysikaliska egenskaper

$C_9H_{10}C_{l2}N_2O$

CAS#:	330-54-1
MW:	233,09
Synonym:	DCMU, (ingår i Karmex 80)
IUPAC:	3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea.
Smältpunkt:	156 °C (1013 hPa)
Kokpunkt:	355-357 °C (1013 hPa)
Vattenlöslighet:	28,8 mg/l (20 °C)
Ångtryck:	7,6 x10^{-7} Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	2,89 (20 °C, pH 7,01)
K_{OC}:	224-879 ml/g
Henrys lags K_H:	2.03 x 10 -6 Pa m^3 mol^{-1} (20 °C) - extremt non-volatil
pKa:	-



Data från: HSDB-Diuron, 2011; ECHA REACH database, 2013

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, vitt/gulvitt kristallint pulver, svag doft.
Herbicid och algicid.
Svagt lösligt i vatten, mycket löslig i organiska lösningsmedel.

Bakgrund/användning

Diuron verkar genom att hämma fotosyntesen genom blockad av Fotosystem II: s elektrontransport till plastoquinon.
Diuron användes tidigare som ett viktigt ogräsbekämpningsmedel på banvallar, grusgångar, gårdsplaner, industritomter, vägar/dikesrenar och på upplagsplatser. I Sverige är diuron förbjudet som växtskyddsmedel sedan 1993. Diuron har också använts som träskyddsmedel samt som komponent i limmer, färg och lacker inom verkstadsindustrin. Fram till år 2008 användes diuron även vid bottenmålning av båtar som ersättning för de förbjudna organiska tennföreningarna.
I Kemikalieinspektionens produktregister för år 2011 finns 21,4 ton diuron registrerat i 129 produkter. Denna mängd av diuron har ursprung i dess användning som konservering i ytbeläggningar/färg samt byggnadssten.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	**PT**	
(år 2008)	21	Antifoulingprodukter
(år 2009)	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
Review		
pågår	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
(jan 2013)	10	Konserveringsmedel för byggnadssten

Diuron är förbjudet i Sverige sedan 1993 som växtskyddsmedel, är en prioriterad substans i EU:s vattendirektiv (WFD, 2000/60/EG). Europeiska Kommissionen

beslöt år 2007 att inte godkänna ämnet som växtskyddsmedel men beslöt år 2008 att tillåta en begränsad användning av ämnet (EC SANCO/2184/2008). Som biocidprodukt är diuron förbjudet som antifouling-medel från år 2008 samt som konserveringsmedel i burkförpackningar från år 2009. Substansens användning som konserveringsmedel för ytbeläggningar och byggnadssten utreds f.n.

Diuron klassificeras i EU med riskfraserna:

R 22	Farligt vid förtäring.
R 40	Misstänks kunna ge cancer.
R 48	Risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering
R 50/R53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Resultat/diskussion;

Halter av diuron i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Diuron detekterades i 117 av 995 prover (12 %), i mark, sediment, slam och vatten men inte i biota (tabell 7:5a).

Biota-proverna från stare och daggmask uppvisar inga halter av diuron.

I **mark** återfinns diuron i ett av 6 prover (17 %), vid Krageholmssjön, en bakgrundssjö i Skåne, med en hög halt på 15 µg/kg TS.

Sediment uppvisar högst relativa närvaro av diuron med 85 av 143 (59 %) prover med detekterbara halter. Tre prover uppvisar mycket höga halter; från industribelastad damm (10 µg/kg TS), från trälager (19 µg/kg TS) och det högsta från Krageholmssjön (86 µg/kg TS). Av övriga detekterade prover, med halter mellan 0,06-1,3 µg/kg TS, kom ett övervägande antal prov med de högsta halterna från bakgrundslokaler, både limniska och marina.

Slam uppvisar diuronhalter i 2 av 11 prov (18 %) med högst värde, 280 mg/kg TS, från en färgfabriks reningsverk och endast 0,063 µg/l från ett avloppsreningsverk.

I **vatten** detekterades diuron i 29 av 818 prover (3,5 %) alla från påverkad miljö utom ett som förvånansvärt kom från Abiskojaure, en bakgrundssjö i fjällmiljö.

Precisering av vattenproverna

Diuron ses i; 50 % av *ingående vatten* (högst halt i ingående vatten från färgfabrik med 32 mg/kgTS) och 63 % av *utgående vatten från reningsverk*, 19 % i *dagvatten*, 4 % i *ytvatten från påverkad miljö* och 1 % i *ytvatten från bakgrundsmiljö*. Två *grundvattenprover vid färgindustri* uppvisar låga halter diuron 0,21-0,40 µg/l.

Tabell 7:5 a **Detektion av Diuron** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2006-2011**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**995**	**117**	**12 %**		
Biota *(stare/daggmask)*	17 8/9	0	0 %		
Mark	6	1	17 %	0,015	mg/kgTS
Sediment	143	85	59 %	0,06-86	µg/kg TS
Slam	11	2	18 %	0,063-280	mg/kgTS
Vatten	818	29	3,5 %	0,01-32	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Diuron har en hög akut toxicitet för akvatiska organismer. Då substansen stör fotosyntesen uppvisar alger och växter högst känslighet för diuron med EC50 på 18-19 µg/l emedan hinnkräfta och fisk är mindre känsliga med EC/LC-50 mellan 1,4-6,7 µg/l (tabell 7:5 b).

Vid kroniska studier i akvatisk miljö varierar NOEC mellan 1,96 -410 µg/l i alger, kräftdjur och fisk (tabell 7:5 b). Lägsta NOEC är observerad hos mikroalgen *Scenedesmus subspicatus* på 1,96 µg/l.

Diuron är ett prioriterat ämne i EU:s ramdirektiv för vatten, ”Water Front Directive” (WFD, 2000/60/EG). Med utgångspunkt i lägsta kroniska NOEC och en säkerhetsfaktor på 10 har man inom WFD bestämt ett gränsvärde för årligt genomsnitt (EQS-AA) satt till 0,2 µg/l. Detta för både sötvatten och hav då alger och växter beräknas vara lika känsliga i bägge miljöer för diurons störning avfotosyntesaktivitet. Ett gränsvärde för maximalt tillåten koncentration (MAC-EQS) är satt till 1,8 µg/l, baserat på lägsta akuta effektvärdet, EC50 på 18 µg/l för *Lemna gibba,* och en säkerhetsfaktor på 10.

Tabell 7:5 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Diuron**

Ändpunkt	Organism	Art	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	0,019	mg/l
EC50-(0-7d)-tillväxthast	högre växt	*Lemna gibba*	0,018	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,4	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Cyprinodon variegatus*	6,7	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-Tillväxthast.	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	1,96	µg/l
NOEC- 21d-Tillväxt	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,096	mg/l
NOEC- 28d-tillväxt	Regnbågslax	*Oncorhynchus mykiss*	0,41	mg/l
Sediment				
NOEC-21d-tillväxt	Sötvattensräka	*Hyaella azteca*	0,06	mg/l
Gränsvärden				
WFD EQS-AA =GV_{VATTEN}, årligt genomsnitt			0,2	µg/l
WFD MAC-EQS=GV_{VATTEN}, maximalt tillåten koncentration			1,8	µg/l
$PNEC_{STP}$			58	mg/l
$PNEC_{SEDIMENT_SÖTVATTEN}$			52	µg/kg TS
$PNEC_{SEDIMENT_MARINT}$			5,2	µg/kg TS
$PNEC_{JORD}$			12	µg/kg TS

Data från: ECHA-REACH database; EFSA-DAR, 2005; WFD EQS Diuron, 2005.

Hälsorisker

Diuron upptas lätt via lungor/mag-tarmkanalen men begränsat via hud. Ämnet är lätt toxiskt för däggdjur med LD50-oralt för råtta på 3.4 g/kg. Subletala doser kan orsaka störning på blodkroppar, mjälte och lever. Diuron irriterar även ögon och hud (Pesticides News, 2005). Diuron har klassats som misstänkt carcinogen sedan

1997 baserat på djurförsök på råtta och mus med induktion av blås-, njur- och bröstcancer (USEPA 1999/uppdaterad 2003). Det finns även indikationer på mutagenicitet samt teratogena effekter (Seiler, 1978; Khera et al., 1989).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - PBT -

Vid utsläpp till jord förväntas diuron uppvisa en relativt låg rörlighet baserat på dess K_{OC}-värden mellan 224-879 ml/g, indikativt för måttlig inbindning till organiskt material. Diuron bryts långsamt ned i jord med en genomsnittlig halveringstid på 3-4 månader (IUCLID, 2000; Moncada, 2004; ESFA-DAR, 2005). Metaboliter från degradering innefattar framförallt 3,4-dikloranilin men också 3-(3,4-diklorfenyl)urea och 3-(3,4-diklorfenyl)-1-metylurea.
I vatten/sediment är halveringstiden 90 dagar i vattenfasen och i sediment 200 dagar (WFD, januari 2005). I vatten beräknas diuron att främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess KOC-värden och låga vattenlöslighet (HSDB-Diuron, 2011) och försvinna ur vattenfasen. Biodegradering av ämnet är långsam i både jord och vatten och utan stor betydelse (HSDB-Diuron, 2011).
Diuron är att betrakta som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).
Volatilisering av diuron från fuktig eller torr jord eller vatten kan heller inte antas vara betydande med avseende på ämnets mycket låga vattenlöslighet, låga ångtryck samt låga Henrys lags konstant. Vid spridning till luft förväntas diuron att enbart befinna sig i den partikulära fasen och falla ned i deposition.
Biokoncentrationsfaktorn, BCF, för diuron i akvatiska organismer har rapporterats mellan 3-14 l/kg (HSDB-Diuron, 2011; WFD, januari 2005) och substansen är inte att betrakta som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF>2000 l/kg; ECHA-REACH, 2012).
Diuron är att betrakta som toxiskt: Det kroniska NOEC (för ingen påvisad kronisk effekt) för diuron är mycket lågt för mikroalgen *Scenedesmus subspicatus* (1,96 µg/l) vilket är under tröskelvärdet för toxicitet på (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).
Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) att och ämnet är inte lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering riskklassas diuron som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Dagens halter av diuron har sitt ursprung i utsläpp av växtskyddsmedel fram till 1993 vid besprutning av t.ex. banvallar och vägkanter, från antifouling-behandling av båtar fram till år 2008 samt pågående från fr.a. färgindustri. Diuron uppvisar ett relativt lågt K_{OC} indikativt för en relativt låg bindning till organiskt material i jord och sediment, samt har en lång halveringstid i både jord och vatten (Moncada, 2004; ESFA-DAR, 2005). Diuron är alltså både rörligt och stabilt och därmed benäget att läcka till yt- och grundvatten samt till kringliggande mark.

Sammanfattning

Trots förbud i Sverige för de flesta tillämpningar av ämnet hittas diuron i 12 % av alla prov, i alla matriser utom i biota, som undersökts i screeningverksamheten mellan år 2006-2011.
I **mark** återfinns det vid en bakgrundssjö i Skåne. Halten ligger knappt över $PNEC_{JORD}$ (tabell 7:5 b) med en riskfaktor på 1,25.
I **sediment** detekteras diuron i hög frekvens. Ett fåtal prover från punktkällor uppvisar mycket höga värden strax under $PNEC_{SEDIMENT}$ (tabell 7:5 b) medan sediment från Krageholmssjön uppvisar högre halt än PNEC med en riskfaktor på ca 1,7. Av övriga sedimentprover med diuron detekterade är många från marin miljö och med halter i närheten av 1 µg/kg TS med en riskfaktor på ca 0,2.
I **slam** hittas diuron i hög halt i slam från en färgfabriks reningsverk samt i mycket låg halt i ett av tio undersökta avloppsreningsverk.
I **vatten** detekterades diuron i låg frekvens och alla prover utom ett hade ursprung i punktkälla eller urban påverkan. Av dessa uppvisade endast ett litet fåtal prover oroande halter, nära eller klart över $PNEC_{SÖTVATTEN}$ (tabell 7:5 b), från prover vid färgindustri och dagvatten. Ett prov även från bakgrundssjön Abiskojaure innehöll diuron, visserligen i en låg halt, ca 1/16-del av PNEC.

Förekomsten av diurons närvaro både i sediment i och mark nära Krageholmssjöns referensmiljö beror troligen på lokalisering i ett jordbruksområde i södra Sverige med närhet till tidigare bruk av ämnet.
I Abiskojaures bakgrundsmiljö är förekomsten av diuron i ytvatten möjligen härrörande från järnvägsbankar i närområdet eller från atmosfärisk transport.

Slutsatser

- Diuron förekommer i ett antal prover och matriser, både nära punktkällor, som färgindustrier och båthamnar samt i bakgrundområden, visande på ämnets mycket persistenta natur. Förekomst identifierades särskilt i sediment, slam och mark.
- De funna halterna av diuron bedöms inte utgöra någon direkt miljörisk.
- Färgindustrier, lagringsplatser för impregnerat trä, båthamnar, närhet till odlad mark samt järnvägsbankar tycks vara de viktigaste källorna för spridning av diuron.
- Diuron påträffades både vid punktkällor/urban miljö och i bakgrundsmiljö.
- Diuron har ej påvisats i biota vid begränsad screening av stare/daggmask.
- Diuron uppmättes i några enskilda fall till förhållandevis höga halter i alla matriser men ett överväldigande antal av detekterade prover uppvisade halter långt under möjliga effektnivåer och för 88 % inga halter alls.
- I beaktande av de generellt låga närvarofrekvenserna och halterna av diuron i miljön samt att ämnet är utfasat för dess flesta användningsområden i hela EU rekommenderas ej vidare screening utöver reglerad miljöövervakning.

Referenser

ECHA REACH database**.** URL: http://www.echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances/reach-2013/overview;jsessionid=2DFC5241451BBFC98510AC5959277BFC.live2

ECHA, REACH, 2012. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.11: PBT Assessment version 1.1., Guidance for the implementation of REACH. Reference: ECHA-12-G-24-EN Publication date: November 2012. URL: http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r11_en.pdf

Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 1272/2008 av den 16 december 2008 om klassificering, märkning och förpackning av ämnen och blandningar, ändring och upphävande av direktiven 67/548/EEG och 1999/45/EG samt ändring av förordning (EG) nr 1907/2006, konsoliderad 2011-04-19. URL: http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2008R1272:20110419:SV:PDF

EC SANCO/2184/2008. EUROPEAN COMMISSION HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL. Directorate E - Food Safety: Production and distribution chain, Unit E.3 - Chemicals, contaminants and pesticides, Diuron. SANCO/2184/2008 rev 3, 10 July 2008. Review report for the active substance diuron finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 11 July 2008 in view of the inclusion of diuron in Annex I of Directive 91/414/EEC. URL: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_diuron_en.pdf

HSDB-Diuron, 2011. Hazardous Substances Data Bank-Diuron, uppdaterad 2011-01-04. URL: (sidan besökt 2014-02-11) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB

Khera KS, Whalen C, Trivett G & Angers G, 1979. et al., 1979. Teratogenicity studies of pesticidal formulations of dimethoate, diuron, and lindane in rats. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 22, 522-529.

Moncada A (2004). Environmental fate of diuron. . California Environmental Protection Agency, environmental monitoring branch, department of pesticide regulation. URL: http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/diuron.pdf

Naturvårdsverket (2008). Övervakning av prioriterade miljöfarliga ämnen listade i ramdirektivet för vatten. Rapport 5801, februari 2008.

Naturvårdsverket (2009). Vilka halter av miljöfarliga ämnen hittar vi i miljön? Resultat från miljöövervakningens screeningprogram 2006-2008. Rapport 6301: 70-72. URL: http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/978-91-620-6301-6.pdf

Pesticides News No 67, quarterly update March 2005. Diuron, factsheet 20, 20-21.

Seiler JP (1978). Herbicidal phenylalkylureas as possible mutagens I - Mutagenicity tests with some urea herbicides. Mutation Research 58:353-359.

Törneman N, Johansson M (2009). Screening of biocides and organic halogens, report 2008:1, dated 2009-01-28. SWECO Environment AB, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency - Naturvårdsverket.

US EPA, Office of Pesticide Programme, Health Effects Division, 1999. Tox Oneliners, EPA chemical code 035505 - diuron, 12 March 2003 update.

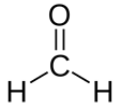
WFD EQS Diuron, 2005. Common implementation strategy for the water framework directive environmental quality standards (EQS). Substance data sheet priority substance No. 13, diuron, CAS-No. 330-54-1. Final version, Brussels 15 January 2005. URL: https://circabc.europa.eu/sd/d/25804286-f0d7-4b0a-a8e4-57e80d0205f8/13_Diuron_EQSdatasheet_150105.pdf

7.6 Formaldehyd

Fysikaliska egenskaper

CH_2O

CAS#:	50-00-0
MW:	30,03
Synonymer:	Metylaldehyd
IUPAC:	Methanal
Smältpunkt:	-92 °C
Kokpunkt:	-19,5 °C
Vattenlöslighet:	400 g/l (20 °C); Löst i vatten i form av metylenglykol,
Ångtryck:	517 600 Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	0,35 (25 °C)
K_{OC}:	37
Henrys lags K_H:	0,034 Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	2,8-4**,** i vattenlösning



Data från: HSDB-Formaldehyde, 2012

Ämnesbeskrivning
En färglös gas med stickande lukt.

Bakgrund/användning

Formaldehyd är en färglös gas som mestadels använd som formalin i vattenlösning kring 37-50 %, stabiliserat med 10-15 % metanol för att förhindra polymerisation. I vattenlösning befinner sig formaldehyd i form av metylenglykol $HOCH_2OH$ och dess oligomerer. I vattenlösning med >30 % formaldehyd blir lösningen grumlig p.g.a. bildning av poly(oxymetylen)glykoler (OECD SIDS Formaldehyde, 2002).

Formaldehyd används framförallt industriellt i stor utsträckning och stor volym vid plastframställning och inom färg-, medicin-, foto-, lim-, garveri- och textilindustrin. Formaldehyd har också använts som desinfektionsmedel, bekämpningsmedel och konserveringsmedel. I kosmetika och rengöringsmedel är koncentrationen av formaldehyd kring 0,1 %.

År 2012 fanns 5 370,5 ton formaldehyd registrerat i Sverige enligt kemikalieinspektionens produktregister varav ca 90 % användes som syntesråvara eller råvara för läkemedel och en mindre del till lim, bindemedel och härdare. Endast en liten del av användningen är i form av biocider särskilt då större delen av detta bruk är stoppat eller håller på att utfasas på grund av ämnets hälsofara. Formaldehyd har visats uppvisa bl.a. cancerrisk då formaldehyd i närvaro av aminer som nitrit kan katalysera bildningen av nitrosaminer med misstänkt mutagena och carcinogena effekter (SCCS 1458/11, 2012)

Regler/förbud

Då ämnet misstänks kunna ge cancer är formaldehyd nu förbjudet till stor del och på väg att utfasas för de flesta användningsområden.

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	PT	
år 2008	18	Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur
	21	Antifoulingprodukter
år 2009	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem
	12	Slembekämpningsmedel
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning
år 2011	04	Desinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
	06	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
år 2012	01	Biocidprodukter för mänsklig hygien
	05	Desinfektionsmedel för dricksvatten
	09	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
	23	Bekämpningsmedel för andra ryggradsdjur
från år 2015	20	Konserveringsmedel för livsmedel eller djurfoder
Review pågår (jan 2013)	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	3	Hygienbiocidprodukter för veterinärverksamhet
	22	Balsamerings- och konserveringsvätskor

Formaldehyd klassificeras i EU med riskfraserna:

R23/24/25	Giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring
R34	Frätande
R40	Misstänks kunna ge cancer
R43	Kan ge allergi vid hudkontakt

Resultat/diskussion;

Halter av formaldehyd i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Formaldehyd kunde påvisas i 25 av 45 prover (56 %), i luft slam och vatten (tabell 7:6 a).

I **luft** påvisades formaldehyd i 3 av 14 prover (21 %) till halter mellan 0,6-1,2 µg/m^3. De 3 proverna med formalinhalt påvisades i punktkälla (sjukhusluft). Inga halter sågs kring pappersbruk (2) vid återvinningsföretag (3), i urban stadsluft (3) eller i bakgrundsmiljö (3).

I **slam** från avloppsreningsverk fanns formaldehyd i alla prover (4) i halter mellan 150-1300 µg/kg TS.

I **vatten** påvisades formalin i 2/3 av proverna.

Precisering av vattenproverna

I bakgrundssjöar visade 1 av 2 prover (50 %) halt av formaldehyd vid 14 µg/l. Vid *punktkällor* visade alla deponier (3) halt, med 63-67 µg/l, också alla pappersbruk (2) med 9,2-50 µg/l. 2 av 6 (33 %) sjukhusprover med utgående vatten påvisades med formaldehyd vid 7,6-11 µg/l men inga vattenprover från pappersåtervinningsföretag innehöll ämnet.

I urbant påverkat ytvatten från Stockholm sågs formaldehyd i alla prover (3) vid 35-49 µg/l. I *inkommande vatten till avloppsreningsverk* påvisades formaldehyd i 3 av 4 prover (75 %) vid 7,2-50 µg/l och i *utgående vatten* i alla prover (4) vid 7-58 µg/l. Av de fyra reningsverken visar högst notabelt tre högre halt i utgående än i inkommande vatten påvisande en koncentrationseffekt i stället för rening av ämnet (Henriksdals ARV, in 0 µg/l - ut 27 µg/l; Käppala ARV, in 7,2 µg/l - ut 46 µg/l; Sjölunda ARV, in 50 µg/l - ut 58 µg/l). Endast Helsingborgs avloppsreningsverk hade lägre halt i utgående vatten än i inkommande (in18 µg/l - ut 7 µg/l).

Tabell 7:6 a **Detektion av Formaldehyd** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2008-2009**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**45**	**25**	**56 %**		
Luft	14	3	21 %	0,6-1,2	µg/m^3
Slam	4	4	100 %	150-1300	µg/kg TS
Vatten	27	18	67 %	7-67	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för formaldehyd på akvatiska organismer är måttlig för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 2-74 mg/l (tabell 7:6 b). Inget kroniskt värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå för formaldehyd.
Med lägsta akuta värde på 2 mg/l observerat i kräftdjur (*Daphnia magna*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 1000 för sötvatten och 10 000 för marina miljöer föreslås för formaldehyd ett gränsvärde (GV), PNEC, på 2 µg/l för sötvatten respektive 0,2 µg/l marint.

Tabell 7:6 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Formaldehyd**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus quadricauda*	74	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	2	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	47,2	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			2	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,2	µg/l

Data från: Madsen et al. 2001; OECD SIDS Formaldehyde, 2002

Hälsorisker

Formaldehyd är giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring och är frätande. Ämnet misstänks kunna ge cancer och kan ge allergi vid hudkontakt.
Nitriter reagerar med aldehyder, särskilt formaldehyd, och bildar potentiellt carcinogena nitrosaminer (CoRAP Formaldehyde, 2013; SCCS 1458/11, 2012).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas formaldehyd befinna sig i gasfas i atmosfären och degraderas av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på 41 h. I moln kan formaldehyd oxidera till myrsyra och bidra till surt regn. Ämnet kan också fotolyseras i solljus med en halveringstid på 6 h.

Volatilisering av formaldehyd från fuktig jord och vatten förväntas försumbar med beaktande av ämnets låga Henrys lags konstant (HSDB-Formaldehyde, 2012). Däremot volatiliserar formaldehyd från torr jord då det är en gas.

Formaldehyd har ett lågt K_{OC} på 37 ml/g och förväntas ha en hög rörlighet i jord. Formaldehyd är lätt biodegraderbart både aerobt och anaerobt och förväntas att brytas ned snabbt i jord. I aktivt slam har ämnet setts degradera på 48-72 h och i vatten på 30-40 h (HSDB-Formaldehyde, 2012).

I vatten/sediment-system förväntas ämnet inte adsorbera till partiklar och sediment baserat på ämnets låga K_{OC}.

Formaldehyd är inte att betrakta som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

BCF för formaldehyd har beräknats till 3 l/kg (HSDB-Formaldehyde, 2012). varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000; ECHA-REACH, 2012).

Formaldehyd är inte att betrakta som toxiskt enligt EU:s normer. Inga kroniska NOEC-värdena finns att tillgå för ämnets påverkan av akvatiska organismer (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på måttlig akut toxicitet, med effektvärdena för formaldehyd för LC/EC50 mellan 2-74 mg/l och lägst uppmätta värdet i kräftdjur (*Daphnia magna*) på 2 mg/l (LC/EC50 > 1 till ≤10 mg/l) riskklassas formaldehyd som **R51**; giftigt för vattenlevande organismer.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Formaldehyd sprids framförallt från sin omfattande industriella användning vid plastframställning och inom färg-, medicin-, foto-, lim-, garveri- och textilindustrin.

Formaldehyd har tidigare också använts som desinfektionsmedel, bekämpningsmedel och konserveringsmedel, i kosmetika och rengöringsmedel. Ämnet ses ha en stor diffus spridning till avloppsreningsverk.

Sammanfattning

Formaldehyd är en högvolymskemikalie med misstänkta hälsovådliga egenskaper (CoRAP Formaldehyde, 2013). Ämnet används framförallt industriellt, särskilt då dess biocida användning utfasas.

Ämnet återfinns dock vid 100 % i **avloppsslam** och i 2/3 av **vatten**prover, både från bakgrundsmiljö och i påverkade miljöer som industrier och avloppsreningsverk där halterna också är störst. Notabelt är att alla prov av utgående vatten från avloppsreningsverk innehåller formaldehyd vid höga halter, oftast högre än inkommande. Ämnet förekommer också i **luft** och i avloppsvatten från sjukhus.

Slutsatser

- Formaldehyd är framförallt en industriellt använd högvolymkemikalie.
- Formaldehyd har använts omfattande som biocid men utfasas p.g.a. sina hälsovådliga egenskaper.
- Ämnet återfinns i stor frekvens i industriavlopp i avloppsslam och inkommande och utgående vatten från avloppsreningsverk visande på ämnet stora diffusa spridning.
- Formaldehyd påvisas också frekvent i luft och i sjukhusavlopp.
- Formaldehyds värden i vatten är låga i förhållande till dess akvatiska toxicitet.
- I avloppsslam är halterna av formaldehyd till synes höga. I betraktande av ämnets potentiella carcinogena egenskaper bör detta betraktas vid återbruk av avloppsslam.
- Formaldehyd rekommenderas en fortsatt övervakning i beaktande av dess frekventa närvaro i flera matriser samt dess hälsovådliga karaktär.

Referenser

CoRAP Formaldehyde, 2013. Justification for the selection of a candidate CoRAP substance. Substance name (public name): Formaldehyde, Chemical Group: EC Number: 200-001-8 CAS Number: 50-00-0. Submitted by: France, published: 20/03/2013. URL: (sidan besökt 2014-09-04) http://echa.europa.eu/documents/10162/a76a77ad-dbb9-46e1-8121-8f2931f71fa3

HSDB-Formaldehyde, 2012. Hazardous Substances Data Bank, Formaldehyde, uppdaterad 2012). URL: (sidan besökt 2014-09-04)

OECD SIDS Formaldehyde, 2002. Formaldehyde, CAS N°: 50-00-0, SIDS Initial Assessment Report for SIAM 14, Paris, France, March 2002. URL: (sidan besökt 2014-09-04) http://www.inchem.org/documents/sids/sids/FORMALDEHYDE.pdf

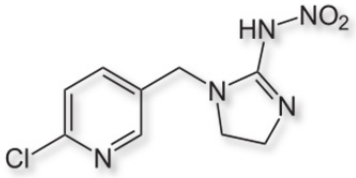
SCCS 1458/11, 2012. Scientific Committee on Consumer Safety SCCS, opinion on nitrosamines and secondary amines in cosmetic products. URL: (sidan besökt 2014-09-04) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCAQFjAA&url=http%3A%2F%2Fec.europa.eu%2Fhealth%2Fscientific_committees%2Fconsumer_safety%2Fdocs%2Fsccs_o_090.pdf&ei=YHL3U77aHeOj4gTcmICQDg&usg=AFQjCNEcFzolumJJFypHxv_Ldkiut6LxXA&sig2=Nq1a-WsHBlYyU-95lb0yDQ&bvm=bv.73612305,d.bGE

7.7 Imidakloprid

Fysikaliska egenskaper

$C_9H_{10}ClN_5O_2$

CAS#:	138261-41-3
MW:	255,66
Synonym:	(*2E*)-1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-*N*-nitro-2-imidazolidinimine
Eng:	Imidacloprid
IUPAC:	(*E*)-1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-*N*-nitroimidazolidin-2-ylideneamine
Smältpunkt:	144 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	613 mg/l (20 °C)
Ångtryck:	4 x 10^{-10} Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	0,57 (pH 7; 21 °C)
K_{OC}:	109-411 (MV 225) ml/g
Henrys lags K_H:	1,68 x 10^{-10} Pa m^3 mol^{-1} (20 °C)
pKa:	-



Data från: EFSA, 2008, IUPAC fp pestices properties database; PT#18 AR, 2011

Ämnesbeskrivning
Färglöst kristallint pulver.
Insekticid - neonikotinoid.

Bakgrund/användning

Neonikotinoider och nikotin verkar vid att störa insekters nervimpulser genom att irreversibelt binda till och blockera postsynaptiska nikotinerga acetylkolin-receptorer. Neonikotinoider har en hög affinitet för dessa receptorer hos insekter men låg för motsvarande receptorer i däggdjur medan nikotin har en relativt hög påverkan även på däggdjur. På senaste tiden har dock en icke önskad påverkan på pollinerande insekter påvisats. Sedan 2006-2007 har en omfattande död av honungsbin (colony collapse disorder, CCD) skett runt världen med start i USA (Lu et al., 2012) och en del av orsaken är identifierad till bruket av neonikotinoider. Oro för en bredare miljöpåverkan har uppstått, t.ex. även störning på fåglar via minskad insektsföda samt möjlig toxisk påverkan. I detta perspektiv har EU infört kraftiga restriktioner i ämnenas användande under två år med start från december 2013 (EU 485/2013). Under denna tid ska neonikotinoidernas miljöpåverkan noggrant utforskas för att ge underlag till ett vidare beslut om fortsatt användning.
Imidakloprid är en neonikotinoid insekticid med verkan vid kontakt och intag. Imidakloprid registrerades 1994 och är idag en av de mest använda insekticiderna i världen. Som biocid är imidakloprid avsett att användas för flugkontroll i byggnader med boskap samt för inomhusbekämpning av kackerlackor. Substansen används även som växtskyddsmedel vid besprutning av grödor och betning av frön.

I skogsbruket är imidakloprid en av ersättarna för det utfasade permetrinet vid behandling av stormfällt timmer.
År 2011 var mängden förbrukad imidakloprid i Sverige ca 7 ton i 17 produkter, fr.a. som växtskyddsmedel, enligt Kemikalieinspektionens produktregister.

Regler/förbud

Imidakloprid godkändes 2008 som växtskyddsmedel i EU (EC 116/2008; EU 540/2011). Efter nya undersökningar av ämnet (EFSA 2013a) har EU-kommissionen emellertid nu bestämt ett förbud under två år för vissa neonikotinoider, bl.a. imidakloprid, under två års tid från den 1 december 2013 (EU 485/2013). Förbudet ska gälla försäljning och användning av ämnena i grödor som attraherar bin, till exempel solros, raps, majs och bomull.

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Godkänd	PT	
år 2013	18	Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur

Imidakloprid klassificeras i EU med riskfraserna:

R 22	Farligt vid förtäring
R 50/R53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Resultat/diskussion;

Halter av imidakloprid i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Imidakloprid kunde inte påvisas i något av 147 prover, i varken sediment, slam eller vatten (tabell 7:7 a).

I **sediment** påvisades ingen närvaro av imidakloprid, varken i prover med ursprung i urbant påverkad miljö (2) eller vid punktkälla (1).
I avloppss**lam** från reningsverk förekom likaledes ingen halt av ämnet.
I **vatten** kunde heller ingen halt av imidakloprid detekteras, varken i *dagvatten* (30), *utgående avloppsreningsverksvatten* (7) eller *grundvatten* (6), från urbant påverkad miljö eller punktkälla, eller i *ytvatten från påverkad miljö* (76) *eller bakgrundsmiljö* (19).

Tabell 7:7 a **Detektion av Imidakloprid** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2012 (**Utfall**: **2009-2010**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**147**	**0**	**0 %**		
Sediment	3	0	0 %		
Slam	6	0	0 %		
Vatten	138	0	0 %		

Halter av imidakloprid i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets nationella och regionala övervakning av bekämpningsmedel

Inom miljöövervakningen av pesticider i framförallt jordbruksmark kunde imidakloprid detekteras i ca 10 % av 2464 prover (Tabell 7:7 b) med halter mellan 0,01-8,5 µg/l, alla från ytvatten.
värden med högst halt kom från regional provtagning i Skåne läns ytvatten år 2010 där 43 av 79 prov (54 %) identifierades med imidakloprid. Maxhalten var 8,5 µg/l och medelhalten 0,73 µg/l.
I de nationella proven sågs halter mellan 0,01-5 µg/l med högst halt i Östergötland med 0,7-5 µg/l. En tydligt ökande trend i fynd-frekvens indikerades då mycket få prover (n=15) identifierades med halt av ämnet mellan 2005-2008 medan ett stort antal prover (n=212) uppmättes med halt av ämnet mellan åren 2009-2011. Denna trend kan möjligen förklaras med förfinad mätmetodik då detektionsgränsen för mätningarna samtidigt har förbättrats. Detta stöds av att inget nationellt ytvattens-prov från år 2010 och framåt uppvisar högre halt än 0,26 µg/l och år 2011 var högsta uppmätta halt 0,078 µg/l.

Tabell 7:7 b **Detektion av Imidakloprid** i prover från Naturvårdsverkets miljöövervakning av bekämpningsmedel år 2000-2011 (**Utfall**: **2002-2011**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**2464**	**257**	**10 %**		
Ytvatten	1889	257	14 %	0,011-5	µg/l
Grundvatten	469	0	0 %		
Dricksvatten	56	0	0 %		
Sediment	50	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Imidakloprid uppvisar låg toxicitet för vattenlevande organismer men hög toxicitet för sedimentlevande organismer. I en mikrokosmstudie med ett vattenekosystem med sediment uppvisade fjädermyggor ur *Chironomidae* och *Baetidae* ett NOEC på 0,6 µg/l. Från detta NOEC och en osäkerhetsfaktor på 10 har ett svenskt riktvärde beräknats till 0,06 µg/l (Andersson & Kreuger, 2011).

Risk för honungsbin

Imidakloprid har en väldigt hög akut toxicitet för bin med LD50 rapporterat mellan ca 3,7-70 ng/bi vid akut oralt intag och mellan ca 42-129 ng/bi vid akut kontakt (EFSA, 2008). Studier har visat att imidakloprid även orsakar sub-letala effekter i honungsbin som störd rörlighet, navigation och födosöksbeteende (Beyond pesticides, 2013).
Det har vidare konstaterats att de huvudsakliga växtmetaboliterna av imidakloprid, olefin-imidakloprid och hydroxyl-imidakloprid, har en väldigt hög akut toxicitet för honungsbin (EFSA, 2008).

Tabell 7:7 c Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Imidakloprid**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	>10	mg/l
EC50-48h	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	85	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	211	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	10	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,8	mg/l
NOEC-91d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	9,02	mg/l
Sediment				
NOEC-21d Mikrokosm	Fjädermygglarv	*Chironomidae and Baetidae*	0,6	µg/l
LC50-24h	Fjädermygglarv	*Chironomus riparius*	0,283	mg/l
NOEC-28d	Fjädermygglarv	*Chironomus riparius*	2,7	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$	Riktvärde SLU 2011		0,06	µg/l

Data från: EFSA 2008; Andersson & Kreuger, 2011.

Imidakloprid är också akut toxiskt för vissa fågelarter som gråsparv, vaktel och duva. Döda och förgiftade rapphönor med innehåll av imidakloprid har observerats i åkrar. Studier har också länkat imidakloprid till äggskalsförtunning, minskad äggproduktion och störd ruvning (Cox, 2001; CCME, 2007).
I en aktuell rapport från Nederländerna har imidakloprid setts minska fågelpopulationer med 3,5 % årligen i områden där ytvattenkoncentrationen av imidakloprid översteg 20 ng/l (Hallmann et al., 2014). Denna minskning visades också korrelerad till införandet i Nederländerna av imidakloprid i mitten av 1990-talet. Minskningen i fågelpopulationer föreslås bero av imidakloprid-orsakad minskning av insektsföda och/eller toxiska skador från födointag av imidakloprid-haltiga insekter och betat utsäde. De observerade långtgående skadeeffekterna av imidakloprid och andra neonikotinoider på bred ekosystemsnivå börjar nu jämföras (Goulson, 2014; Hallman et al., 2014) med de tidigare allvarliga skadeeffekterna av klorerade organiska insekticider som DDT uppmärksammade bl.a. av Rachel Carson i boken ”Tyst vår” (Carson, 1962).

Hälsorisker

Imidakloprid är irriterande för hud och ögon. Vi akut förgiftning ses symptom som apati, ansträngd andning, konvulsioner och försämrad koordination emedan längre exponering även kan ge sköldkörtelskador.
Vid studier på försöksdjur har även reproduktionsstörningar observerats som ökade missfall och låg vikt på avkomma.
Den Europeiska Livsmedelssäkerhetsmyndigheten (EFSA)konstaterade den 17 december 2013 att imidakloprid kan orsaka allvarliga förändringar av hjärnans utveckling (Kimura-Kuroda et al., 2012) i råtta. Därför föreslår EFSA sänkta gränsvärden för imidakloprid på AOEL (max totalintag för arbetare med ämnet)

och ARfD (akut maxdos utan skadlig effekt) från 0,08mg/kg kv/dag till 0,06 mg/kg kv/dag (EFSA, 2013b).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b T -

Imidakloprid är stabilt mot hydrolys. I jord är ämnet stabilt mot fotolys men i vatten sker fotolys relativt snabbt. Vid utsläpp till jord förväntas imidakloprid uppvisa en måttlig rörlighet baserat på dess K_{OC}-värden mellan 109-411 ml/g, indikativt för måttlig inbindning till organiskt material, samt baserat på dess relativt höga vattenlöslighet. Imidakloprid bryts långsamt ned i jord med en genomsnittlig halveringstid på 295 dagar vid 12 °C i laboratorieförsök och på 135 dagar vid 12 °C i fältstudier (Directive 98/8/EC-AR imidakloprid, 2011).
I vatten/sediment har genomsnittliga halveringstiden för imidakloprid vid 12 °C bestämts till 185 dagar för hela systemet och 31-242 dagar i vattenfasen (Directive 98/8/EC-AR imidakloprid, 2011).

Imidakloprid är att betrakta som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Volatilisering av Imidakloprid från fuktig eller torr jord eller vatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets mycket låga både ångtryck och Henrys lags konstant. Vid eventuell spridning till luft förväntas diuron att mycket snabbt brytas ned av luftens hydroxylradikaler.

Biokoncentrationsfaktorn, BCF, för imidakloprid har beräknats till 0,61 l/kg i fisk och 0,88 l/kg i daggmask (Directive 98/8/EC-AR imidakloprid, 2011) varför substansen inte är att betrakta som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF>2 000 l/kg; ECHA-REACH, 2012).

Pelagiska organismer som fisk, kräftdjur och alger är relativt motståndskraftiga mot imidakloprid emedan de bentiskt levande fjädermygglarverna *Chironomidae* och *Baetidae* uppvisar ett kroniskt NOEC-värde (för ingen påvisad kronisk effekt) för imidakloprid på mycket låga 0,6 µg/l. Detta är under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) varför ämnet bör betraktas som toxiskt.

Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering riskklassas imidakloprid som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Imidakloprid stryks upprepat på väggar eller appliceras i kornform vid biocidbekämpning av skadeinsekter i byggnader för djurhållning. Ämnet kan sen tillföras mark via gödselspridning eller via rengöringsvatten nå avloppsnätet/avloppsslam. Vid inomhusbekämpning av kackerlackor och andra insekter/spindeldjur i enskilda hushåll, större lagerbyggnader och sjukhus kan en viss spridning förväntas till avloppsvatten via våtrengöring av behandlade ytor
Dess användning som växtskyddsmedel dominerar dock. Vid applicering på grödor, antingen genom betning av frön eller vid besprutning, tar växterna upp ämnet systemiskt och translokerar det till bl.a. pollen, nektar och guttations-droppar. På så

vis sprids ämnet till bitande, sugande och pollinerande insekter och spindeldjur. En större del av ämnet hamnar i marken där migrering förväntas med risk för kontaminering av yt-och grundvatten.

Sammanfattning

Vid naturvårdsverkets **screening** av miljöfarliga ämnen år 2000-2012 påträffades imidakloprid **inte alls** i 147 prov från **vatten, sediment och avloppsslam** varken i bakgrundsmiljö eller I diffust påverkad miljö eller vid punktkälla.

Inom Naturvårdsverkets **miljöövervakningsprogram av pesticider** år 2000-2011 i framförallt jordbruksmark kunde imidakloprid detekteras i ca **10 %** av 2 464 prover, alla från **ytvatten**. En tydligt ökande trend i fynd-frekvens, alternativt förbättrad analysteknik, sågs med endast ett fåtal prover med halt av imidakloprid identifierade år 2005-2008 medan ett stort antal prover uppmättes med halt av ämnet mellan åren 2009-2011. Mellan åren 2009-2011 detekterades t.ex. 86 % av nationella ytvattensprov från Halland med innehåll av imidakloprid och år 2010 drygt 50 % av regionala ytvattensprov från Skåne.

Slutsatser

- Imidakloprid har under screening de sista ca 10 åren ej återfunnits i någon annan matris än vatten och där i ca 10 % av tagna prover.
- Under perioden 2005-2008 identifierades ett fåtal prover med imidakloprid men med relativt höga halter med möjlig påverkan av de känsligaste akvatiska organismerna då halterna låg nära eller över effektnivåer.
- Från 2009-2011 har högre frekvens av prover visat närvaro av imidakloprid men dock generellt till halter under effektnivå.
- Provet med halt av imidakloprid är identifierade enbart i jordbruksmark som resultat av dess bruk som växtskyddsmedel.
- Ämnet utgör troligen inget akut problem i Sverige. Då indikation finns på en tidstrend med ökande fynd-frekvens av imidakloprid senare år rekommenderas dock vidare screening inom pågående pesticidövervakning av växtskyddsmedel. Särskilt med tanke på dess utbredda och ökande användning som ersättning för utfasade bekämpningsmedel.
- Fortsatt övervakning av imidakloprid är också av vikt med tanke på dess potentiella vidare miljöeffekter på pollinerande insekter och fåglar som för närvarande är under utredning.
- En screening av imidakloprid i jord och biota, som daggmask och markfauna är också att rekommendera.

Referenser

Andersson M & Kreuger J, 2011. Preliminära riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten. Beräkning av riktvärden för 64 växtskyddsmedel som saknar svenska riktvärden. Teknisk rapport 144, Uppsala 2011. Institutionen för mark och miljö, Biogeofysik och vattenvård, Sveriges lantbruksuniversitet.

Beyond pesticides - Neonicotinoids, 2013. URL: (sidan besökt 2013-12-27) http://www.beyondpesticides.org/pollinators/chemicals.php

Carson R, Darling L & Darling L, 1962. Silent spring. Boston, Houghton Mifflin, Cambridge, MA, Riverside Press, 1962. 368 p.

CCME, 2007. Canadian Council of Ministers of the Environment, 2007. Canadian water quality guidelines: imidachloprid. Scientific supporting document http://www.ccme.ca/assets/pdf/imidacloprid_ssd_1388.pdf

Cox C, 2001. Northwest Coalition for Alternatives to Pesticides/NCAP. Insecticide factsheet - Imidachloprid. Journal of pesticide reform, spring 2001 • vol. 21, no. 1. URL; accessed 2013-12-27. http://www.pesticide.org/get-the-facts/pesticide-factsheets/factsheets/imidacloprid

EC 116/2008. COMMISSION DIRECTIVE 2008/116/EC of 15 December 2008 amending Council Directive 91/414/EEC to include aclonifen, imidachloprid and metazachlor as active substances. URL: (sidan besökt 2014-07-25) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:337:0086:0091:EN:PDF

EC 98/8/2011. Directive 98/8/EC, AR - imidachloprid, 2011. Concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment report imidachloprid, product-type 18 (insecticides, acaricides and products to control other arthropods), 18th February 2011, annex I - Germany.

EFSA, 2008. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance imidachloprid. Finalised: 29 May 2008. EFSA Scientific Report (2008) 148, 1-120. URL: http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/148r.pdf

EFSA 2013a. Conclusion on pesticide peer review. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance imidachloprid. European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy 2013. EFSA Journal 2013;11(1):3068. URL: (sidan besökt 2014-07-25) http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/3068.pdf

EFSA, 2013b. EFSA assesses potential link between two neonicotinoids and developmental neurotoxicity. URL: (sidan besökt 2014-07-25) http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/131217.htm

EU 485/2013. Commission Implementing Regulation (EU) No 485/2013 of 24 May 2013, amending Implementing Regulation (EU) No 540/2011, as regards the conditions of approval of the active substances clothianidin, thiamethoxam and imidachloprid, and prohibiting the use and sale of seeds treated with plant protection products containing those active substances. URL: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:139:0012:0026:EN:PDF

Goulson D, 2014. Pesticides linked to bird declines. Nature: published on-line, doi:10.1038/nature13642 (2014). URL: (sidan besökt 2014-07-25) http://www.nature.com/nature/journal/vaop/ncurrent/full/nature13642.html?WT.ec_id=NATURE-20140710

Hallmann C A, Foppen R P B, van Turnhout C A M, de Kroon H & Jongejans E, 2014. Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations. Nature: published on-line, doi:10,1038/nature13531 (2014). URL: (sidan besökt 2014-07-25) http://www.nature.com/nature/journal/vaop/ncurrent/full/nature13531.html?WT.ec_id=NATURE-20140710

Kimura-Kuroda J, Komuta Y, Kuroda Y, Hayashi Kawano H, 2012. Nicotine-like effects of the neonicotinoid insecticides acetamiprid and imidachloprid on cerebellar neurons from neonatal rats. PloS ONE 2012; 7 (2): e32432

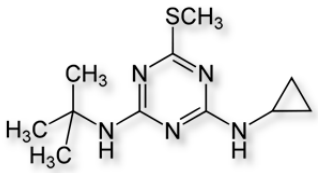
Lu C, Warchol KM, Callahan RA, 2012. In situ replication of honey bee colony collapse disorder. Bulletin of Insectology 65 (1): 99-106, 2012.

7.8 Irgarol (Cybutryn)

Fysikaliska egenskaper

$C_{11}H_{19}N_5S$

CAS#:	28159-98-0
MW:	253,4
Synonymer:	Cybutrin eller Cybutryn, Irgarol 1051
IUPAC:	N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Kokpunkt:	347-375 °C
Vattenlöslighet:	9 mg/l (pH 7, 20 °C)
Ångtryck:	$3{,}4 \times 10^{-5}$ Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	3,1 (pH 7, 25 °C)
K_{OC}:	548-2 590
Henrys lags K_H:	*$5{,}4 \times 10^{-4}$ Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	4,1 (i metanol)



Data från: Danish EPA - Cybutryne, 2013;
*ChemSpider-Cybutryne (URL: http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.82701.html)

Ämnesbeskrivning
Vitt pulver med vitlöksdoft.
Biocid., pesticid och algicid.

Bakgrund/användning

Irgarol är en triazin-deriverad herbicid som verkar genom att inhibera fotosyntesen (Fotosystem II).
Efter begränsning i användningen av tributyltenn infördes från slutet på 1980-talet började Irgarol användas som ett av flera ersättningsämnen för tributyltenn och har tidigare ingått i båtbottenfärger i Sverige och använts som algskydd i husfärger.
Irgarol är extremt giftigt för alger. Nedbrytningen av Irgarol är långsam och ämnet bedöms vara bioackumulerande. Försök har visat att halter på någon tiondels mikrogram per liter minskar blåstångens förmåga att gro. Vid dessa halter hämmas även tillväxten av mikroalger. I småbåtshamnar och längre ut i skärgårdar har upp till fyra gånger så höga halter av ämnet uppmätts (www.kemi.se).
Irgarol är sedan 2001 förbjudet som biocidtillsats i båtbottenfärger för fritidsbåtar eller fartyg under 12 m som huvudsakligen används i Östersjön.
År 2012 fanns ca 700 kg produkter med Irgarol registrerade i Sverige enligt Kemikalieinspektionens produktregister, huvudsakligen som färg för exteriört bruk. År 2014 finns en produkt med ämnet registrerad i Kemikalieinspektionens ämnesregister.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning		**PT** = Produkttyp definierad i förordningen
Förbud	PT	
år 2011	07	Konserveringsmedel för ytbeläggningar/
	09	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
Review	21	Antifoulingprodukter
pågår (jan 2013)		

Ämnet är en prioriterad substans i EU:s vattendirektiv (WFD, 2000/60/EG; 2013/39/EU).

Irgarol klassificeras i EU med riskfraserna:

R10	Brandfarligt
R20	Farligt vid inandning
R36/38	Irriterar ögonen och huden
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Resultat/diskussion;

Halter av Irgarol i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Irgarol kunde påvisas i 160 av 370 prover (43 %), i biota, luft slam och vatten men ej i människa (tabell 7:8 a).

Biotaprover visade hög fynd-frekvens av Irgarol i blåstång med halt i 11 av 12 prover (92 %, tabell 7:8 a). Av 3 bakgrundsprover visade 2 Irgarol-halt (17-24 µg/kg TS). I båtmarina (3) påvisades Irgarol i 3 prover (14-96 µg/kg TS), i naturhamn i 3 prover (12-24 µg/kg TS) och i fjärd utanför marina i 3 prover (12-24 µg/kg TS).

I 9 abborrprover sågs ingen halt av Irgarol varken i bakgrundssjö (3), i urbant påverkad Stockholmsmiljö (3) eller utanför avloppsreningsverk vid Stockholms kust (3).

I **humana urinprover** (6) kunde ingen Irgarol påvisas.

I **sediment** var fynd-frekvensen av Irgarol hög (71 %). Irgarol påvisades spritt över Östersjökusten och även i bakgrundsmiljöer som t.ex. Landsortsdjupet och Gotlandsdjupet. Även i Vättern kunde ämnet påvisas men inte i bakgrundssjöar.

I **slam** från avloppsreningsverk påvisades Irgarol i 18 av 34 prover (52 %).

I **vatten** återfanns Irgarol i 40 av 180 prover (22 %).

Precisering av vattenproverna

Limniska *ytvattensprover* innehöll endast Irgarol i ett fåtal fall i urbant belastade vikar. I kustmiljö kring marinor och naturhamnar och nära utsläpp från avloppsreningsverk förekom dock Irgarol i hög frekvens. Halten Irgarol var högst kring marinor med 18-170 ng/l, 17-42 ng/l kring naturhamnar. *I inkommande vatten till avloppsreningsverk* var halten Irgarol något lägre med 0,6-14 ng/l och 1,3-11 ng/l i *utgående vatten*.

Tabell 7:8 a **Detektion av Irgarol** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2004-2013**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**370**	**160**	**43 %**		
Biota:	**21**	**11**	52 %	12-96	ng/g TS
Blåstång	*12*	*11*	*92 %*	*12-96*	*ng/g TS*
Abborre	*9*	*0*	*0 %*		
Human	6	0	0 %		
Sediment	129	91	71 %	0,059-42	µg/kg TS
Slam	34	18	53 %	1,0-54	µg/kg TS
Vatten	180	40	22 %	0,6-170	ng/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Irgarol utövar en direkt inhiberande verkan på fotosyntesmekanismen varför alger och växter uppvisar särskild känslighet. Högst akut skadeeffekt av substansen har observerats hos mikroalgen *Navicula pelliculosa* med EC50 så lågt som 96 ng/l och standardalgen *Selenastrum capricornutum* ett EC50 på 2.3 µg/l och hos högre växten Lemna gibba ett EC50 på 8,1 µg/l. Regnbågslax (*Oncorhynchus mykiss*) uppvisar dock lägre känslighet med LC50 på 860 µg/l och hinnkräfta (*Daphnia magna*) låg känslighet med EC50 på 7,3 mg/l (tabell 7:8 b).

Vid kroniska studier i akvatisk miljö varierar den icke-skadliga nolleffekten, NOEC, mellan 17 ng-110 µg/l i alger, växter, kräftdjur och fisk (tabell 7:8 b). Lägsta NOEC är observerad hos mikroalgen *Navicula pelliculosa* med så lågt som 17 ng/l och hos *Scenedesmus vacuolatus* på 0,51 µg/l.

Tabell 7:8 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Irgarol**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-5d-tillväxt	Mikroalg	*Navicula pelliculosa*	96	ng/l
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	2,3	µg/l
EC50-7d-immob	Högre växt	*Lemna gibba*	8,1	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	7,3	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	860	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-5d-tillväxt	Mikroalg	*Navicula pelliculosa*	17	ng/l
NOEC-24-reprod	Mikroalg	*Scenedesmus vacuolatus*	0,51	µg/l
NOEC-14d-tillväxt	Högre växt	*Lemna gibba*	0,67	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Mysidopsis bahia* (marin)	110	µg/l
NOEC-60d-tillväxt	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	4,0	µg/l
Gränsvärden				
WFD AA-EQS SÖTVATTEN / MARINT_VATTEN			2,5	ng/l
WFD MAC-EQS SÖTVATTEN / MARINT_VATTEN			16	ng/l

Data från: WFD EQS Cybutryne 2011.

Irgarol är ett prioriterat ämne i EU:s ramdirektiv för vatten, ”Water Front Directive” (WFD, 2000/60/EG; 2013/39/EU). Grundad på statistisk analys av ett flertal NOEC-värden för olika organismer har man inom WFD beräknat ett gränsvärde för årligt genomsnitt (AA-EQS) på 2,5 ng/l, lika för sötvatten och hav då mikroalger och vattenväxter beräknas vara lika känsliga i bägge miljöer för Irgarols störning av fotosyntesen. Ett gränsvärde för maximalt tillåten koncentration (MAC-EQS) är även beräknad, från ett stort antal effektvärden, till 16 ng/l (WFD EQS Cybutryne, 2005).

Hälsorisker

Irgarol är farligt vid inandning och irriterar ögonen och huden.
Irgarol har visats sensitiserande och kan ge allergi vid hudkontakt.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b T -

Volatilisering av Irgarol från jord och vatten förväntas försumbar med beaktande av ämnets både låga ångtryck och Henrys lags konstant.

Irgarols rörlighet i jord är låg grundat på dess relativt höga K_{OC} på 548-2 590 ml/g. Irgarol har visats att inte vara lätt biodegraderbart och i marint vatten är halveringstiden för Irgarol, samt dess primära nedbrytningsprodukt M1 eller GS26575 (2-metyltio-4-tert-butylamino-6-amino-s-triazin), 23 dagar (Danish EPA - Cybutryne, 2013).

Irgarol uppfyller inte klart EU:s kriterium för persistens (kriterium P: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Dock är inte ämnet lätt biodegraderbart varför screeningkriteriet för persistens uppfylls (ECHA-REACH, 2012). Irgarol bör därför betraktas som potentiellt persistent.

BCF för Irgarol i fisk har observerats till 250 l/kg (Danish EPA - Cybutryne, 2013) varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA-REACH, 2012).

Irgarol är att betrakta som klart toxiskt med särskild skadeverkan på fotosyntetiserande organismer. De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är mycket låga för alger, med det lägsta värdet uppmätt för *Navicula pelliculosa* och på endast 17 ng/l vilket ligger långt under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på mycket hög akut toxicitet, med lägst uppmätta EC50-värdet för mikroalgen *Navicula pelliculosa* på 96 ng/l (LC/EC50 > 1 till ≤10 mg/l) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas Irgarol som **R51/53**; giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Irgarol har tidigare använts i stor utsträckning för antifoulingbemålning av fritidsbåtar och som konserveringsmedel och algicid i färg och konserveringsmedel

i olika produkter. Då denna användning fasats ut återstår spridning från kommersiell marin sjöfart med, vid behandling av båtar och genom diffusion från antifoulingbemålning, i hamnar, farleder och öppet hav.

Sammanfattning

Irgarol kan påvisas i hög utsträckning **i framförallt marin miljö**. I **blåstång, i sediment och i ytvatten**. Högst halter kan påvisas vid marinor och i farleder men ämnet finns vitt spritt även långt ut i Östersjön som t.ex. Landsortsdjupet och Gotlandsdjupet. Även i Vättern kunde ämnet påvisas men inte i bakgrundssjöar. Även i vatten till och från avloppsreningsverk och i avloppsslam påvisades Irgarol i hög frekvens visande på ämnets tidigare bruk i olika konsumentprodukter. Limniska ytvattensprover innehöll endast Irgarol i ett fåtal fall i urbant belastade vikar.

Slutsatser

- Irgarol påvisas i hög frekvens i framförallt marin miljö.
- Ämnet påvisas i blåstång, sediment och ytvatten, vitt spritt i Östersjön, även i djuphålor.
- Irgarol kan även påvisas i in- och utgående vatten från avloppsreningsverk samt i avloppsslam visande på ämnets tidigare spridda konsumentbruk.
- Då ämnet fasas ut för annat än antifoulingbehandling av kommersiella fartyg kan ämnet förväntas minska i avloppsreningsverk.
- Då ämnet är relativt persistent kan det förväntas kvarstå i kustnära belastade miljöer samt i stora farleder.
- Irgarol rekommenderas fortsatt monitorering i avloppsreningsverk samt i marina miljöer med påverkan av båttrafik.

Referenser

Danish EPA - Cybutryne, 2013. Survey of Cybutryne alias Irgarol and N-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamine. Part of the LOUS-review, Environmental Project No. 1476, 2013, Fink M, Slothuus T & Larsen PB (eds.), The Danish Environmental Protection Agency, 2013. URL: (sidan besökt 2014-08-20) http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2013/04/978-87-93026-04-9.pdf

WFD 2013/39/EU. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and Of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. URL: (sidan besökt 2014-08-20) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CB8QFjAA&url=http%3A%2F%2Feur-lex.europa.eu%2FLexUriServ%2FLexUriServ.do%3Furi%3DOJ%3AL%3A2013%3A226%3A0001%3A0017%3AEN%3APDF&ei=tMH0U9mBGef4yQPbwIHoCw&usg=AFQjCNGh9voNsdD3GJ0uueMDjdLR64GTaw&sig2=jLW2Ze92pnkVfo82O_dueQ

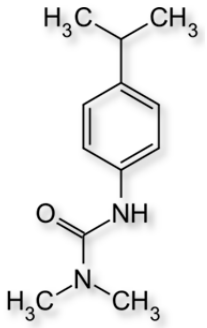
WFD EQS Cybutryne 2011. Cybutryne EQS dossier 2011, Cybutryne (Irgarol). URL: (sidan besökt 2014-08-20) https://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&ved=0CCIQFjAA&url=https%3A%2F%2Fcircabc.europa.eu%2Fsd%2Fd%2F1eb5aa3b-bf6c-48ca-8ce0-00488a0c2905%2FCybutryne%2520EQS%2520%2520dossier%25202011.pdf&ei=TMf0U6aYHYPIyAPdyICYBw&usg=AFQjCNHQ8YuI9pqFiOhC_hIEBOtyoOSxzQ&sig2=f6etMav9kpfHvKO_oRbkwg&bvm=bv.73231344,d.bGQ

7.9 Isoproturon

Fysikaliska egenskaper

$C_{12}H_{18}N_2O$

CAS#:	34123-59-6
MW:	206,29
IUPAC:	3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea
Smältpunkt:	158°C
Kokpunkt:	353°C
Vattenlöslighet:	70,2 mg/l (20°C)
Ångtryck:	2.8 - 8.1 x 10^{-6} Pa (20°C)
Log K_{OW}:	2,5
K_{OC}:	36 – 241 ml/g
Henrys lags K_H:	1.46 x 10^{-05} Pa m^3 mol^{-1} (22°C)
pKa:	-



Data från: ECHA/IUPAC fp; ChemSpider; EU pesticide-DB/WFD/EC RevRep

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, färglöst/gulaktigt, kristallint pulver. Viss vattenlöslighet

Bakgrund/användning

Isoproturon används främst som herbicid (blockerar Fotosystem II) men har även använts som insekticid, konserveringsmedel, slembekämpnings- och antifouling-medel. år 2010 var ämnet registrerat i Kemikalieinspektionens produktregister till 43,6 ton i 27 produkter.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	PT	
år 2008	18	Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur
	21	Antifoulingprodukter
år 2009	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning
år 2011	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem
	12	Slembekämpningsmedel
Review	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
pågår (jan 2013)	10	Konserveringsmedel för byggnadssten

Godkänt år 2001 i EU som växtskyddsmedel, tillstånd t.o.m. år 2015 (2010/77/EU).
Isoproturon är en prioriterad substans inom EU:s ramdirektiv för vatten (WFD 2000/60/EG).

Isoproturon klassificeras i EU med riskfraserna:

R 40 Misstänks kunna ge cancer.
R 50/53 Mycket giftigt för vattenlevande organismer/
Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Resultat/diskussion;

Halter av isoproturon i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Isoproturon återfinns i mycket låg frekvens, i 5 av 759 prover (0,7 %), i vatten men inte i biota, sediment eller slam(tabell 7:9 a).

I **Biota** (17), **sediment** (33), och **slam** (6) kunde ingen halt av isoproturon ses. Av 703 **vatten**-prov uppvisade endast 5 detekterbar halt (7 ‰, 2-50 ng/l); ett prov kom från urban bakgrund år 2006 och uppvisade endast 2 ng/l varvid 4 prov kom från punktkälla år 2009, nedströms golfbana, med halter mellan 10-50 ng/l. Grundvattenprover uppvisar ingen halt av ämnet.

Tabell 7:9 a **Detektion av Isoproturon** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2006-2011**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**759**	**5**	**0,7 %**		
Biota	17	0	0 %		
stare/daggmask	8/9				
Sediment	33	0	0 %	0	
Slam	6	0	0 %	0	
Vatten	703	5	0,7 %	0,002-0,05	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Det finns risk för negativa effekter för det akvatiska ekosystemet då ämnet har en hög till mycket hög giftighet för akvatiska organismer.
Isoproturon är en prioriterad substans inom EU:s ramdirektiv för vatten (WFD 2000/60/EG) med uppsatta gränsvärden för årligt genomsnitt (EQS-AA) på 0,3 µg/l samt maximalt tillåten koncentration (EQS-MAC) på 1,0 µg/l.

Tabell 7:9 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Isoproturon**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
LC50-72h	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	0,03	mg/l
LC50-48h	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,58	mg/l
LC50-96h	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	18	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	0,0032	mg/l
NOEC-21d	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,01	mg/l
NOEC-21d	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	1	mg/l
Gränsvärden				
WFD EQS-AA =GV_{VATTEN}, årligt genomsnitt			0,3	µg/l
WFD MAC-EQS=GV_{VATTEN}, maximalt tillåten koncentration			1	µg/l

Data från: WFD EQS Isoproturon, 2005.

Hälsorisker

Isoproturon uppvisar låg akut giftighet och låg till måttlig giftighet vid långtidsexponering. Substansen har ingen klar genotoxisk aktivitet men orsakar tydlig enzyminduktion samt leverförstoring. Isoproturon orsakar även levertumörer i råtta och mus med misstanke även om human cancerinduktion (WHO 2003).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b T -

Isoproturon har mycket lågt ångtryck och Henrys lags konstant och har därmed låg potential att övergå till luft från mark och vatten.
Ämnet är måttligt persistent i jord men mycket persistent i vatten (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). I jord sker aerob nedbrytning av isoproturon relativt snabbt vid 20 °C med halveringstid på 7-18 dagar men något långsammare vid 10 °C med halveringstid på 27-53 dagar. I fältförsök sågs en halveringstid på 12-33 dagar. Ämnet är inte lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering (EC-SANCO, 2002). Under anaeroba förhållande är nedbrytningen obetydlig (EC review, 2002). Ämnet är stabilt mot hydrolys och fotolys. I vatten/sediment-system är halveringstiden 20-61 dagar i vattenfasen och i hela systemet 44-276 dagar (WFD, juli 2005).

Vidare har isoproturon ett lågt K_{OC} och låg adsorption till organiskt material och därmed en hög rörlighet i jord. Detta medför en risk för förorening av vattenmiljön.
Isoproturon uppvisar ett lågt BCF i fisk = 2.6 – 3.6 l/kg i regnbågslax (*Oncorhynchus mykiss*) samt lågt log K_{OW} och förväntas ej bioackumulera i akvatiska organismer (kriterium **B**: BCF>2000 l/kg, ECHA-REACH, 2012).

Isoproturon är att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för mikroalgen *Scenedesmus subspicatus* på 0,0032 mg/l, vilket är klart under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på hög akut toxicitet, med lägsta EC50-värdet uppmätt för mikroalgen *Scenedesmus subspicatus* på 0,03 mg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas isoproturon som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Vid besprutning med isoproturon är riskerna för spridning till mark och vattendrag störst i och kring jordbruksområden och åkermark.

Sammanfattning/Slutsatser

- Isoproturon har under screening de sista ca 10 åren **ej återfunnits i någon annan matris än vatten** och där bara **i ett litet fåtal prover** i mycket låga ej toxiska halter. De isoproturon-haltiga proverna påvisades fr.a. vid punktkälla.
- Provet med högst halt isoproturon från en punktkälla uppvisar 1/20-del av WFD:s maximala gränsvärde (MAC-EQS) och 1/60 av gränsvärdet för årligt genomsnitt (AA-EQS). Det urbana bakgrundsprovet med isoproturon närvarande uppvisar
- Isoproturon utgör således inget problem i Sverige och vidare screening rekommenderas ej utanför reglerad miljöövervakning eller regionalt belastade platser.

Referenser

European commission Health & consumer protection directorate-general Directorate e – food safety: plant health, animal health and welfare, international questions E1 - plant health, Isoproturon, SANCO/3045/99-final 12 March 2002. Commission working document - does not necessarily represent the views of the commission services. Review report for the active substance isoproturon, finalised in the standing committee on plant health at its meeting on 7 December 2001 in view of the inclusion of isoproturon in annex I of directive 91/414/EEC URL: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-41_en.pdf

WFD EQS Isoproturon, 2005. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet Priority Substance No. 19 Isoproturon CAS-No. 34123-59-6 Final version Brussels, 31 July 2005 URL: (sidan besökt 2014-08-21) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CDIQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.helpdeskwater.nl%2Fpublish%2Fpages%2F4504%2F19_isoproturon_eqsdatasheet_310705.pdf&ei=cCFEUtD2D6qn4ASIn4CYBQ&usg=AFQjCNEJs5B9jo-rurUfmypALbgqWt-U4g

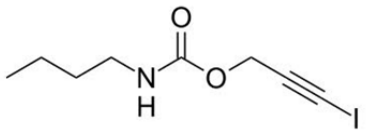
WHO (2003) Iron in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organisation (WHO/SDE/WSH/03.04/8)

7.10 3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC)

Fysikaliska egenskaper

$C_8H_{12}INO_2$

CAS#:	55406-53-6
MW:	281,1
Synonym:	Iodopropynyl butylcarbamate
Eng:	3-iodo-2-propynyl butyl carbamate (IPBC)
IUPAC:	3-Iodoprop-2-yn-1-yl butylcarbamate
Smältpunkt:	65,8-66,5 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller >85 °C
Vattenlöslighet:	168 mg/l (pH 7, 20 °C)
Ångtryck:	2,36-4,5 x 10^{-3} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	2,81 (25 °C)
K_{OC}:	126
Henrys lags K_H:	3,38-6,45 x 10^{-3} Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	- Dissocierar ej



Data från: EC AR IPBC, 2008

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, vitgula kristaller med svag doft av jod.
Fungicid.

Bakgrund/användning

Preparat som innehåller 3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) (t.ex. Cuprinol) används bl.a. för att skydda trä mot svampangrepp. IPBC ingår i kategorin konserveringsmedel och desinfektionsmedel och är en av de mest använda fungiciderna inom industrin. Det används inom pappersmassaindustrin för att förhindra slembildning och som konserveringsmedel i färger och kosmetika. Registrerad mängd IPBC i Sverige år 2012 var enligt Kemikalieinspektionens produktregister ca 254 ton varav 2/3 relaterat till färgindustrin, ca 10 % vardera till ytbeläggning och svampmedel samt 5 % som konserveringsmedel för burkförpackade produktet. Mer än halvdelen av produkterna exporterades. Importerade produkter med ämnet ingående samt kosmetisk användning tillkommer då detta ej ingår i registreringen.

Regler/förbud

I kosmetikprodukter får 3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) användas vid 0,02 % i produkter som sköljs av likt schampo men ej oralt eller på läppar. Vid 0,01 % får IPBC användas i kvarblivande produkter utom krämer och vid 0,0075 % i deodoranter/antiperspiranter men ej i produkter till barn under 3 år, enligt EU:s kosmetikaförordning (EC 1223, 2009).

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Godkänd	**PT**	
år 2010	8	Träskyddsmedel
från år 2015	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
Förbud		
år 2008	18	Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur
år 2011	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem
Review		
pågår	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
(januari 2013)	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning

3-Jod-2-proponylbutylkarbamat (IPBC) klassificeras i EU med riskfraserna:

R 22	Farligt vid förtäring
R 23	Giftigt vid inandning
R 37	Irriterar andningsorganen
R 41	Risk för allvarliga ögonskador
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion;

Halter av 3-Jod-2-proponylbutylkarbamat i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) kunde påvisas i 14 av 53 prover (26 %), i luft, sediment, slam och vatten (tabell 7:10 a).

Luft-prover innehöll IPBC i 3 av 7 prover (43 %) med IPBC-halt vid punktkällor (2) (färgfabriker) samt från urban bakgrund (1) (köpcenter i Göteborg troligen kontaminerat p.g.a. byggverksamhet) i halter mellan 35-110 pg/m^3. Ingen halt av ämnet sågs i luft från bakgrundsmiljö.

Mark provtogs i 2 prover från diffus urban bakgrund och i 2 punktkällor vid massa/pappers-industrier varvid IPBC ej återfanns i något prov.

Sediment med 2 prov från bakgrundssjöar och 3 prov från urban bakgrundsmiljö i Stockholm uppvisade heller ingen halt av IPBC.

I **slam** med ursprung i diffus spridning från 5 avloppsreningsverk samt i 3 prover med dagvattensslam från urban bakgrund i Göteborg sågs ingen närvaro av IPBC.

I **vatten** som provtogs kvantifierades substansen i 11 av 29 prover (40 %).

Precisering av vattenproverna

I *ytvattenprover* kunde ej IPBC påvisas, varken vid punktkälla (1) (massa-/pappersindustri), i urban bakgrund (3) eller vid bakgrunssjöar (3). I både *ingående och utgående vatten till och från avloppsreningsverk* sågs IPBC i 3 av 5 prover (60 %). Anmärkningsvärt sågs ingen minskning av IPBC-halten i utgående jämfört med ingående vatten i Käppalaverket (34 ng/l in, 35 ng/l ut) samt i Ryaverket (65 ng/l in, 120 ng/l ut). Däremot minskades halten IPBC kraftigt i Helsingborgs ARV (130 ng/l in, 14 ng/l ut). *Industrivatten* från färgfabriker visar mycket höga halter före rening (150 000 ng/l, Flügger/Bollebygd; 32 000 ng/l, Akzo Nobel/Malmö) men relativt låga värden efter rening (32 ng/l, Flügger/Bollebygd; 220 ng/l, Akzo Nobel/Malmö). *Dagvattensprover* från urban bakgrundsmiljö i Stockholm och

Göteborg (5) samt från punktkälla (1) (massa-/pappersindustri) uppvisar ingen halt av IPBC. I *lakvatten* från deponi sågs IPBC i 1 av 2 prover (50 %, 35 ng/l).

Tabell 7:10 a **Detektion av 3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC)** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2008-2009**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**53**	**14**	**26 %**		
Luft	7	3	43 %	35-110	pg/m^3
Mark	4	0	0 %		
Sediment	5	0	0 %		
Slam	8	0	0 %		
Vatten *(Industri)*	29	11	40 %	14-130 *(32-150 000)*	ng/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för 3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) på akvatiska organismer är måttlig för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 22-160 µg/l (tabell 7:10 b).

Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, varierar mellan 4,6-50 µg/l (tabell 7:10 b) observerade på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC på 4,6 µg/l är observerad hos alger (Scenedesmus subspicatus). Med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marin miljö föreslås gränsvärden (GV) för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 0,5 µg/l och $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ på 0,05 µg/l.

Tabell 7:10 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	22	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	160	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	67	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	4,6	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	50	µg/l
NOEC-35d-larvtillväxt	Fisk	*Pimephales promelas*	8,4	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,5	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,05	µg/l

Data från: EC AR IPBC, 2008.

Hälsorisker

I toxicitetsstudier har3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) visat måttlig akut

giftighet vid oralt intag och låg toxicitet vid exponering av hud men hög akut toxicitet vid inandning. IPBC är potentiellt allvarligt irriterande för ögon. Studier på marsvin har indikerat att IPBC har hud-sensitiserande potential med risk för allergiuppkomst.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b T -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas 3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) existera i både gasfas och partikulär fas i atmosfären. I gasfas degraderas IPBC av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 1,5 h. Partikulärt bunden IPBC i luft kan utfalla som deposition (HSDB-3-Iodo-2-propynyl butylcarbamate, 2005). Volatilisering av IPBC från jord och vatten förväntas försumbar med beaktande av ämnets låga ångtryck och Henrys lags konstant (HSDB-3-Iodo-2-propynyl butylcarbamate, 2005).

IPBC har ett lågt K_{OC} på 126 ml/g och förväntas ha en måttlig till hög rörlighet i jord. IPBC biodegraderas snabbt i jord med en halveringstid på ca 2 h.

I vatten/sediment-system förväntas ämnet inte adsorbera till partiklar och sediment baserat på ämnets låga K_{OC}. IPBC biodegraderas snabbt i vatten med en halveringstid på ca 1,5 h. Hydrolys av ämnet är omfattande under basiska förhållanden i mark och vatten med en halveringstid på ca 1 dag vid pH 9 (HSDB-3-Iodo-2-propynyl butylcarbamate, 2005).

IPBC är inte att betrakta som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

BCF för IPBC har beräknats till 36 l/kg (HSDB-3-Iodo-2-propynyl butylcarbamate, 2005) varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000; ECHA-REACH, 2012).

IPBC är att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för alger (*Scenedesmus subspicatus*) på 4,6 µg/l vilket är under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på hög akut toxicitet, med lägst uppmätta LC50-värdet för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 22 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) riskklassas IPBC som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) släpps ut i miljön från dess bruk som fungicid och konserveringsmedel vid punktkällor som färgindustri och massa-/pappersindustri samt diffust spridd från burkförpackade produkter och från kosmetikprodukter. Ämnet sprids inte nämvärt i luft men har en relativt hög rörlighet i mark. Då ämnet bryts ned snabbt blir spridningen i miljön ändå låg.

Sammanfattning

3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) används i relativt stor volym inom industri och konservering samt trävaruskydd. Dock är spridningen i miljön låg.
I **luft** påträffades IPBC vid färgindustrier. I avloppsreningsverk påvisades IPBC i **60 % av både ingående och utgående vattenprover** varvid två reningsverk

anmärkningsvärt hade lika hög halt (Käppalaverket) eller högre halt (Ryaverket) i utgående än i ingående vatten. Ingående vatten till Helsingborgs ARV visar på relativt hög halt (130 ng/l) samt utgående vatten från Ryaverket (120 ng/l) med en riskfaktor (PNEC/PEC) på ca 0,2. Mycket höga halter av IPBC uppmättes i utgående vatten från färgindustrier, 32 000-150 000 ng/l med mycket hög riskfaktor för miljön. Reningsgraden från färgindustrierna var hög men utgående vatten från fr.a. Akzo Nobel i Malmö visade ändå på halt nära halva beräknade gränsvärdet och bör uppmärksammas vidare. **Lakvatten från deponier** innehöll IPBC i 50 % av proverna men i ej oroande halt.
I mark, sediment och avlopps- och dagvattensslam sågs inga halter av ämnet, ej heller i ytvatten och dagvatten. Ämnet biodegraderas och hydrolyseras snabbt i miljön vilket kan förklara den låga detektionsfrekvensen.

Slutsatser

- 3-Jod-2-propynylbutylkarbamat (IPBC) återfinns i omkring 25 % av tagna prover i miljön.
- Inga halter av IPBC sågs i mark, sediment, avloppsslam, ytvatten och dagvatten.
- I ingående och i utgående avloppsvatten från reningsverk påvisades IPBC i 60 % av proverna visande på ämnets diffusa spridning.
- I både ingående och utgående avloppsverksvatten visade enstaka prov halter närmande sig effektvärden för akvatiska organismer vilket bör ge anledning till uppmärksamhet.
- IPBC Uppmättes i mycket höga halter i utgående vatten från färgfabriker visande på ämnets spridning via punktkällor. Efter rening visade en av färgfabrikerna trots relativt sett hög reningsgrad halt nära effektvärden för akvatiska organismer vilket bör följas upp fortsatt.
- IPBC rekommenderas regelbunden övervalkning vid utgående och ingående vatten vid avloppsreningsverk samt vid punktkällor.

Referenser

EC AR IPBC, 2008. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report IPBC, Product-type 8 (Wood Preservatives), 22 February 2008, Annex I - DK. URL: (sidan besökt 2014-08-07) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_55406-53-6_PT08_en.pdf

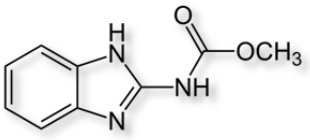
EC 1223, 2009. Regulation (EC) no 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products. URL: (sidan besökt 2014-01-21) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:en:PDF

7.11 Karbendazim

Fysikaliska egenskaper

$C_9H_9N_3O_2$

CAS#:	10605-21-7
MW:	191,2
Synonym:	Methyl-*1H*-benzimidazol-2-ylcarbamate, MBC
Eng:	Carbendazim
IUPAC:	Methyl benzimidazol-2-ylcarbamate
Smältpunkt:	Sönderfaller vid 305°C
Vattenlöslighet:	8 mg/l (20°C)
Ångtryck:	9 x 10^{-5} Pa (25°C)
Log K_{OW}:	1,48 (20°C)
K_{OC}:	200 – 246 ml/g
Henrys lags K_H:	3,5 x 10^{-6} Pa m^3 mol^{-1} (20°C)
pKa:	4,2 (25°C)



Data från: IUPAC fp; Keml; EU ar; RIVM Lett Rep; US EPA 2005

Ämnesbeskrivning
Färglöst kristallint pulver
Fungicid

Bakgrund/användning

Verkningssätt: Karbendazim är en fungicid som tillhör gruppen bensimidazoler och verkar systemiskt genom att störa celldelning vid bindning till kärnspolen vilket ger en tillväxthämning av svampen. Ämnet metaboliseras från de båda fungiciderna **tiofanatmetyl** *(dimetyl [1,2-fenylen-bis(iminokarbonothioyl)]bis[karbamat])* och **benomyl** *(metyl 1-(butylkarbamoyl)bensimidazol-2-ylkarbamat*. Benomyl har fasats ut år 2001 beroende på påvisade allvarliga hälsorisker som fosterskador och cancerrisk och även p.g.a. uppkommen utbredd resistens mot ämnet hos parasitsvampar. Preparat med karbendazim har använts som växtskyddsmedel mot svampangrepp i fr.a. odlingar av höstsäd men också som fungicid i färg, papper och trä. Ämnet finns inte i bekämpningsmedel i Sverige, framställs inte som råvara och importeras/exporteras inte. Dock importeras substansen i produkter som fogmassa, färg, lim, spackel och tätningsmedel och registrerades i Kemikalieinspektionens produktregister år 2011 till ca 2 ton med dominans inom fogmassor och färg. Produkten kan också finnas i frukt och livsmedel som importeras från länder där substansen är tillåten.

Regler/förbud

Mögelgiftet karbendazim är förbjudet som växtskyddsmedel i Sverige sedan 1998 (Kemikalieinspektionen, 2008a). Ämnet godkändes efter lång utredning som växtskyddsmedel i övriga EU år 2006 (2006/135/EG) Ämnet infördes under begränsad tid som sedan förlängts till 2014-11-30 och med vissa restriktioner i användandet (542/2011/EU).

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	**PT**	
år 2009	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning
år 2011	11	Slembekämpningsmedel
	12	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem
Review	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
pågår	9	Konserveringsmedel för byggnadssten
(jan 2013)	10	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material

Karbendazim klassificeras i EU med riskfraserna:

R 46	Kan ge ärftliga genetiska skador
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.
R60	Kan ge nedsatt fortplantningsförmåga
R61	Kan ge fosterskador

Resultat/diskussion;

Halter av karbendazim i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Karbendazim kunde påvisas i endast 1 av 180 prover (0,6 %), i ett vattenprov men ej i sediment och slam (tabell 7:11 a).

Ett fåtal prover togs på **sediment** (3) nära punktkälla och på **avloppsslam** (6) från reningsverk men inget uppvisade halter av karbendazim.

I **vatten** identifierades ett enda av 171 tagna prov med detekterbar halt av biociden, 0,05 µg/l (tabell 7:11 a). Detta vattenprov hade sitt ursprung från Svartån i centrala Örebro med närhet till före detta industrimark med konstaterade markföroreningar (Alnängarna, Örebro kommun 2010). Övriga vattenprover varav merparten kom från punktkällor och urban miljö uppvisade inga halter, varken i ytvatten, lakvatten eller i grundvatten.

Tabell 7:11 a Detektion av Karbendazim i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2012 (Utfall: 2009-2010)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**180**	**1**	**0,6 %**		
Sediment	3	0	0 %		
Slam	6	0	0 %		
Vatten	171	1	0,58 %	0,05	µg/l

Ett fåtal prover togs på **sediment** (3) nära punktkälla och på **avloppsslam** (6) från reningsverk men inget uppvisade halter av karbendazim.

I **vatten** identifierades ett enda av 171 tagna prov med detekterbar halt av biociden, 0,05 µg/l (tabell 7:11 a). Detta vattenprov hade sitt ursprung från Svartån i centrala Örebro med närhet till före detta industrimark med konstaterade markföroreningar (Alnängarna, Örebro kommun 2010). Övriga vattenprover varav merparten kom från punktkällor och urban miljö uppvisade inga halter, varken i ytvatten, lakvatten eller i grundvatten.

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten av karbendazim för akvatiska organismer är relativt hög för fisk och kräftdjur med LC/EC50 mellan 7-150 µg /l men lägre för alger med EC50 på 340 mg/l (tabell 7:11 b). Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, varierar mellan 1,5–500 µg/l (tabell 7:11 b) observerade på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC är observerad hos hinnkräftan *Daphnia magna* på 1,5 µg/l. Med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten respektive 100 för marina vatten föreslås ett gränsvärde (GV) för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 0,15 µg/l respektive $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ på 0,015 µg/l (15 ng/l).
Ett riktvärde för karbendazim i svenska ytvatten är satt till 0,1 µg/l. Detta riktvärde är baserat på ett akut LC50 på 11 µg/l uppmätt för prickig dvärgmal (*Ictalurus punctatus*) och tillämpning av en säkerhetsfaktor på 100 (Kemikalieinspektionen, 2008b).

Hälsorisker

Karbendazim har i djurförsök (råtta, mus, hund) gett allvarliga bestående effekter på testiklar och spermier samt foster- och utvecklingsskador.
Ämnet har även visats vara cancerframkallande på mus och har givit upphov till skador på arvsmassan. Förändringar av kromosomantalet (aneuploidi) har påvisats också i humana lymfocyter och misstankar finns om att karbendazim även kan orsaka genmutationer, DNA-skador och förändringar av kromosomstruktur då den verkar genom att störa tubulin-strukturen i den mitotiska spindelmekasnismen vid celldelning (Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority, 2012; EC 5032/VI/98, 2007; KemI PB, 1997; Pesticides News 2002).
Karbendazim har också visats ha hormonstörande effekter vid djurförsök på råtta (Hsu et al., 2011) samt även på humana celler där en ökning av östrogenproduktion och aramatasaktivitet orsakad av karbendazim påvisats
(Morinaga et al., 2004).

Tabell 7:11 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Karbendazim**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Chlorella pyrenoidosa*	340	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	150	µg /l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Ictalurus punctatus*	7-32	µg /l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subca-pitata*	500	µg /l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,5	µg /l
NOEC-21d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	11-23	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,15	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,015	µg/l

Data från: EC review report 5032/VI/98-karbendazim/ RIVM Letter report 601716014/2008

Ackumulerbarhet och nedbrytning -P b T-

Ämnet är stabilt mot hydrolys och fotolys. I jord sker aerob nedbrytning av karbendazim måttligt snabbt vid 20°C med halveringstid på 26-40 dagar i laboratorieförsök och 11-78 dagar i fältförsök och ämnet förväntas inte ackumulera nämvärt i mark. Vid nedbrytning av karbendazim har 2- aminobensimidasol (2-AB) identifierats som den primära metaboliten. Under anaeroba förhållande är nedbrytningen av karbendazim obetydlig med en halveringstid > 180 dagar (EC 5032/VI/98, 2007). I vatten/sediment-system är halveringstiden 6-11 dagar i vattenfasen och i hela systemet 15-75 dagar (EC/5032/VI/98, 2007). Karbendazim kan betraktas som relativt stabilt/måttligt persistent) men uppfyller inte EU:s kriteriekrav för persistens (kriterium **P**: t1/2 >120 dagar i jord, t1/2 >120 dagar i sediment eller t1/2 > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Däremot biodegraderas inte ämnet lätt (EFSA, 2010;) och uppfyller därmed screeningkriteriet och kan därmed betraktas som potentiellt persistent (ECHA-REACH, 2012)

BCF för karbendazim i fisk har uppmätts till 23-159, med endast ett enstaka värde över 100 (WFD-UKTAG, 2012) och substansen förväntas inte bioackumulera (kriterium **B**: BCF>2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i enlighet med ämnets låga log Kow på 1,5.
Vid tillförsel till vattenfasen förväntas karbendazim ha låg affinitet till partikelfas samt sediment varför det finns risk för negativa effekter för det akvatiska ekosystemet.

Karbendazim motsvarar (**T**) kriteriet och bör betraktas som toxiskt: Det kroniska NOEC (för ingen påvisad kronisk effekt) för karbendazim är mycket lågt för sötvattensorganismen *Daphnia magna* (1,5 µg/l) vilket är under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012). Karbendazim är vidare riskklassad som mutagen klass 2 samt reproduktionsstörande klass 2.
Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), med lägsta EC50-värden uppmätta för fisk och *Daphnia* mellan 7-150 µg/l samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas karbendazim som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Karbendazims förväntade spridning är via tidigare användning som fungicid som lett till förorening av mark och vatten och sedan transporteras vidare i miljön; Kring jordbruksmark och vid gamla pappersbruk och industrier.
Nutida tillförsel till miljön kan ske via färg- och byggmaterialshantering ock kring deponier för byggavfall. Exponering via importerade livsmedel och frukt kan också ske, t.ex. har apelsinjuice och ris påträffats med relativt höga halter av karbendazim (Testfakta, 2010 & 2011).
Karbendazim har ett relativt lågt K_{OC} och log Kow är måttligt rörligt i jord varför det kan transporteras vidare i miljön. Däremot har ämnet låg potential att övergå till luft från mark och vatten i och med lågt ångtryck och låg Henrys lags konstant.

Sammanfattning/slutsats

- Karbendazim är förbjudet sedan 2001 i Sverige och **har ej återfunnits i någon annan matris än vatten** och där bara **i ett enda** av 171 tagna **prov** (0,6 %). Detta prov uppvisade 3 gånger högre halt av karbendazim än beräknat gränsvärde utan effektpåverkan, $PNEC_{SÖTVATTEN}$.
- Vattenprovet med karbendazimhalt kom från en punktkälla vid f.d. industrimark men inte vid ett flertal andra punktkällor och verkar inte ha potential för spridning till grundvatten.
- Ämnet utgör således inget problem i Sverige och vidare screening rekommenderas ej utanför reglerad miljöövervakning.
- Karbendazim kunde måhända undersökas i mark och lakvatten kring byggdeponier.
- En fortsatt vaksamhet på innehåll av karbendazim i importerade livsmedel, särskilt frukt och grönsaker, synes av vikt i beaktande av ämnets toxicitet.

Referenser

EG 2006/135. Kommissionens direktiv 2006/135/EG av den 11 december 2006 om ändring av rådets direktiv 91/414/EEG för införande av karbendazim som verksamt ämne Text av betydelse för EES. Europeiska unionens officiella tidning nr L 349, 12/12/2006 s. 0037 - 0041

EU 542/2011. KOMMISSIONENS GENOMFÖRANDEFÖRORDNING (EU) nr 542/2011 av den 1 juni 2011 om ändring av tillämpningsförordning (EU) nr 540/2011 om tillämpning av Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 1107/2009 vad gäller förteckningen över godkända verksamma ämnen för att beakta direktiv 2011/58/EU om ändring av rådets direktiv 91/414/EEG för att förnya införandet av karbendazim som verksamt ämne. URL: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:349:0037:01:SV:HTML

European food safety authority (EFSA), Parma, Italy, 2010. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance carbendazim. EFSA Journal 2010; 8(5):1598. URL: http://www.efsa.europa.eu/en/search/doc/1598.pdf

EUROPEAN COMMISSION. HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL. Directorate D - Food Safety: Production and distribution chain. **Unit D.3 - Chemicals, contaminants and pesticides**. Carbendazim. 5032/VI/98 final, 5 January 2007. Review report for the active substance **carbendazim** finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 3 March 2006 in view of the inclusion of carbendazim in Annex I of Directive 91/414/EEC.

Kemikalieinspektionen, 2008a. List of active substances in plant protection products which have been banned or withdrawn in Sweden during the period 1966 to 2000. URL: http://www.kemi.se/Documents/Bekampningsmedel/Vaxtskyddsmedel/List%20of%20substances%20banned%20or%20severily%20restricted%20in%20Sweden%201965-2000.pdf

Kemikalieinspektionen, 2008b. Sammanställning av protokoll om riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten, version: 2008-04-29. URL: (sidan läst 2014-01-22) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CCoQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.kemi.se%2FDocuments%2FBekampningsmedel%2FVaxtskyddsmedel%2FProtokoll_riktvarden_vaxtskyddsmedel.pdf&ei=LYffUsf9JInY4QTW5IG4CA&usg=AFQjCNEIZGOMMuv80W1x18UsbQiG4YYMJg

Kemikalieinspektionen, 2009. Flödesanalys Karbendazim; ur bekämpningsmedelsregistret. URL http://apps.kemi.se/bkmregoff/

Morinaga H, Yanase,T, Nomura M, Okabe T, Goto K, Harada N & Nawata H A. Benzimidazole fungicide; benomyl; and its metabolite; carbendazim; induce aromatase activity in a human ovarian granulose-like tumor cell line (KGN). Endocrinology 2004, 145: 1860-1869.

Pesticides News No 57, 20-21 (2002). Carbendazim, factsheet. The Journal of Pesticide Action Network *UK*. An international perspective on the health and environmental effects of pesticides. Quarterly/September 2002. URL: http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/Carbenda.htm

Testfakta, 2010. Förbjudet mögelgift i sju av åtta apelsinjuicer. Publicerat: 27 november 2010. URL: http://www.testfakta.se/livsmedel/article16621.ece

Testfakta, 2011. Förbjudet gift i basmatiris. Publicerat: 11 november 2011. URL: http://www.testfakta.se/livsmedel/article52629.ece

The Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority (APVMA) under a creative commons attribution 3.0 Australia license, 2012. Carbendazim, preliminary review findings report. The reconsideration of the active constituent carbendazim, registration of products containing carbendazim and approvals of their associated labels. APVMA, August 2012.

US EPA (2005). Robust summaries for carbamic acid, 1H-benzimidazol-2-yl-, methyl ester (CAS No. 10605-21-7). Prepared January 11, 2005. URL: http://epa.gov/chemrtk/pubs/summaries/carbam1h/c15800rs.pdf

Water Framework Directive - United Kingdom Technical Advisory Group (WFD-UKTAG), 2012. Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: carbendazim (For consultation). UKTAG, Sniffer/environment agency 2012.

Ya-hui Hsu, Chiung-Wei Chang, Min-Chen Chen, Chao-Yun Yuan, Jing-Huei Chen, Jui-Ti Ma, Tzuu-Huei Ueng and Shui-Yuan Lu, 2011. Carbendazim-Induced Androgen Receptor Expression Antagonized by Flutamide in Male Rats. Journal of Food and Drug Analysis, Vol. 19, No. 4, 418-428, 2011.

ZhiChao Dang Els Smit (2008). Environmental risk limits for carbendazim. RIVM Letter report 601716014/2008.

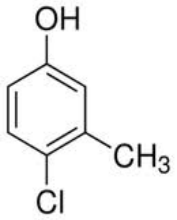
Örebro kommun, 2010. Alnängarna Olaus Petri 3:233 m.fl., Miljökonsekvensbeskrivning - Detaljplan. Utställningshandling, Örebro 2010-10-26. Peter Larsson, Structor Miljöteknik AB. URL: http://www.orebro.se/download/18.7b839bbf12cf4e063f08000784/Milj%C3%B6konsekvensbeskrivning+Aln%C3%A4ngarna.pdf

7.12 4-Klor-3-metylfenol

Fysikaliska egenskaper

C_7H_7ClO

CAS#:	59-50-7
MW:	142,6
Synonym:	4-klor-3-kresol, klorkresol (Detsamma kallas dock även; 4-klor-2-metylfenol)
Eng:	4-chloro-3-cresol
IUPAC:	4-chloro-3-methylphenol
Smältpunkt:	67 °C
Kokpunkt:	235 °C
Vattenlöslighet:	3,83 g/l (25 °C)
Ångtryck:	6,7 x10^{-5} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	3,10
K_{OC}:	490 ml/g
Henrys lags K_H:	0,253 Pa m^3 mol^{-1} (20 °C)
pKa:	9,55 (°C)



Data från: HSDB-3-Methyl-4-chlorophenol, 2012; Moermond & Heugens, 2009

Ämnesbeskrivning
Färglösa amorfa kristaller, svårlöslig i vatten.
Bredspektrum-mikrobiocid

Bakgrund/användning

4-Klor-3-metylfenol (klorkresol) används som pesticid, baktericid och konserveringsmedel. Likt andra klorerade fenoler frikopplar troligen klorkresol oxidativ fosforylering och aktiv celltransport genom solubilisering av lipider och denaturering av proteiner med störd cellmembranintegritet/upphävd membranpotential som följd (Geis PA, 2006).
4-klor-3-metylfenol används som allmän biocid/bakterioststat för att förhindra nedbrytning av organiskt material i lim/smältlim, bindemedel, spackel, färger, rengöringsmedel, lädergarverier och i proteinrika smörj-/kylmedel i metallindustri. Substansen används även som desinfektionsmedel och som konserveringsmedel i vattenbaserade farmaceutika som krämer.
År 2011 var 700 kg av ämnet bokfört i Kemikalieinspektionens produktregister främst i vattenbaserade limmer och färger.
4-Klor-3-metylfenol har en mycket likartad isomer, 4-klor-2-metylfenol, vilken bl.a. är den huvudsakliga nedbrytningsprodukten från fenoxisyran MCPA (4-klor-2-metylfenoxiättiksyra) vilken tidigare använts för lövslybekämpning men nu enbart får användas restriktivt för bekämpning av örtogräs i odlingar.

Regler/förbud

4-Klor-3-metylfenol har tidigare använts som bekämpningsmedel i Sverige för behandling av hudar och skinn mot mögelangrepp men är förbjudet av Kemikalieinspektionen från år 1991.

4-Klor-3-metylfenol är utfasat som växtskyddsmedel inom EU sedan 2004 (EC 2004/129). 4-Klor-3-metylfenol är enligt Kosmetikaförordningen i EU (vilken ersatte Kosmetikadirektivet från juli år 2013) tillåtet att användas som konserveringsmedel i kosmetiska produkter men ej direkt på slemhinnor, till en maximal halt av 0,2 % (EC 1223, 2009).

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

	PT	
Förbud år 2011	4	Desinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
Review pågår (januari 2013)	1	Biocidprodukter för mänsklig hygien
	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	3	Hygienbiocidprodukter för veterinärverksamhet
	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning

4-Klor-3-metylfenol klassificeras i EU med riskfraserna:

R 21/22	Farligt vid hudkontakt och förtäring
R 41	Risk för allvarliga ögonskador
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion;

Halter av 4-klor-3-metylfenol i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

4-Klor-3-metylfenol kunde påvisas i 23 av 93 prover (25 %), i deposition, slam och vatten men ej i biota, luft och sediment (tabell 7:12 a).

I **biota** påvisade abborrprover (7) ingen halt av 4-klormetyl-3-fenol.

I **deposition** kunde däremot ämnet påvisas i 2 av 3 prover (67 %) med halter på 1,8 och 4,2 ng/m^2/dag i prov från Stockholms innerstad.

Luft-prover uppvisade inga halterav ämnet varken i urban miljö i Stockholms innerstad (3) eller i Råös bakgrundsmiljö (3).

I **sediment** detekterades ingen 4-klor-3-metylfenol, varken från punktkällor; som träimpregneringsanläggning, textilfabrik och deponi (3), från diffust påverkad miljö (10) eller från bakgrundsmiljö (3).

I **slam** från avloppsreningsverk påvisades dock 4-klor-3-metylfenol i hög andel, i 16 av 26 prover (62 %) med halter mellan 6-67 µg/kg TS.

I **vatten** med prover från påverkad miljö (32) och bakgrund (3) kunde 4-klor-3-metylfenol identifieras i 5 av 35 prover (14 %) med halter mellan 0,019-0,7 µg/l,

Precisering av vattenproverna

Från diffust påverkad miljö i avloppsreningsverk sågs ämnet i 2 av 2 prov av *inkommande vatten* (100 %, 23-55 ng/l) med riskfaktor (RF=PEC/PNEC) mellan 0,04-0,09 och i *utgående vatten* i 1 av 15 prov (7 %, 19 ng/l) RF=0,03. I *lakvatten* från deponi detekterades 4-klor-3-metylfenol i 1 av 6 prov (17 %, 700 ng/l) med

RF=1,2. I *ytvatten* detekterades ämnet i 1 av 4 prov från punktkälla (25 %, 110 ng/l) RF= 0,18 men inte i prov från diffus miljö (5) eller från bakgrundsmiljö (3).

Tabell 7:12 a **Detektion av 4-Klor-3-metylfenol** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2004-2006**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**93**	**23**	**25 %**		
Biota (*abborre*)	7	0	0 %		
Deposition	3	2	66,7 %	1,8-4,2	ng/m^2/dag
Luft	6	0	0 %		
Sediment	16	0	0 %		
Slam	26	16	62 %	6-67	µg/kg TS
Vatten	35	5	14 %	0,019-0,7	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten av 4-klor-3-metylfenol är relativt hög för fisk med LC50 på 10-100 µg /l men lägre för kräftdjur och alger med EC50 mellan 1,5-4,2 mg/l. Den högsta akuttoxiciteten har påvisats för bakterien *Vibrio* fischeri med ett EC50 på 0,64 mg/l (tabell 7:12 b).

Kroniska NOEC-värden för ej observerad skadeeffekt varierar mellan 1,3-1,9 mg/l (tabell 7:12 b) uppmätta i kräftdjur och alger men ej i fisk.

Kroniska effektvärden finns tillgängliga framförallt för två trofinivåer med lägsta NOEC för *Daphnia magna* på 1,3 mg/l. Begränsade kroniska data för fisk finns där endast ett 14-dagars NOEC-värde är tillgängligt för sebrafisk (*Danio rerio)*. Det akuta LC50-värdet för *Pimephales promelas* är dock mycket lägre, 55 µg/l, varför ett gränsvärde för 4-klor-3-metylfenol utgående från detta akuta värde, kombinerat med en tillämpning av en säkerhetsfaktor på 100, kan föreslås; $PNEC_{VATTEN}$ = 0,55 µg/l - ca 0,6 µg/l. Då marina och sötvattensdata för akvatisk toxicitet var av samma storleksordning kan riktvärdet tillämpas gemensamt för dessa miljöer (Mormon & Haugens, 2009).

Tabell 7:12 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **4-Klor-3-metylfenol**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
LC50-15-30min	bakterie	*Vibrio fischeri*	0,64	mg/l
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	4,2	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,5	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	10-100 (MV 55)	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Chlorella pyrenoidosa*	1,9	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,3	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{VATTEN}$			0,6	µg/l

Data från: Moermond & Heugens, 2009; ECHA-REACH-DB: Chlorocresol

Hälsorisker

4-Klor-3-metylfenol har setts orsaka akuta skador vid djurförsökt vid oralt intag (LD50 råtta: 400-5129 mg/kg kv), vid inandning och vid hudkontakt (LD50 råtta: 500-5000 mg/kg kv) (IUCLID-Dataset - chlorocresol, 2000). Även skador på njurar samt störda cellorganeller som mitokondrier, lysosomer och ensoplasmatiskt retikulum sågs vid hög exponering för ämnet. 4-Klor-3-metylfenol sågs också irriterande och frätande på ögon i kanin och sensitiserande på hud hos marsvin samt människa.
4-Klor-3-metylfenol har uppfört på EUs prioritetslista för hormonstörande ämnen (”Endocrine Disrupting Compounds, EDC) som granskas i EU, identifierad som klass 2, ”med möjlig hormonstörande effekt” samt som en HPV-kemikalie med hög produktionsvolym. Den har sedan bland de identifierade möjliga hormonstörande ämnena evaluerats vidare år 2002, på en särskild lista inkluderande 9 industrikemikalier samt 3 hormoner som inte då omfattades av restriktioner i EU-lagstiftning (EC, 2002).
Slutsatens är att tillgängliga data indikerar att ämnet har endokrin påverkan men att dess grad av påverkan på människa och miljö synes begränsad vid i övrigt systemtoxiska doser. Dock saknas djupare utvecklings- och reproduktionsstudier för att säkert kunna klarlägga detta varför ytterligare riktade studier krävs. Ytterligare miljödata krävs också, både i terrester och i akvatisk miljö och särskilt för fisk (EC, 2002).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b t-

Volatilisering av 4-klor-3-metylfenol från fuktig jord och vatten förväntas vara omfattande i betraktande av dess relativt höga Henrys lags konstant och höga vattenlöslighet. Däremot antas inte volatilisering från torr jord signifikant då ångtrycket är lågt. Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas 4-klor-3-metylfenol existera i ren ångfas i atmosfären varifrån ämnet snabbt bryts ned av fotokemiskt bildade hydroxylradikaler, med en uppskattad halveringstid på 5 h, eller bryts ned genom direkt fotolys.
Hydrolys av 4-klor-3-metylfenol är inte trolig då fenoler generellt är motståndskraftiga mot hydrolys.
Halveringstiden för ämnet i jord är kort, ca 1-21 dagar, beroende på jordartstyp och alkalinitet och biodegradering ses som en viktig del av ämnets dissipation i miljön. Vidare har 4-klor-3-metylfenol ett relativt lågt K_{OC} (490 ml/g) medförande en måttlig adsorption till organiskt material och viss rörlighet i jord.
I vattenfasen har en snabb fotolys 4-klor-3-metylfenol observerats med halveringstid mellan 3-21 h. En 100 % biodegradering av ämnet i vatten har påvisats efter 28 dagar vid 28 °C (IUCLID Dataset-chlorocresol) och i andra studier har en halveringstid av ämnet i vatten setts vid 38 dagar (ECHA REACH database - Chlorocresol). I sediment har dock 4-klor-3-metylfenol visats degradera långsamt med en halveringstid på 338 dagar. I vatten/sedimentsystem beräknas 4-klor-3-metylfenol ha relativt hög affinitet till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess relativt höga K_{OC}- och log K_{OW}-värden. [hela avsnittet; HSDB-3-methyl-4-chlorophenol, 2012]

4-Klor-3-metylfenol bör betraktas som persistent beaktat sin långsamma nedbrytning i sediment (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

4-Klor-3-metylfenol uppvisar ett lågt BCF i fisk (2-16 l/kg, Mormon & Haugens, 2009) och förväntas ej bioackumulera i akvatiska organismer (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012).

4-Klor-3-metylfenol kan ej betrakta som klart toxiskt, delvis p.g.a. begränsade fiskdata: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är relativt höga för kräftdjur och alger, med det lägsta värdet uppmätt *för Daphnia magna* på 1,3 mg/l. Begränsade fiskdata uppvisar ett något lägre NOEC på 1,0 mg/l, ej understigande tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012). Dock saknas relevanta kroniska NOEC-effektvärden för fisk som uppvisar det mest känsliga akuta effektvärdet på 0,55 µg/l indikativt för lägre kroniska värden i fisk.

Baserat på den akuta toxicitet hos *Pimephales promelas*, med EC50-värdet på 55 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002; EC-SANCO, 2002), riskklassas dock 4-klor-3-metylfenol som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

4-Klor-3-metylfenols utsläpp till miljön beror av dess användning som baktericid/bakteriostat i lim och färger, inom industrin, i antiseptika samt som konserveringsmedel i förpackningar och kosmetik, krämer m.m. Med detta förväntas en stor del av utsläppen hamna i avloppsvatten och reningsverk.
Vid utsläpp till luft bryts ämnet ned snabbt av hydroxylradikaler och via fotolys. Vid markutsläpp har ämnet en viss rörlighet och kan transporteras vidare i miljön. Dock degraderas ämnet snabbt i både jord och vatten. Om ämnet släpps ut invid eller i vatten finns dock stor potential för anrikning i sediment där ämnet setts uppvisa persistens och därmed kan utgöra en bestående fara för akvatiska organismer.

Sammanfattning

Ingen närvaro av 4-klor-3-metylfenol påvisades i fisk.
Inte heller i luft kunde ämnet ses, varken i bakgrundsmiljö eller i urban miljö där det dock **påvisades i depositionsprover** vilket visar på ämnets potential för luftburen spridning.
I sediment kunde inte 4-klor-3-metylfenol detekteras i någon miljö emedan det **i slam från avloppsreningsverk** påvisades i **hög frekvens**.
Vatten-prover uppvisade ämnet främst **i ingående avloppsvatten** men till viss del även **i utgående avloppsvatten och lakvatten**. I **ytvatten** påvisades 4-klor-3-metylfenol vid punktkälla men ej från diffust påverkad miljö eller från bakgrundsmiljö. Lakvattnets halt av ämnet ligger över riskgränsen och ett prov från punktkälla visade något oroande halt. I övrigt bedöms halterna i de fåtaliga prover med närvaro av 4-klor-3-metylfenol som låga och ej oroväckande.
Halter och frekvens av 4-klor-3-metylfenol minskar klart från inkommande till utgående avloppsvatten samtidigt som majoriteten av avloppsslamproverna visar

närvaro av ämnet i till synes relativt höga halter. Detta visar på en adsorption av ämnet till den organiska materian i slammet men även att en del av ämnet går vidare genom reningen och efter utsläpp vidare till ev. anrikning i sediment. Ingen riskbedömning finns för 4-klor-3-metylfenol i avloppsslam eller i deposition varför detektionen i dessa matriser är svår att riskbedöma.

Slutsatser

- 4-Klor-3-metylfenol kunde vid screening inte identifieras i biota (fisk), sediment eller luft.
- Ämnet påvisades i inkommande och utgående avloppsverksvatten, i avloppsverksslam samt i luftdeposition visande på ämnets diffusa spridning.
- 4-Klor-3-metylfenol minskade i halt och frekvens från inkommande till utgående avloppsvatten samt anrikades i avloppsslammet.
- Halterna av ämnet var förhållandevis låga och ej oroande utom i ett lakvattensprov från deponi där vidare kontroll är av godo.
- Ämnet är idag delvis reglerat och under observation för vidare restriktioner varför inget ökat bruk förväntas.
- Därför rekommenderas ej en vidare generell screening av 4-klor-3-metylfenol i beaktande av dess låga förekomst både i fynd-frekvens och i uppmätta halter under ekotoxikologiska effektnivåer.
- Dock är riskberäkningarna i behov av mer detaljerade data beträffande både störning av miljön och påverkan av hälsa, särskilt med avseende på ämnets potentiellt hormonstörande effekter varför riskbedömningen kan behöva ses över i och med tillgång till nya rön.
- Närvaron i avloppsslam skulle dock ytterligare behöva studeras i nuläget för att klargöra de påvisade halternas eventuella hälso- och miljöfara vid eventuell spridning eller deponi.

Referenser

EC, 2002. European Commission; Review of data for 4-chloro-3-methylphenol. in: Study on the scientific evaluation of 12 substances in the context of endocrine disrupter priority list of actions. WRc-NSF Ref: UC 6052, November 2002. http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/wrc_report.pdf#page=548

EC 2004/129. KOMMISSIONENS BESLUT av den 30 januari 2004 om att inte uppta vissa verksamma ämnen i bilaga I till rådets direktiv 91/414/EEG och om återkallande av godkännande för växtskyddsmedel som innehåller dessa verksamma ämnen, 2004/129/EG. URL: (sidan besökt 2014-01-21) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32004D0129:EN:NOT

EC 1223, 2009. Regulation (EC) no 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products. URL: (sidan besökt 2014-01-21) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:en:PDF

ECHA REACH database - Chlorocresol. URL (sidan besökt 2014-01-20) http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-d018c651-9f26-2026-e044-00144f67d249/AGGR-dc196d8f-3886-4932-818e-d318ef91a9bf_DISS-d018c651-9f26-2026-e044-00144f67d249.html#AGGR-dc196d8f-3886-4932-818e-d318ef91a9bf

Geis PA, 2006.: Common cosmetic preservatives; *p*-Chloro-*m*-cresol. In: Cosmetic Microbiology, a practical approach, Appendix, 238-239, second edition, Geis PA, ed., Taylor & Francis Group, New York 2006.

HSDB-3-Methyl-4-chlorophenol, 2012. Hazardous Substances Data Bank, 3-Methyl-4-chlorophenol, uppdaterad 2012-03-14. URL: (sidan besökt 2014-02-20) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~uZXnt5:1

IUCLID Dataset-chlorocresol, CAS No. 59-50-7. European Commission - European Chemicals Bureau. URL: (sidan besökt 2014-01-21) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/IUCLID/data_sheets/59507.pdf

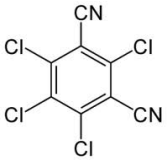
Moermond CTA & Heugens EHW, 2009. Environmental risk limits for monochlorophenols, 4-chloro-3- methylphenol and aminochlorophenol. RIVM Report 601714006/2009. URL: (sidan besökt 2014-01-20) http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601714006.pdf

7.13 Klortalonil

Fysikaliska egenskaper

$C_8Cl_4N_2$

CAS#:	1897-45-6
MW:	265,9
Synonym:	Tetrakloroisoftalonitril
Eng:	Chlorothalonil; 2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile
IUPAC:	2,4,5,6-tetrachloroisophthalonitrile
Smältpunkt:	250-251 °C
Kokpunkt:	350 °C
Vattenlöslighet:	0,81 mg/l (25 °C)
Ångtryck:	7,62 x 10^{-5} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	3,05
K_{OC}:	900-7 000 ml/g
Henrys lags K_H:	2,5 x 10^{-2} Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	-



Data från: HSDB-Chlorothalonil, 2010.

Ämnesbeskrivning
Vitt kristallint fast ämne. Fungicid.

Bakgrund/användning

Klortalonil konjugerar med och utarmar därmed tioler, särskilt glutation, i groende svampsporceller. Detta leder till störd glykolys och energiproduktion, förhindrar sporer att gro samt inhiberar rörlighet hos zoosporer.
Tidigare användes klortalonil som fungicid inom jordbruket, men p.g.a. dess cancerogena egenskaper har dess användning som växtskyddsmedel stoppats i Sverige 1994.
Klortalonil är sedan 2011 förbjuden inom EU som biocid med tidigare användning vid trävaruskydd, som antifoulingmedel på båtbottnar samt som konserveringsmedel för burkar, ytbeläggningar, läder, gummi och byggnadssten.
Registrerad mängd klortalonil i Sverige år 1995 i Kemikalieinspektionens produktregister var ca 8 ton medan ingen mängd fanns registrerad år 2011.

Regler/förbud

Klortalonil är förbjudet som växtskyddsmedel i Sverige sedan 1994. Dock, på EU-nivå identifierades klortalonil på tidigt 1990-tal som aktivt växtskyddsmedel och efter re-evaluering godkändes slutligen ämnet som växtskyddsmedel år 2005.

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	PT	
år 2006	8	Träskyddsmedel
år 2008	21	Antifoulingprodukter
år 2009	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
år 2011	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten

Klortalonil klassificeras i EU med riskfraserna:

R 26	Mycket giftigt vid inandning
R 37	Irriterar andningsorganen
R 40	Misstänks kunna ge cancer
R 41	Risk för allvarliga ögonskador
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av klortalonil i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Klortalonil kunde inte påvisas alls i 63 prover, i varken mark, sediment, slam eller vatten (tabell 7:13 a).

Rapporteringsgränsen i vatten var 0,01-10 µg/l samt i jord och sediment 0,01 – 0,1 mg/kg (Törneman & Johansson, 2009).

Mark provtogs utan halt av klortalonil invid 3 bakgrundssjöar och vid 3 punktkällor.

Sediment provtogs utan närvaro av ämnet i 3 prov från bakgrundssjöar, 10 från punktkällor (färgfabrik/trälager) och 1 från diffust påverkad miljö.

I **slam** från 4 reningsverk och 1 färgfabrik sågs ingen närvaro av klortalonil.

I **vatten** kunde ingen halt av klortalonil påvisas i 38 prover; *ytvattenprov* taget kring punktkälla (27), från bakgrundssjö (1), ytvatten från diffust påverkad miljö (3) samt *ingående* (2) och utgående (5) *vatten från avloppsreningsverk*.

Tabell 7:13 a Detektion av Klortalonil i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2007-2008**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Halter	Enhet
Alla	**63**	**0**		
Mark	6	0		
Sediment	14	0		
Slam	5	0		
Vatten	38	0		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för klortalonil på akvatiska organismer är måttligt hög för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 2,0-4,4 mg/l (tabell 7:13 b). Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, varierar mellan 10-560 µg/l (tabell 7:13 b) observerade på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC på 10 µg/l är observerad både hos hinnkräfta (*Daphnia magna*) samt i fisk (*Oncorhynchus mykiss*). Med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marin miljö föreslås gränsvärden (GV) för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 1,0 µg/l samt $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ på 0,1 µg/l.
För sediment har ett gränsvärde beräknats till 0,55 mg/kg vv utgående från NOEC på 55 mg/kg vv för den sedimentlevande *Chironomus riparius* och med tillämpning av en riskfaktor på 100.

Tabell 7:13 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Klortalonil**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt	Mikroalg	*Chlorella pyrenoidosa*	100	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	28	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	17	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	6,5	µg /l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,5	µg /l
NOEC-21d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	2,3	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			1,0	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,1	µg/l
$PNEC_{SEDIMENT}$			0,5	mg/kg vv

Data från: EC SANCO Chlorothalonil, 2006; WFD UK TAG 2012.

Hälsorisker

Klortalonil är mycket giftig med akut skadeverkan på njure och mage LD50 för vertebrater (råtta och kanin) varierar mellan 2 000-5 000 mg/kg kv. NOAEL, ”lägsta halt utan observerad allvarlig skada” för ämnet är för skador på njure hos råtta 60 mg/kg kv/dag och rekommenderat gränsvärde 0,6 mg/kg kv/dag (EC SANCO Chlorothalonil, 2006).
Ämnet är också sett att skada ögon och andningsorgan.
Klortalonil orsakar cancer i mage och njure hos råtta och mus och är klassificerat som misstänkt cancerogent för människa.
Ämnet kan ge allergi vid hudkontakt

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b T -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas klortalonil existera i både gasfas och partikulär fas i atmosfären. I gasfas degraderas klortalonil mycket långsamt av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 7 år. Partikulärt bunden klortalonil i luft kan utfalla som deposition. Fotolys av ämnet är

påvisat i vatten och därför indikerad att ske även i atmosfären (HSDB-Chlorothalonil, 2010).

Volatilisering av klortalonil från jord och vatten förväntas försumbar med beaktande av ämnets låga ångtryck och Henrys lags konstant (HSDB-Chlorothalonil, 2010).

Klortalonil har ett högt K_{OC} på 900-7000 ml/g och förväntas ha mycket låg rörlighet i jord. Klortalonil har under aeroba laboratorieförsök setts degradera i jord med en genomsnittlig halveringstid på 16 dagar vid 20 °C och 33 dagar vid 10 °C samt 9 dagars halveringstid anaerobt vid 20 °C. I fält har halveringstider observerats mellan 18-70 dagar (EC SANCO Chlorothalonil, 2006)
I vatten/sediment-system förväntas ämnet adsorbera till partiklar och sediment baserat på ämnets höga K_{OC}. Klortalonil degraderas både under aeroba och anaeroba förhållanden. I översvämmade jordar sågs en halveringstid på 5-15 dagar och i marina vatten under aeroba förhållanden påvisades en halveringstid på 8-9 dagar. Ämnet är i vatten stabilt mot hydrolys vid pH 5-7 men hydrolyseras vid pH 9 med en halveringstid på 16-38 dagar. I soliga ytvatten fotolyseras klortalonil med en halveringstid på 65 dagar (HSDB-Chlorothalonil, 2010).

Klortalonil kan inte betraktas som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

BCF för klortalonil i fisk har observerats varierande mellan 16 l/kg i kattfisk och 264 l/kg i blågälad solabborre, *Lepomis macrochirus* (HSDB-Chlorothalonil, 2010) varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000; ECHA-REACH, 2012).

Klortalonil är att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för kräftdjur (*Daphnia magna*) på 0,5µg/l vilket är under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på hög akut toxicitet, med lägst uppmätta LC50-värdet för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 17 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas klortalonil som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Metaboliter: Ett antal nedbrytningsprodukter har identifierats med högre persistens än moderföreningen vilka möjligen kan ackumulera (EC SANCO Chlorothalonil, 2006).

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Klortalonil har tidigare släppts ut i miljön från dess bruk som fungicid inom skogs- och jordbruk samt som biocid vid trävaruskydd, antifoulingmedel mot båtbottenpåväxt samt som konserveringsmedel. Ämnet sprids inte i luft har låg rörlighet i mark och bryts ned snabbt.

Sammanfattning

Klortalonil påträffades inte i något prov.

Användningen av klortalonil inom jordbruket har upphört sedan 1994 p.g.a. dess cancerogena effekter. Ämnet användes dock till mindre del i biocidprodukter år 2007-2008 då dessa prover togs. År 2007 var total mängd registrerad klortalonil i Sverige enligt Kemikalieinspektionen 0,7 ton i 5 produkter medan det år 2008 bara fanns en produkt (ej redovisad mängd). Då ämnet degraderas snabbt och ämnet från 2011 är förbjudet och ej finns registrerat i Sverige finns ingen anledning till oro, inte heller för metaboliters möjliga effektpåverkan.

Slutsatser

- Klortalonil påträffades inte i några prov.
- Klortalonil tillförs inte längre svensk miljö är utfasat somt växtskyddsmedel sedan 1994 och som biocid sedan 2011.
- Det finns således inte något behov av vidare screening.

Referenser

EC SANCO Chlorothalonil, 2006. Chlorothalonil, SANCO/4343/2000 final (revised), 28 September 2006. Review report for the active substance chlorothalonil finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 15 February 2005 in view of the inclusion of chlorothalonil in Annex I of Directive 91/414/EEC. European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, Directorate D - Food Safety: Production and distribution chain , unit D.3 - Chemicals, contaminants and pesticides. URL: (sidan besökt 2014-03-14) http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_chlorothalonil.pdf

HSDB-Chlorothalonil, 2010. Hazardous Substances Data Bank, Chlorothalonil, uppdaterad 2010-09-97. URL: (sidan besökt 2014-03-12) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~Tv0ZRh:1

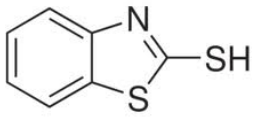
Törneman N, Johansson M (2009). Screening of biocides and organic halogens, report 2008:1, dated 2009-01-28. SWECO Environment AB, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency - Naturvårdsverket.

7.14 Merkaptobensotiazol

Fysikaliska egenskaper

$C_7H_5NS_2$

CAS#:	149-30-4
MW:	167,25
Synonym:	Bensotiazol-2-tiol, MBT
Eng:	2-Mercaptobenzothiazole
IUPAC:	1,3-Benzothiazole-2-thiol
Smältpunkt:	180-182°C
Kokpunkt:	>260°C, sönderfaller
Vattenlöslighet:	120 mg/l (24°C)
Ångtryck:	2,53 x 10^{-4} Pa (25°C)
Log K_{OW}:	2,41
K_{OC}:	205-1600 ml/g
Henrys lags K_H:	3,6 x 10^{-3} Pa m^3 mol^{-1} (25°C)
pKa:	6,7-7,2



Data från: HSDB-Mercaptobenzothiazole, 2010; ECHA REACH data base

Ämnesbeskrivning
Blekgult pulver med knivskarpa kristaller med obehaglig doft och bitter smak.
Svårlösligt i vatten.
Mikrobiocid och fungicid, slembekämpningsmedel.

Bakgrund/användning

Merkaptobensotiazols toxicitet mot bakterier och andra organismer beror troligen på dess metall-kelerande egenskaper och interaktion med membranknutna processer samt dess reaktioner med funktionella grupper i proteiner (Wever & Verachtert, 1997). Alla bensotiazoler uppvisar svag effekt mot virus, svampar och bakterier, och en svag nitrifierings-hämning av aktivslam.

Merkaptobensotiazol används som accelerator vid vulkanisering av gummi och som läderfinish. Ämnets baktericida egenskaper utnyttjas för att förhindra biokorrosion i kylsystem, i galvanisk industri samt för att förhindra slembildande mikroorganismer vid pappersframställning.

MBT är en intermediär vid syntes av N-Cyclohexylbensotiazol-2-sulfenamid (CBS) som är en dominerande vulkaniseringsaccelerator som används i mycket stor volym (AR-CBS, 2008) särskilt vid däcktillverkning. CBS nedbryts i stor utsträckning till MBT.

Benzotiazoler är idag ofta förekommande föroreningar i avloppsvatten, t.ex. Bensotiazol (BT), 2-merkaptobensotiazol (MBT) och 2-(metyltio)bensotiazol (MTBT). BT och MBT används i stor skala som acceleratorer vid gummivulkanisering, och finns alltid som restprodukt i gummiprodukter som bildäck (De Wever & Verachtert, 1997).

BT, MBT och MTBT bildas också som nedbrytningsprodukter av bekämpningsmedlet 2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol, TCMTB (Reemtsma med flera 1995).

Vissa MBT-föreningar används även inom kemoterapi i sina egenskaper som metall-kelerare.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	PT	
år 2006	8	Träskyddsmedel
år 2009	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården/
	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar/
	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material/
	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem/
	12	Slembekämpningsmedel/
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning

Merkaptobensotiazol klassificeras i EU med riskfraserna:

R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Merkaptobensotiazol är miljöfarligt, har långtidseffekter och är allergiframkallande varför ämnet är upptaget på Kemikalieinspektionens **PRIO**-lista avseende prioriterade riskminskningsämnen som bör bytas ut.

Resultat/diskussion;

Halter av merkaptobensotiazol i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Merkaptobensotiazol (MBT) kunde påvisas i 65 av 162 prover (40 %), i biota, deposition, sediment, slam och vatten men ej i livsmedel, luft och mark (tabell 7:14 a).

I **biota**-prov återfanns merkaptobensotiazol i 9 av 11 prov (82 %) i blåmussla med halter mellan 4-59 ng/g TS, varav alla prov utom ett kom från belastad miljö nära punktkälla (tabell 7:14a). Det avvikande provet var provtaget i bakgrundsmiljö utanför Lysekil men i ett oljeraffinaderis närområde och uppvisade den näst högsta halten av ämnet, 23 ng/g TS. Två övriga bakgrundsprov av mussla visade ingen halt av ämnet. Av intresse är att i alla musselprover fanns även vulkaniseringsaccelerator N-cyclohexylbensotiazol-2-sulfenamid (CBS) som under vulkaniseringsprocessen delvis bryts ned till merkaptobensotiazol. Halterna av CBS var 130-1000 ng/g TS, med enskilda prover 9-36 gånger högre än MBT i motsvarande prov och fanns också i alla bakgrundsprov i höga halter.
Merkaptobensotiazol återfanns vidare i 5 av 14 *abborr*-prover (36 %, 4,5-7,4 ng/g TS) varav 3 av proven hade ursprung i diffust påverkad urban miljö emedan två prov kom från ren bakgrundsmiljö. Övriga abborrprov utan detekterbar halt av ämnet kom från både påverkad miljö och bakgrundsmiljö. Alla abborrprover uppvisade även halter av CBS (5-12 ng/g TS). I det enda provet av *öring*, från bak-

grundsmiljö, kunde merkaptobensotiazol inte identifieras men däremot CBS till en halt av 27 ng/g TS.

Tabell 7:14 a Detektion av Merkaptobensotiazol (MBT) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2012 (**Utfall**: **2004-2010**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**162**	**65**	**40 %**		
Biota:	26	14	54 %	4-59	ng/g TS
Blåmussla	*11*	*9*	*82 %*	*4-59*	*ng/g TS*
Abborre	*14*	*5*	*36 %*	*4,5-7,4*	*ng/g TS*
Öring	*1*	*0*	*0 %*		
Livsmedel (*vete*)	4	0	0 %		
Deposition	7	2	29 %	35-37	ng/m^2/dag
Luft	14	0	0 %		
Mark	6	0	0 %		
Sediment	22	4	18 %	7,2-70	µg/kg TS
Slam	29	21	72 %	10-950	µg/kg TS
Vatten	54	24	44 %	0,0057-18	µg/l

I **vete** sågs ingen halt av ämnet i fyra prov tagna i en gradient från 6-1500 m från en trafikerad väg på Ekerö.
I **deposition**sprover sågs ämnet i 2 av 7 prover (29 %, 35-37 ng/m^2/dag), båda med urban påverkan, poolade under april och maj månad 2005 i centrala Stockholm. Däremot sågs ingen MBT-halt i ett prov poolat på samma plats under februari samma år.
I **luft**-prover (14) kunde inte merkaptobensotiazol identifieras alls, varken i urban miljö eller i bakgrund.
I **mark**-prover tagna invid punktkälla (3), 10-400 m gradient från trafikerad väg i Salem, diffust påverkad mark i centrala Stockholm (2) och i bakgrundsmiljö (1), återfanns inte merkaptobensotiazol.
I **sediment** kunde ämnet påvisas i 4 av 22 prover (18 %). 3 av dessa prover hade ursprung i urbant påverkad vattenmiljö kring Stockholm (33-70 µg/kg TS) medan ett prov kom från Lilla Öresjön (7,2 µg/kg TS) belägen i SV Sverige i referensmiljö. Övriga sedimentprover utan MBT-halt kom från både påverkad miljö (12) och från bakgrundsmiljö (6).
I **slam** från avloppsreningsverk återfanns merkaptobensotiazol i 21 av 29 prover (72 %) vid halter av 10-950 µg/kg TS. En potentiellt kraftigt minskande tidstrend av merkaptobensotiazol i avloppsslam kunde ses i prover från Gässlösa ARV (280-22 µg/kg TS), Ryaverkets ARV (200-10 µg/kg TS) och Umeås ARV (250-21 µg/kg TS) som alla provtogs år 2005 och 2009. Det kan också noteras att alla (5) av slamproverna från 2009 har låga halter, mellan 10-28 µg/kg TS, medan slamprover tagna 2005 i 2/3 av proven uppvisar 10-50 x högre halter, 190-950 µg/kg TS.

I **vatten** som provtogs påvisades merkaptobensotiazol i 24 av 54 prover (44 %) med halter mellan 0,015 och 11 µg/l.
Precisering av vattenproverna
I bakgrundsprover i ytvatten detekterades merkaptobensotiazol i 1 prov (Gårdsjön; 6,1 ng/l) av 8 (13 %) *medan ytvatten från urbant påverkad miljö/punktkälla* hade ämnet närvarande i 4 av 16 prover (25 %; 5,7-80 ng/l). I *utgående vatten* från avloppsreningsverk kunde merkaptobensotiazol
identifieras i 4 av 16 prov (67 %, 15-630 ng/l), i *dagvatten* i 2 av 4 prov (50 %, 41-200 ng/l) och i *lakvatten* i 5 av 8 prov (63 %, 0,084-18 µg/l).

N-cyclohexylbensotiazol-2-sulfenamid (CBS) som identifierades i all biota hittades inte i några andra matriser, möjligen beroende av låg analysretention (IVL B2023, 2009).

Ekotoxikologiska effektnivåer

Merkaptobensotiazol har en måttligt hög akut toxicitet för sötvattensorganismer, med EC/LC-50 mellan 0,25-1,8 mg/l i alger, kräftdjur och fisk där algen *Selenastrum capricornutum* uppvisar högst känslighet (tabell 7:14 b). Den högsta kroniska toxicitet av MBT ses i fisken *Oncorhynchus mykiss* med NOEC på 41µg/l.

Då kroniska effektdata finns för tre trofinivåer har ett riktvärde, PNEC, för merkaptobensotiazol i sötvatten föreslagits till 0,8 µg/l i sötvatten och 0,08 µg/l i marin miljö i beaktande av lägsta kroniska NOEC för fisken *Oncorhynchus mykiss* på 41 µg/l och en säkerhetsfaktor på 50 i sötvatten respektive 500 i havsmiljö (DRAR N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulphenamide, 2007). Alger var känsligast i akuta test men uppvisade ett moderat kronisk nominellt NOEC-värde på <60 µg/l. MBT förväntas dock att delvis ha fotolyserats i algexperimentet medförande en lägre faktisk koncentration varför en hög säkerhetsfaktor tillämpats (RAR-CBS, 2008).

Tabell 7:14 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Merkaptobensotiazol (MBT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	0,25	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,8	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	0,73	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	< 60	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,24	mg/l
NOEC-89d-utv	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	41	µg/l
Gränsvärden				
EU $PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,82	µg/l
EU $PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,082	µg/l

Data från: IUCLID, 2000; Londesborough, 2005; RAR CBS, 2008

Hälsorisker

Merkaptobensotiazol är år 2013 uppförd för evaluering på europiska kemikaliemyndigheten ECHA:s CoRAP-lista (the Community Rolling Action Plan) för att klargöra vilken risk ämnet utgör för mänsklig hälsa och för miljön. Oron grundar sig på merkaptobensotiazols misstänkta CMR-egenskaper (Cancerogen/Mutagen/Reproduktionsstörande), på dess misstänkta allergena effekt samt på dess utbredda exponering av stora grupper p.g.a. spridd användning i stor volym i konsumentprodukter (CoRAP, 2013).
Epidemiologiska undersökningar indikerar att arbetare med yrkesexponering för MBT har en ökad risk för mortalitet i blåscancer. Genotoxiska studier med bakterier och humanceller ger vissa indikationer för MBT:s potential att inducera mutationer och kromosomavvikelser. Toxicitetsstudier i råtta och mus har vid kronisk exponering för MBT visat på en ökad tumörfrekvens i bl.a. binjure, sköldkörtel, lever och njurbäcken (Whittaker et al., 2004).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b T -

Vid utsläpp till jord förväntas merkaptobensotiazol ha en låg till måttlig rörlighet baserat på dess måttliga hydrofobicitet (log K_{OW} = 2,41) och relativt låga K_{OC}-värden (205-1 600 ml/g) och låga vattenlöslighet. Vid pH <4,7 befinner sig merkaptobensotiazol i ojoniserad form. Rörlighet och läckage av ämnet i mark beräknas att stiga med ökat pH medförande ökad jonisering av MBT.
Om ämnet släpps ut i atmosfären kommer merkaptobensotiazol att befinna sig i form av en aerosol och falla ned som deposition. I gasfas kommer merkaptobensotiazol att reagera med fotokemiskt producerade hydroxylradikaler resulterande i en halveringstid i atmosfären på 8,4 h (HSDB-Mercaptobenzothiazole, 2010).
Volatilisering till luft av merkaptobensotiazol från fuktig eller torr jord eller från vatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets relativt låga vattenlöslighet, låga ångtryck samt låga Henrys lags konstant.

Merkaptobensotiazol bryts ned långsamt i jord med halveringstider mellan 92-248 dagar. MBT bedöms vara svårt att biodegradera men biodegradering kan ske vid låga koncentrationer av ämnet, under tröskelvärd för mikrobiocid toxicitet, samt acklimatiserad jord (HSDB-Mercaptobenzothiazole, 2010).

Vid utsläpp till vatten kommer merkaptobensotiazol delvis att dissociera i vattnet och delvis att adsorbera till partiklar och sediment särskilt i sura vatten. Ämnet fotodegraderas snabbt i ytvatten med en halveringstid på 0,05 dagar på sommaren och 0,21 dagar vintertid. MBT kan bionedbrytas, mycket långsamt, i acklimatiserade vatten och förväntas inte volatilisera märkbart (HSDB-Mercaptobenzothiazole, 2010).

Merkaptobensotiazol uppfyller inte fullt ut EU:s kriterienorm för persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Däremot är ämnet påvisat att inte biodegraderas lätt (AR N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulphenamide, 2008) och uppfyller därmed det s.k. screeningkriteriet och kan därför betraktas som potentiellt persistent (ECHA-REACH, 2012).

Merkaptobensotiazol biokoncentreras obetydligt i fisk. Studier på karp (*Cyprinus carpio)* har visat BCF på <8 l/kg (HSDB-Mercaptobenzothiazole, 2010) varför ämnet inte anses som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF>2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i överensstämmelse med ett relativt lågt log Kow (2,41).

Kroniska NOEC-värden (för ingen påvisad kronisk effekt) för merkaptobensotiazol är låga för sötvattensorganismer, lägst för fisken *Oncorhynchus mykiss* på 41 µg/l, vilket är under tröskelvärdet för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför merkaptobensotiazol motsvarar (**T**) kriteriet och bör betraktas som toxiskt.

Baserat på hög akut toxicitet, med lägsta EC50-värdet uppmätt för mikroalgen *Selenastrum capricornutum* på 0,25 mg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas merkaptobensotiazol som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Merkaptobensotiazol kan spridas till miljön i avloppsvatten vid dess tillverkning, transport, användning och deponi samt vid dess användning som gummivulkaniserings-accelerator, biocid och kemisk intermediär.
Ämnet bildas även som en dominerande nedbrytningsprodukt från vulkaniseringsprocessen med acceleratorn N-cyclohexylbensotiazol-2-sulfenamid (CBS). Användningen av CBS i Sverige 2009 (>100 ton) överskred ca 10 gånger den av MBT samma år (10 ton) (IVL B2023, 2009), vilket innebär att CBS fås ses som en kraftigt bidragande utsläppskälla av MBT.
MBT bildas också vid nedbrytning av biociden tiocyanometyltiobensotiazol (TCMTB, se punkt 7.11 nedan), vars användning i Sverige 2008 var ca 3,8 ton och därmed bidra endast i mindre grad till utsläpp av MTB.
I mark förväntas en låg till måttlig rörlighet som stiger med ökat pH. I vattenmiljö adsorberar ämnet till stor del till sediment och partiklar i sur miljö men dissocierar vid alkaliskt pH i vattenfasen där den fotolyseras snabbt i ytvatten men mer långsamt nedåt i vattenpelaren. Volatilisering till luft av merkaptobensotiazol från mark och vatten beräknas vara obetydlig.

Sammanfattning

Merkaptobensotiazol återfanns i hög fynd-frekvens (40 %) av alla prov tagna inom Naturvårdsverkets screeningprogram mellan 2000-2012 och i alla matriser utom mark, luft och livsmedel.

I **biota** detekterades MBT i alla musselprov (82 % fynd) från påverkad miljö men ej i bakgrund medan abborrprov visade lägre närvaro av ämnet (36 % fynd) med detektion både i prov från bakgrund och från påverkad miljö. I öring (n=1) sågs ingen MBT.
I **livsmedel (vete), mark och luft** uppvisade inget prov mätbara halter av ämnet varken i urbant påverkad miljö eller i bakgrund.

I **deposition** kunde dock merkaptobensotiazol detekteras i låg frekvens (fynd 29 %) i prov från centrala Stockholm.
I **sediment** påträffades MBT i ca 1/5 av tagna prover. Av dessa kom ett prov från en bakgrundssjö i SV Sverige medan de andra var från urbant påverkad miljö.
I avloppsslam detekterades ämnet i hög frekvens (72 %) detektionsgränser. En klar indikation om kraftigt minskande halter av merkaptobensotiazol i slammet mellan 2005 och 2009 på 10-25 x kunde noteras för enskilda avloppsverk.
I **vattenprover** påvisades MBT i knappt halvdelen av proverna (44 %) med högst fynd-frekvens i utgående avloppsvatten, lakvatten och dagvatten och lägre i ytvatten. Ytvatten uppvisade låga ej oroande halter av MBT medan utgående avloppsverksvatten samt dagvatten detekterades i koncentrationer kring eller ett par gånger över EU:s föreslagna gränsvärde, $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 0,82 µg/l. I lakvatten från deponier detekterades två prover med 11 och 18 µg/l MBT vilket kraftigt överstiger gränsvärdet med en riskfaktor, RF=16-22 x.

Slutsatser

- Kemikalie- och gummiindustrier, deponier och avloppsvatten samt ämnets tidigare bruk som biocid tycks vara de viktigaste spridningskällorna för merkaptobensotiazol till miljön.
- I biota ses höga halter av merkaptobensotiazol i mussla från påverkad miljö men även i lägre halter i abborre från både påverkad miljö och bakgrund. Med tanke på ämnets CMR-egenskaper rekommenderas en fortsatt screening av biota.
- I ytvatten är merkaptobensotiazol spridd i både påverkad miljö och i bakgrund, dock är halterna av ämnet mycket låga, långt under skadliga effektkoncentrationer.
- Halten av merkaptobensotiazol har uppmätts till oroande höga halter i utgående avloppsvatten, dagvatten och framförallt i lakvatten från deponier. En fortsatt kontroll av dessa matriser rekommenderas.
- Ämnet har detekterats i höga halter i sediment och i avloppsverksslam. En minskande halttrend indikeras i denna studie för de sista åren vilket kan vara grund för fortsatt analys för att konfirmera detta.
- Merkaptobensotiazol har detekterats i deposition men ej i luft. Detta visar på möjlig luftburen spridning framförallt i partikulärt bunden form.

Referenser

CoRAP, 2013. Justification for the selection of a candidate CoRAP substance: Benzothiazole-2-thiol, 20/03/2013, Germany. URL: http://echa.europa.eu/documents/10162/b6d02504-d8be-4c32-bbaf-cfd269e7956c
(ECHA-REACH, 2012).
EU 2008- report N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulphenamide. European Union risk assessment report N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulphenamide, 2008. Risk assessment, final approved version.. URL: http://echa.europa.eu/documents/10162/52baf757-f74c-4993-84c8-3bb72195cf55
European Commission - European Chemicals Bureau, 2000. IUCLID dataset benzothiazole-2-thiol, 18 Feb 2000. URL: http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rj

a&ved=0CC0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fesis.jrc.ec.europa.eu%2Fdoc%2FIUCLID%2Fdata_sheets%2F149304.pdf&ei=35SAUoflMueC4ATkqoDoCg&usg=AFQjCNHPy2AbEooTHIC0JSdjOvgM7oofKA

HSDB-Mercaptobenzothiazole, 2010. Hazardous Substances Data Bank, Mercaptobenzothiazole, uppdaterad 2010-09-07. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~RUZvoc:1

Londesborough S, 2005. Proposal for environmental water quality standards in Finland. Finnish Environment Institute, environmental protection series report 749. URL: https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/40525/FE_749.pdf?sequence=1

Remberger, M. Woldegiorgis, A. Kaj, L. Andersson, J. Cousins, A. P. Dusan, B. Ekheden, Y. Lundén, E. B. (2006) IVL-report B-1700, Results from the Swedish Screening 2005, Sub-report 2. Biocides.

de Wever H & Verachtert H, 1997. Review; Biodegradation and toxicity of benzothiazoles. Water Research, Vol. 31, No. 11, pp. 2673-2684. 1997. URL: http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00138-3

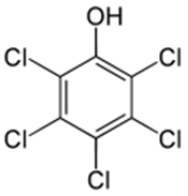
Whittaker MH, Gebhart AM, Miller TC, Hammer F, 2004. Human health risk assessment of 2-mercaptobenzothiazole in drinking water. Toxicology and Industrial Health (6-10),149-63. URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15941012

7.15 Pentaklorfenol/Pentakloranisol

Fysikaliska egenskaper

C_6HCl_5O

CAS#:	87-86-5
MW:	266,34
Synonym:	PCP
IUPAC:	Pentachlorophenol
Smältpunkt:	191°C
Kokpunkt:	309°C; sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	14 mg/l (20°C); 330 g/l Na- salt
Ångtryck:	4,15 x 10^{-3} Pa (20°C)
Log K_{OW}:	4,5 (pH 4); 3,32 (pH 7); 1.3 (pH 10)
K_{OC}:	700-4580 ml/g
Henrys lags K_H:	2,48 x 10^{-3} Pa m^3 mol^{-1} (22°C)
pKa:	4,7



Data från: WFD EQS-PCP, 2005; IVL B1474, 2002; IUPAC fp; EuroChlor-PCP, 1999

Ämnesbeskrivning
Färglösa till gråbruna prismaformade kristaller med låg till måttlig löslighet i vatten.
Insekticid, herbicid, fungicid, algicid molluskicid och baktericid.

Bakgrund/användning

Pentaklorfenol verkar som biocid genom att; åstadkomma frikoppling av oxidativ fosforylering, förlust av laddningspotential i cellmembranen och acceleration av cellandning och värmeproduktion (FAO/UNEP, 1991).
Ämnet är förbjudet i Sverigesedan 1978 men har tidigare använt som bekämpningsmedel mot rötsvampar och blåträ på utvändigt virke, samt mot svamp och träförstörande insekter. Substansen har även använts vid antimikrobiell behandling vid papperstillverkning, av textilier, vid färgning av och tryckning på textilier samt vid behandling mot mal och andra insekter. Mellan 1956 och 1978 användes ca 640 ton Pentaklorfenol i Sverige vid tryckimpregnering av träprodukter, 1000-1500 ton vid doppning av nysågat virke, ca 200 ton i gör-det-själv-produkter och 15 ton i saneringssektorn (Naturvårdsverket, 2009a). Pentaklorfenol används fortfarande som biocid i många delar av världen, exempelvis inom textilbranschen i länder som Kina och Indien, och som träskyddsmedel i Kanada och USA. Den årliga produktionen av PCP i Kina är ca 5000 ton (Wu et al. 1997) och i USA ca 16 000 ton år 1985 minskad till 7000 ton 2009 (Fisher, 1991).
Vid tillverkning av pentaklorfenol som sker vid höga temperaturer bildas också tetraklorfenol, klorerade dibensodioxiner och -furaner samt hexaklorbenzen som biprodukter (Fisher, 1991; Cooper & Jones 2008).

Regler/förbud

Pentaklorfenol förbjöds som aktiv substans i bekämpningsmedel i Sverige 1978 på grund av dess dokumenterat toxiska egenskaper (Kemikalieinspektionen, 2008).
EU införde 1992 ett generellt förbud mot produktion och användning av PCP, som innebär att PCP-halten i produkter ej får uppnå/överstiga 0.1 viktsprocent (direktiv

91/173/EEC). Efter vissa undantag gällande industriella tillämpningar fram till år 2009 gäller detta nu hela EU. Produktion av PCP inom EU är förbjudet under Direktiv 76/769/EEC.
Pentaklorfenol införlivades i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne men har inte utvärderats vidare i granskningsprogrammet.

PCP är ett prioriterat ämne inom flera internationella konventioners arbete, och är upptagen på listor för kemikalier som skall begränsas eller förbjudas. Exempelvis är PCP upptagen av Oslo Paris konventionen (OSPAR) som ett ämne vars emissioner skall vara 0 år 2020 (OSPAR 1999) och f.n. under granskning för ev. inklusion i Stockholmkonventionens internationella lista långlivade organiska föreningar, POPs (Persistent Organic Pollutants) som bör elimineras eller minskas. PCP är även en prioriterad substans i EU:s vattendirektiv (WFD, 2000/60/EG).

Pentaklorfenol klassificeras i EU med riskfraserna:

R 24	Giftigt vid hudkontakt.
R 25	Giftigt vid förtäring.
R 26	Mycket giftigt vid inandning.
R 36/37/38	Irriterar ögonen/andningsorganen/huden
R 40	Misstänks kunna ge cancer.
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer./ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Resultat/diskussion;

Halter av pentaklorfenol (tabell 7:15) samt dess omvandlingsprodukt pentakloranisol (tabell 7:15 b) i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Pentaklorfenol (PCP) kunde påvisas i 139 av 841 prover (17 %), pentakloranisol (PCA) i 31 av 74 prover (42 %), båda i alla matriser (tabell 7:15 a; tabell 7:15 b).

I biota återfanns PCP i relativ stor frekvens, 32 %. I bakgrundsmiljö sågs i älg närvaro av PCP i alla leverprover (26-130 ng/g lv) men ingen närvaro i älgmuskelprover eller i ren, sork och stare. Daggmask från referenslokaler innehöll däremot alla PCP (2,6-18 ng/g vv). Kring punktkällor från tidigare utsläpp uppvisade all provtagen ål (0,98 ng/g vv) och gädda (0,2-0,8 ng/g vv) PCP i låga halter. *PCA (tabell 7:15 b) återfanns ej i älglever men i alla ål (0,4 ng/g vv) och gädd-prover (0,27-0,43 ng/g vv) i likartade halter som PCP.*

I livsmedel återfanns PCP i låg frekvens. Äggula, fett, cerealier, grönsaker, gädda, torsk, ål, lax, och hel strömming uppvisade ingen halt medan frukt och strömmingsfilé (0,93 ng/g vv) uppvisade viss halt, med högst halt i frukt (2,7 ng/g vv). PCA återfanns till skillnad från PCP i båda laxproverna (5,9-7,9 ng/g vv) och i helströmmingsprovet (0,37 ng/g vv) samt i likhet med PCP även i strömmingsfilé (7,2 ng/g vv) och i frukt (0,05 ng/g vv). Halten av PCA i strömmingsfilé var ca 10 gånger högre än PCP medan frukten däremot bara uppvisade 1/50-del PCA jämfört med PCP.

I **luft** uppmättes PCP i ca 50 % av proverna (0,00061-0,051 ng/m3). I bakgrundsluft påvisades ingen kvantifierbar halt av ämnet i norra Finland (Pallas) medan Rörvik på svenska västkusten uppvisade lufthalter av PCP kring 2-3 pg/m^3. Vid

gamla punktkällor och i diffust påverkad miljö påvisades generellt halter mellan 1-6 pg/m^3, liknande bakgrundsluft. Ett prov från Boro industriområde nära Vetlanda, tidigare belastad med tryckimpregnering, doppning av trä samt lagring av impregnerade varor, uppvisade en högre PCP-halt på 51 pg/m^3. Detekterade halter av PCP i luft ligger samtliga under de halter som påträffats i bakgrundsluft i Kanada (IVL B1474, 2002). *PCA återfanns i 2/3-delar av luftprover (2,6-230 pg/m^3). I bakgrundsluft kunde ämnet påvisas både på västkusten i låg halt (2,6-3,8 pg/m^3) och i arktiska Finlandvid relativt hög halt (6,9-41 pg/m^3) där PCP inte kunnat kvantifieras. Kring gamla punktkällor och i diffust påverkad miljö uppmättes PCA mellan 23-230 pg/m3 med högsta halten i prover från Boro gamla industriområde. PCA-halten översteg PCP i alla korresponderande prover utom ett, med 1-38 gånger högre halt.*

Tabell 7:15 a **Detektion av Pentaklorfenol (PCP)** i prover från Naturvårdsverkets screening verksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**841**	**139**	**17 %**		
Biota:	53	17	32 %		ng/g vv
Älg - lever	*4*	*4*	*100 %*	*26-130*	*ng/g lv*
- muskel	*6*	*0*	*0 %*		
Ren - muskel	*7*	*0*	*0 %*		
Sork - muskel	*15*	*0*	*0 %*		
Stare	*8*	*0*	*0 %*		
Daggmask - hela	*9*	*9*	*100 %*	*2,6-18*	*ng/g vv*
Ål	*1*	*1*	*100 %*	*0,98*	*ng/g vv*
Gädda	*3*	*3*	*100 %*	*0,2-0,8*	*ng/g vv*
Livsmedel:	13	2	15 %		
Ägg, fett, cerealier, gröns.	*1/1/1/1*	*0*	*0 %*		
Gädda, torsk, ål	*2/1/1*	*0*			
Lax	*2*	*0*			
Hel strömming/filé	*1/1*	*0/1*	*0/100 %*	*--/0,93*	*ng/g vv*
Frukt	*1*	*1*	*100 %*	*2,7*	*ng/g vv*
Luft	13	7	54 %	0,00061-0,051	ng/m^3
Deposition	6	3	50 %	0,81-3,4	ng/m^2/dag
Mark	30	21	70 %	1,5-200	µg/kg TS
Sediment	47	13	28 %	0,31-2000	µg/kg TS
Slam	74	21	28 %	0,005-200	mg/kg TS
Vatten	605	55	9,1 %	0,0013-250	ng/l

I **deposition** återfanns PCP i 3 av 6 prover (50 %) i halter mellan 0,81-3,4 ng/m^2/dag. I Pallas nordliga bakgrundsmiljö kunde PCP inte kvantifieras medan 1 av 2 västkustprov från bakgrund uppvisade ämnet i deposition (0,81 ng/m^2/dag).
I diffust påverkad urban miljö i centrala Stockholm uppmättes PCP i båda tagna prover med halter på 2,8/3,4 ng/m^2/dag. *PCA återfanns i 2 av 6 depositionsprover (33 %) till*

halter på 0,13 och 0,16 ng/m^2/dag, i båda proverna från västkustbakgrund men ej från Pallas eller Stockholm. PCA-halten var 6 gånger lägre än PCP i motsvarande prov.

Markprover, alla utom 2 från mark invid tidigare punktkällor, uppvisade hög fyndfrekvens av PCP, 70 %, med halter mellan 1,5-200 µg/kg TS. Två bakgrundsprover tagna vid Gårdsjön på västkusten innehöll även PCP, i låga halter på 2,3/2,9 µg/kg TS. sex prover uppvisade markant höga halter mellan 53-200 µg/kg TS med två topprover från; mark vid f.d. sågverk/impregneringsanläggning vid Färingens sjö utanför Strömstad (190 µg/kg TS) samt från f.d. Ekesiöö träimpregnering i Bromma (200 µg/kg TS). Samtliga PCP-halter ligger under Naturvårdsverkets gränsvärde för mark med mindre känslig markanvändning med grundvattenuttag (MKM GV; 300 µg/kg TS; Naturvårdsverket, 2009b). Tre värden överskrider dock gränsvärdet för mark med känslig markanvändning (KM; 100 µg/kg TS: Naturvårdsverket, 2009b); ett från Ekesiöö träimpregnering i Bromma samt två från mark invid f.d. sågverk med impregnering vid Färingens sjö utanför Strömstad som f.ö. uppvisar flera prover nära det lägre gränsvärdet. *PCA återfanns i ca 60 % av markproverna (4,4-12 µg/kg TS); både i bakgrundsmiljö (6,2/6,6 µg/kg TS) och invid gammal punktkälla (4,4-12 µg/kg TS).*

I jämförelse mellan prover med både PCP och PCA undersökta synes PCA dominera i prover med låga detektionsnivåer emedan PCP verkar överväga gentemot PCA vid högre halter, indikativt av mätosäkerhet vid låga mätvärden.

Tabell 7:15 b Detektion av nedbrytningsprodukten från PCP, Pentakloranisol (PCA) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000- 2013 (**Utfall**: **2001-2002**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**74**	**31**	**42 %**		
Biota:	8	4	50 %	0,27-0,43	ng/g vv
Älg - lever	*4*	*0*	*0 %*		*ng/g lv*
Ål	*1*	*1*	*100 %*	*0,4*	*ng/g vv*
Gädda	*3*	*3*	*100 %*	*0,27-0,43*	*ng/g vv*
Livsmedel:	13	5	38 %	0,05-7,9	ng/g vv
Ägg/fett/cerealier/ gröns.	*1/1/1/1*	*0*	*0 %*		
Gädda, torsk, ål	*2/1/1*	*0*	*0 %*		
Lax	*2*	*2*	*100 %*	*5,9-7,9*	*ng/g vv*
Hel strömming/filé	*1/1*	*1/1*	*100 %*	*0,37/7,2*	*ng/g vv*
Frukt	*1*	*1*	*100 %*	*0,05*	*ng/g vv*
Deposition	6	2	33 %	0,13-0,16	ng/m^2/dag
Luft	13	9	69 %	0,0026-0,23	ng/m^3
Mark	7	4	57 %	6,2-12	µg/kg TS
Sediment	8	1	12 %	1,6	µg/kg TS
Slam	7	4	57 %	2,8-11	µg/kg TS
Vatten	12	2	17 %	1,9-2,3	ng/l

I sediment ses halter av PCP i 28 % av prov, alla från punktkällor eller urban miljö. Halterna av PCP är relativt låga med en medianhalt på 5,9 µg/kgTS. Halten från punktkällor hittas generellt mellan 2-30 µg/kgTS och från urban miljö mellan 0,31-1,6 µg/kgTS. Två prover sticker dock ut; ett från punktkälla med 88 µg/kgTS och framförallt ett prov med mycket hög halt på 2000 µg/kgTS från urban miljö i Färingens sjö.

PCA återfanns i 1 av 8 (12 %) sedimentprov i en låg halt (1,6 µg/kg TS) vid en gammal punktkälla där PCP uppmätts till ca 4 gånger högre halt (7,2 µg/kg TS).

I slam påvisas PCP i 28 % av proverna, varav 2 prover härrör från dagvattenbrunnar och övriga från avloppsreningsverk. Medianhalten PCP är 12 µg/kg TS och 76 % av proverna understiger 27 µg/kg TS. Ett prov uppvisar klart högre halt på 200 µg/kg TS.

PCA återfanns i ca 60 % av slamprover, till halter mellan 2,8-11 µg/kg TS i halter av ca 1/20-del av PCP-halterna i samma prov.

Vattenprover innehöll PCP i 9,5 % av prov, dock i mycket låga halter med medianhalten på 42 pg/l. flertalet prover med närvaro av PCP härrörde från påverkad miljö. Två prover, från punktkälla nära förorenad mark, uppvisar märkbart högre halter på 0,11 µg/l och 0,25 µg/l. Utgående vatten från allmänna reningsverk uppvisar PCP i 4 av 22 prover (18 %) med halter på 0,01 µg/l.

PCA återfanns i 2 av 12 (17 %) vattenprover till en halt av 1,9-2,3ng/l, ungefär halva halten av PCP i samma prov.

Ekotoxikologiska effektnivåer

Marina arter visar något mindre känslighet för pentaklorfenol (PCP) än limniska arter (tabell 7:15 b), troligtvis beroende på högre pH i havsvatten vilket innebär mer dissocierad PCP i anjonform med lägre toxicitet. Pentaklorfenols biocida verkningsmekanism med frikoppling av oxidativ fosforylering och membranpotential samt ökad cellandning/värmeproduktion väntas slå lika på olika organismer vilket kan ses i effektdata. Det är därför rimligt att behandla alla effektvärden för akvatiska organismer poolade för alla vattenmiljöer (WFD EQS-PCP, 2005).

För PCP har NOEC observerats på tre trofinivåer både i sötvatten och marint. Lägsta NOEC är observerad hos *Micropterus salmoides* (öringabborre) på 1 µg/l. PCP är ett prioriterat ämne i EU:s ramdirektiv för vatten, ”Water Front Directive” (WFD, 2000/60/EG). Då NOEC-effektdata finns från ett stort antal arter och ett tiotal taxa har en statistisk analys utförts av dessa.
Ett 5 % ”cut-off”-värde för PCP på 1,05 µg/l har beräknats, vilket ger säkerhet för 95 % av de akvatiska organismerna. Med en säkerhetsfaktor därtill på 3 har ett gränsvärde bestämts för årligt genomsnitt (EQS-AA) till 0,4 µg/l.
Ett gränsvärde för maximalt tillåten koncentration (MAC-EQS) är satt till 1 µg/l, baserat på lägsta akuta effektvärdet, EC50 på 10 µg/l för fisk (*Cyprinus carpio)*, och en säkerhetsfaktor på 10.

Då inga NOEC för organismpåverkan av PCP i sediment finns har $PNEC_{SEDIMENT}$ beräknats från akvatiska data (WFD, 2005) till 119 µg/kgTS.

Tabell 7:15 c Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Pentaklorfenol**

Ändpunkt	Organism	Art	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus costatum*	80*	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	82*	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Cyprinus carpio*	10*	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-5d	*Mikroalg*	*Anabaena flos-aquae*	5+	µg/l
NOEC-21d reproduktion	*Hinnkräfta*	*Daphnia magna*	1.8*	µg/l
NOEC-56 d	*Fisk*	*Micropterus salmoides*	1	µg/l
Marint kroniskt				
NOEC-5d	Mikroalg	*Skeletonema costatum*	11	µg/l
NOEC-30 d	Annelid	*Ophryotrocha diadema*	10	µg/l
NOEC-56 d	Fisk	*Pleuronectes platessa*	10	µg/l
LD50-oralt	Råtta	*Rattus sp.*	27	mg/kg kv
LC50-inhalerat 4h	Råtta	*Rattus sp.*	0,25	mg/l
NOEC-lever/njurpatologi	Människa		0,03	mg/kg kv dag
QS-humant intag	Människa		18,3	mg/kg fisk
Gränsvärden				
WFD EQS-AA =GV_{VATTEN}, årligt genomsnitt			0,4	µg/l
WFD MAC-EQS=GV_{VATTEN}, maximalt tillåten koncentration			1,0	µg/l
WFD $EQS_{SEDIMENT}$ =$GV_{SEDIMENT}$			119	µg/kg TS

Data från: WFD EQS PCP, 2005; Euro Chlor Pentachlorophenol, 1999; Naturvårdsverket 5449, 2005.

Hälsorisker

Pentaklorfenol (PCP) är mycket giftigt för människa vid oralt intag och inhalering med påverkan av hjärtkärlsystem, blod, lever och ögon. Vid hög exponering ses neurologiska störningar av hjärta och lungor, konvulsioner, delirium m.m. Vid kronisk human exponering med PCP ses allvarlig påverkan av andningsvägar, blod, lever, njure, endokrina systemet, immunsystem samt irritation av öga, näsa och hud. Även störning på reproduktion och utveckling har indikerats vid humana studier (US EPA, 2007). En referensdos på 0,03 mg/kg kv/dag för oralt intag av PCP har föreslagits av USEPA (Technology Transfer Network Air Toxics Web Site) för att undvika negativa hälsoeffekter. I luft har ett gränsvärde för kronisk exponering av PCP föreslagits på 0.1 mg/m^3 (Cal EPA, 1997).
Pentaklorfenol har också en högst trolig koppling till cancer formerna Hodgkins lymfom, sarkom och leukemi (USEPA, 2007; Cooper & Jones, 2008).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - PBT -

Pentaklorfenol (PCP) är en svag syra med pKa på 4,7 och form och fördelning i miljön varierar med pH. De flesta naturliga miljöer har ett pH överstigande 4,7 vilket innebär att PCP över pH 4,7 till övervägande del är dissocierad till sin anjonform, pentaklorfenolat och dess natriumsalt, vid neutralt pH >99 %.
PCP har låg vattenlöslighet, medan dess salt, Na-PCP är mer lättlösligt.
I miljön fördelar sig pentaklorfenol främst till sediment och jord och förväntas uppvisa en begränsad rörlighet i sura jordar i sin odissocierade form med höga K_{OC}-värden och en låg till måttlig rörlighet i alkalisk mark i sin anjonform med låga K_{OC}-värden (UNEP POPRC-9-13 2013).
I vatten beräknas PCP att främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}- och höga log K_{OW}-värden och relativt låga vattenlöslighet och därmed försvinna ur vattenfasen.
Degradering kan ske genom fotolys, som sker snabbast, eller via biodegradering. I vatten är PCP stabilt mot hydrolys mellan pH 4-9 och biodegradering obefintlig. I ytvatten sker en snabb fotodegradering vid direkt solljus vilken accelererar med ökat pH beroende på ökning av mer lättnedbrytbar anjonform (USEPA-red).
Volatilisering till luft av PCP från fuktig jord eller vatten antas vara obefintlig då den dominerande anjonformen av ämnet inte volatiliserar. I torr jord förväntas PCP vara relativt volatilt i sur miljö men inte vid neutralt eller alkaliskt pH som natriumpentaklorfenolat (USEPA-red). I atmosfären kan PCP brytas ned fotolytiskt, reagera med hydroxylradikaler eller som partikulärt bundet falla ned i precipitation.
Halveringstider för pentaklorfenol i typiska miljöer är; <4veckor i vatten, <20 veckor i sediment, samt <10 veckor i jord, på gränsen till EU:s kriterium för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Emellertid har PCP ofta visat sig mycket långlivat vid gamla punktkällor, där PCP-halterna i jorden överstiger toxicitetströskeln för nedbrytande mikroorganismer, eller i kalla klimat (UNEP POPRC-9-13 2013).

Pentaklorfenols miljöbelastande risker bör beaktas tillsammans med sin omvandlingsprodukt pentakloranisol (PCA). Pentaklorfenol biometyleras i stor utsträckning i miljön till pentakloranisol av bakterier och/eller svampar. PCA beräknas vara persistent och ämnet har detekterats i avlägsna områden långt från punktkällor, t.ex. i arktisk snö och luft och i isbjörnar på Grönland.
I betraktande av pentaklorfenols ofta långvariga kvarvaro kring gamla punktkällor samt dess persistenta omvandlingsprodukt pentakloranisol bör PCP betraktas som persistent, **P**.
PCA har låg vattenlöslighet (0,24 mg/l) och volatiliserar lättare än PCP. I jord, sediment och slam är halterna av PCP högre än PCA medan de är jämförbara i biota. I luft däremot har PCA detekterats i signifikant högre halter än PCP. Det är därför troligt att en möjlig långväga transport av PCP sker i form av PCA. Pentakloranisol är för närvarande under utredning för att se i vilken utsträckning de funna halterna i avlägsna områden resulterar från degradering av andra klororga-

niska ämnen redan närvarande eller om det sker en långväga transport av PCP/PCA (UNEP POPRC-9-13 2013).

Biokoncentrationsfaktorn, BCF, för pentaklorfenol har rapporterats mellan 5-4900 l/kg i fisk (UNEP POPRC-9-13 2013) och substansen är att betrakta som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF>2000 l/kg; ECHA-REACH, 2012). Graden av bioackumulation varierar med pH-värde med högre BCF uppmätta vid låga pH, med högt log K_{OW}.

Pentaklorfenol är att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för PCP:s påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för fisken *Micropterus salmoides* (1 µg/l) vilket är klart under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium T: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012). Baserat på hög akut toxicitet, mellan 10-82 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas PCP som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

PCP är vidare föreslaget av EU som ett s.k. POP-ämne under Stockholmskonventionen och befinner sig nära ett ev. godkännande (UNEP POPRC-9-13, 2013) med grund i en sammantagen bedömning av både PCP och PCA.

Vid UV-(sol)strålning kan oktaklordibenso-p-dioxin bildas (Naturvårdsverket, 2008).

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Pentaklorfenol (PCP) uppvisar signifikant högre halter än pentakloranisol (PCA) i jord, sediment, och slam medan biota uppvisar likartade nivåer av ämnena. I luft detekterades dock PCA vid högre halter än PCP varför det är troligt att möjlig långväga transport sker i form av PCA

Studier av Sjödin et al. (2000) visade höga svenska halter av PCP/PCA i human blodplasma långt efter förbudet av ämnet inträtt, vilket indikerar en pågående exponering. Tänkbar tillförsel och spridning kan vara storskalig spridning via vatten och luft, läckage från mark vid gamla impregneringsanläggningar och fiberbankar vid massafabriker, import av vissa varor (t.ex. textilier) samt som biprodukt vid olika förbrännings- och industriprocesser där klorgas används. Både diffus spridning och punktkällor är därför möjliga spridningssätt.

Sammanfattning

Trots förbud i Sverige från 1978 hittas PCP i 17 % av alla prov mellan år 2000-2012, i alla matriser.

I **biota** från bakgrundsmiljö återfanns PCP i älg-lever och daggmask men inte i älgmuskel, ren och sork. Vid gamla punktkällor sågs ämnet i fisk men dock i mycket låga nivåer utan risk för effektpåverkan. PCA kunde inte detekteras i älglever men i fiskprover kring samma haltnivåer som PCP.

I **livsmedel** hittas PCP enbart i frukt och strömming och där i icke-effektnivåer vid måttligt intag. PCA finns i mycket låg halt i frukt men detekterades däremot i ca 10 gånger högre halt i strömmingsfilé än PCP. Vidare kunde PCA även ses i lax- och

ål-prover vilka ej uppvisat PCP-närvaro. Detta visar på en metabolisering av pentaklorfenol till pentakloranisol i fisk.
I **luft och deposition** återfinns PCP i hälften av proverna. Ämnet påvisades i Västkustbakgrund och i påverkad miljö men inte i nordlig bakgrund. Halterna var låga och ej oroande. Det visar dock på spridning av ämnet via luft. PCA påvisades i luft från all provtagen bakgrundsmiljö och kring punktkällor/påverkad miljö samt uppvisade högre halter i luften än av PCP. I depositionsprover kunde PCA detekteras enbart på Västkusten och i låg halt jämfört med PCP. Detta visar på en större affinitet för PCP till partikelfasen i luft och i regndroppar än för PCA som har större affinitet för gasfasen.
I **mark**, som framförallt provtagits vid gamla punktkällor från nu nedlagd verksamhet, uppvisade flertalet prover PCP. Prov med mycket hög PCP-halt på 190 mg/kg TS uppvisar en riskfaktor (RF) för skada på akvatiska miljön på RF= PEC/PNEC = 1,6 (vid tillämpande av $PNEC_{SEDIMENT}$=119 µg/kg TS; tabell 7:15 c), kom från mark intill Färingens sjö utanför Strömstad i vilken staden har sin vattentäkt. PCA identifierades i mark med en liknande fyndprofil som PCP.
I **sediment** visade nära en tredjedel av proverna närvaro av PCP, alla från påverkade miljöer eller punktkällor. Ett prov med mycket hög halt på 2000 µg/kgTS kommer från Färingens sjö. Detta höghaltiga prov från år 2010 verkar ha sitt ursprung i sågspånsbankar från ett på 1970-talet nedlagt sågverk där virke doppades i pentaklorfenol (Strömstads kommun, 2008, 2009). Detta prov uppvisar en hög riskfaktor för PCP med RF = 17, vilket är oroande högt. PCA i sediment detekteras till viss del men i lägre halt än PCP.
I **slam** från reningsverk och dagvatten återfinns PCP i ca 30 % av proverna där medianprovet uppvisar en riskfaktor jämfört med PNEC (vid tillämpande av $PNEC_{SEDIMENT}$) på RF = 0,1 och för 75 % av detekterade prover med RF = 0,23. Ett prov från Henriksdals reningsverk år 2001 uppvisar dock en högre riskfaktor på RF = 1,7. Prover från samma verk år 2009 visar dock en nedgång i PCP-halt från 200 till 7 µg/kg TS, en nedgång med 96,5 %. En liknande nedgång av pentaklorfenolhalten ses i Gässlösa ARV med 86 % nedgång av PCP-halt från 2001-2011. PCA återfanns i mer än hälften av tagna slamprover men till en avsevärt lägre halt än PCP.
I **vattenprover** återfinns PCP i ca 10 % av tagna prov
Med Tillämpning av EU:s maximala GV för vatten på 1,0 µg/l hamnar PCP-halterna i 53 av 55 prover med detekterbar halt på en riskfaktor, RF = 0,000001-0,1 och medianprovet på RF = 0,000042.
Två prover från punktkällor nära förorenad mark uppvisar dock relativt höga halter av PCP på 0,11/0,25 µg/l, nära EU:s gränsvärden för vatten. Utgående vatten från ARV uppvisar PCP i 4 av 22 prover med halter på 0,01 µg/l, 100 x under max GV och 25 x under GV för årligt MV enligt WFD. PCA detekterades i låg frekvens av tagna prover och i ca halva koncentrationen jämfört med PCP.

Slutsats

- Efter ett långvarigt förbud i Sverige av pentaklorfenol hittas ämnet fortfarande väl spritt i olika matriser, framförallt i närhet till tidigare industriell påverkan men även i t.ex. i älg och daggmask från bakgrundsområden.
- Ämnet är anrikat främst i mark, sediment och slam vilket visar på ämnets persistens.
- De funna halterna bedöms inte utgöra någon direkt miljörisk, medianhalten i vattenprover med närvaro av PCP ligger mycket långt under riskgränsen för akvatiskt miljö i förhållande till kända effektnivåer.
- Pentaklorfenol uppmättes i några enskilda fall till förhållandevis höga halter i flera matriser men ett överväldigande antal av detekterade prover uppvisade halter långt under möjliga effektnivåer och i 83 % av tagna prover syntes inga halter alls.
- Gamla impregneringsanläggningar och massafabriker tycks vara de viktigaste källorna för spridning, men även luftburen spridning från förbränningskällor tycks spela roll för t.ex. belastning av bakgrundsbiota.
- Pentaklorfenol bedöms inte överlag vara ett ämne med oroande halter och ej under utökad spridning från tidigare punktkällor.
- I beaktande av de generellt låga närvarofrekvenserna och halterna av pentaklorfenol i miljön samt att ämnet är utfasat i hela EU rekommenderas ej vidare generell screening utöver reglerad miljöövervakning.
- De höga halterna vid gammalt sågverk/impregneringsanläggning utanför Strömstad inger dock viss oro, särskilt i beaktande av att området brukas som vattentäkt för Strömstads kommun. Höga halter över gränsvärden påvisades i både mark och sediment emedan ytvattenprover ej var representerade i screeningen. Det synes av stor vikt att inte påverka de PCP-anrikade sedimenten som därmed skulle kunna frigöra pentaklorfenol för utökad spridning. En fortsatt övervakning av detta område av PCP rekommenderas med en eventuell utökning till att även mäta PCA.
- I biota är det relativt höga halter i älglever men i muskel är halterna däremot ej detekterbara. I annan biota som ren och sork är proverna tagna från muskel. Eventuellt kunde en begränsad screening av lever från övriga däggdjur påvisa hur spridd PCP är i denna matris.
- Det är också tydligt att pentaklorfenol metaboliseras i fisk till pentakloranisol vilken påvisats i högre halter än modersubstansen i ål strömming och lax.

Referenser

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2001 (addendum 2012). Toxicological profile for pentachlorophenol. URL: http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=402&tid=70

CalEPA, 1997. California Environmental Protection Agency (CalEPA). Technical Support Document for the Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels. Draft for Public Comment. Office of Environmental Health Hazard Assessment, Berkeley, CA. 1997.

Cooper GS & Jones S, 2008. Review; Pentachlorophenol and cancer risk: focusing the lens on specific chlorophenols and contaminants. Environmental Health Perspectives, 116(8), 1001–1008. Published online 2008 April 11. doi: PMCID: PMC2516570 URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2516570/?report=classic

Exploration of management options for Pentachlorophenol (PCP). Paper for the 8th meeting of the UNECE CLRTAP Task Force on Persistent Organic Pollutants, Montreal, 18 -20 May 2010. URL: http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2010/Exploration%20of%20management%20options%20for%20PCP,%20draft%20document%20..pdf

EuroChlor Pentachlorophenol, 1999. Risk assessment for the marine environment (OSPARCOM Region – North Sea): Pentachlorophenol 10/11/99. URL: (sidan besökt 2014-08-21) http://www.eurochlor.org/media/49372/8-11-4-18_marine_ra_pentachlorophenol.pdf

FAO/UNEP, 1991 (amended 1996). Pentachlorophenol and its salts and esters. United Nations Environment Programme, Food and Agriculture Organization of the United Nations decision guidance documents. Operation of the prior informed consent procedure for banned or severely restricted chemicals in international trade. Joint FAO/UNEP programme for the operation of prior informed consent. Food and agriculture organization of the United Nations United Nations environment programme, Rome - Geneva 1991; amended 1996.

Fisher B, 1991. Pentachlorophenol: toxicology and environmental fate. Journal of Pesticide reform 111, 2-5.

Naturvårdsverket, 2008. Övervakning av prioriterade miljöfarliga ämnen listade i Ramdirektivet för vatten, rapport 5801.

Naturvårdsverket, 2009a. Betydelse av pentaklorfenolbehandlat trä för spridning av dioxiner i miljön, rapport 5911, januari 2009.

Naturvårdsverket, 2009b. Riktvärden för förorenad mark. Modellbeskrivning och vägledning, rapport 5976, september 2009.

Naturvårdsverket 5449, 2005. Höga halter av miljöfarliga ämnen i miljön? Resultat från Miljöövervakningens Screeningprogram 1996 - 2003, 104-112. NV rapport 5449, februari 2005.

Palm A, Sternbeck J, Remberger M, Kaj L och Brorström-Lundén E, 2002. Screening av pentaklorfenol (PCP) i miljön. Rapport B-1474 från IVL, Svenska Miljöinstitutet AB, på uppdrag av Naturvårdsverket.

Strömstads kommun, 2013. Kretsloppsplan Strömstads kommun 2009-2013 Antagen KF 2009-10-29, § 74 URL; http://www.stromstad.se/download/18.567eb0581252c0e3e928000460/1259328485385/Kretsloppsplan+2009-2013.pdf

Strömstads kommun, 2008. Behovsutredning för miljö- och hälsoskyddsavdelningen 2008. URL: http://www.stromstad.se/download/18.1a644e27119322383b780006810/Behovsutredning+f%C3%B6r+milj%C3%B6-+och+h%C3%A4lsoskyddsavdelningen+2008.pdf

USEPA Air Toxics Web Site (last updated November 2007). Pentachlorophenol. http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/pentachl.html

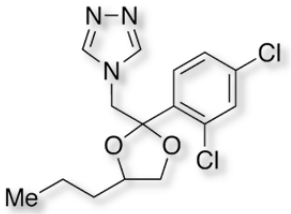
WFD EQS PCP, 2005. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet Priority Substance No. 27 Pentachlorophenol CAS-No. 87-86-5 Final version Brussels, 15 January 2005. URL: http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=11&ved=0CCwQFjAAOAo&url=http%3A%2F%2Fwww.helpdeskwater.nl%2Fpublish%2Fpages%2F4504%2F27_pentaclphenol_eqsdatasheet_150105.pdf&ei=tERAUtfpDpSb4gTvfA&usg=AFQjCNHRZM0Q2utduUfH3rMXosJDuSCRZA

7.16 Propikonazol

Fysikaliska egenskaper

$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$

CAS#:	60207-90-1
MW:	342,2
Eng:	Propiconazole
IUPAC:	1-[[2-(2,4-Dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1,2,4-triazole
Fryspunkt:	-23°C
Kokpunkt:	>250°C
Vattenlöslighet:	110 mg/l (20°C)
Ångtryck:	5,6 x 10^{-5} Pa (25°C)
Log K_{OW}:	3,72 (25°C)
K_{OC}:	1 900 till 5 564 ml/g
Henrys lags K_H:	9.2 x 10-5 Pa m^3 mol^{-1} (25°C)
pKa:	1.09 (25°C)



Data från: EU AR; KemI PB

Ämnesbeskrivning
Klar viskös vätska.
Fungicid

Bakgrund/användning

Propikonazol är en Triazol-deriverad syntetisk fungicid som verkar genom att störa syntesen av den dominerande och essentiella sterolen i svampars membraner, ergosterol, och därmed förstöra membranstruktur och funktion.
Preparat innehållande substansen används mot träskydd och impregnering och som växtskyddsmedel för t.ex. stråsäd och skogsplantor. Den registrerade mängden propikonazol i Kemikalieinspektionens produktregister för Sverige var år 2011 ca 30 ton i 75 produkter.

Regler/förbud

Propikonazol ingår i regelbunden miljöövervakning av bekämpningsmedel.

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

	PT	
Godkänd		
år 2008	8	Träskyddsmedel/
år 2013	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
Förbud		
år 2009	1	Biocidprodukter för mänsklig hygien
	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	4	Desinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning
år 2011	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
	12	Slembekämpningsmedel
	20	Konserveringsmedel för livsmedel eller djurfoder
Review pågår (jan 2013)	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar

Propikonazol klassificeras i EU med riskfraserna:

R 22	Farligt vid förtäring,
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt.
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Resultat/diskussion;

Halter av propikonazol i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Propikonazol kunde påvisas i 40 av 361 prover (11 %), i alla matriser utom deposition (tabell 7:16 a).

I biota återfinns propikonazol i 1 av 9 daggmaskprover, från referensmiljö strax syd om Bästeträsk på Gotland, dock endast i en låg halt på 8 ng/g vv.
I Stare (8) och abborre (7) påvisades inga halter av ämnet varken i urban miljö eller i bakgrundsmiljö.
I luft från urbana stockholmslokaler (3) påvisades inga halter av propikonazol medan luft från en träimpregneringsanläggning (3) alla innehöll substansen, i halter mellan 0,25-0,39 ng/m^3.
Depositionsprover från urbana stockholmslokaler (3) innehöll ingen propikonazol.
I markprover identifierades 2 av 6 prov (33 %) med propikonazol, från ett trälager, med halter mellan 0,17-0,32 mg/kg TS.
I sedimentprov hittas ämnet i 9 av 35 prover (26 %); från träimpregneringsanläggning, trälager samt färgfabrik.
Slamprover uppvisar propikonazol i 3 prover av 38 (8 %); från avloppsreningsverk samt färgfabrik med halter mellan 0,020-2,5 mg/kg TS. Vid färgfabrikens reningsanläggning uppmättes ett mycket högt värde av ämnet på 23mg/kgTS. Vid övriga 35 reningsverk uppmättes dock inga identifierbara halter.

Tabell 7:16 a **Detektion av Propikonazol** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2004-2010**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**361**	**40**	**11 %**		
Biota: (stare/daggmask/fisk)	24 8/9/7	1 0/1/0	4 % 0/11/0 %	8	ng/g vv
Luft	6	3	50 %	0,25-0,39	ng/m^3
Deposition	3	0	0 %		
Mark	6	2	33 %	0,17-0,32	mg/kg TS
Sediment	35	9	26 %	0,020-2,5	mg/kg TS
Slam	38	3	8 %	0,018-23	mg/kg TS
Vatten	249	22	9 %	0,01-33 000	µg/l

Vatten provtogs med flest prover, 249 st., varav 22 (9 %) med innehåll av propikonazol, i halter mellan 0,01-33 000 µg/l.
Precisering av vattenproverna
Bakgrundsprover i ytvatten uppvisade ingen propikonazol *medan ytvatten från urbant påverkad miljö/punktkälla* hade propikonazol närvarande i 14 av 138 pro-

ver (10 %). I *ingående vatten* till avloppsreningsverk kunde heller inte propikonazol identifieras däremot i 16 % av *utgående avloppsvatten*, 6 % i *dagvatten* och 17 % i *lakvatten*. Av 9 *grundvattenprover* uppvisar ett prov från färgindustri en relativt hög halt propikonazol på 85 µg/l.

Ekotoxikologiska effektnivåer

NOEC för akvatiska miljöer varierar mellan 16-310 µg/l (tabell 7:16 b). För propikonazol har NOEC observerats på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC är observerad hos mikroalgen *Scenedesmus subspicatus* på 16 µg/l en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten respektive 100 för marina vatten ger gränsvärden (GV) för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 1,6 respektive $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ på 0,16 µg/l.

Tabell 7:16 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Propikonazol**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	0,46	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	Daphnia magna	10,2	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Leiostomus xanthurus*	2,6	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	16	µg/l
NOEC-21d	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,31	mg/l
NOEC-35d	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	68	µg/l
Sediment kroniskt				
NOEC-28d	Fjäder-mygglarv	*Chironomus riparius*	5.4 25	mg/kg vv mg/kgTS
Avloppslam				
EC50-3h inhib. respiration	Mikroorganismer		>100	mg/l
Jord				
LC50	Daggmask	*Lumbricus sp.*	686	mg/kgTS
NOEC-reprod.	Daggmask	*Lumbricus sp.*	1,13	mg/kgTS
NOEC-kvävemineralisering	Mikroorganismer		1.67	mg/kgTS
NOEC-reproduktion	Terrester växt		1.69 0.96	mg/kg vv mg/kgTS
Mammalt				
NOAEC-inandning 90d	Råtta	*Rattus sp.*	21	mg/m^3
PNEC-oralt	Råtta	*Rattus sp.*	3.33	mg/kg föda
Gränsvärden				
BIOCID PT#8-$PNEC_{SÖTVATTEN}$			1,6	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,16	µg/l
$PNEC_{SEDIMENT}$			0,054 0,25	mg/kg vv mg/kgTS
$PNEC_{JORD}$			0,1 0,11	mg/kg vv mg/kgTS

Data från: EU AR Propiconazole, 2007 & 2013; IUPAC fp

I jord observerades NOEC för tre olika organismtyper, varav lägst NOEC sågs i daggmask. Division med en riskfaktor på 10 ger $PNEC_{JORD}$ på 0,1 mg/kg vv.

Hälsorisker

(EU AR).
Propikonazol är måttligt toxiskt med LD50-oralt för råtta på 1500 mg/kg kv/dag och kan ge allergi vid hudkontakt.
Levertoxicitet är den mest kritiska effekten av propikonazol med en NOAEL för kronisk skada på, 3.6 mg/kg kv/både i råtta och i mus.
Försök på mus har påvisat en viss induktion av adenom men ej av carcinom från propikonazol men ämnet bedöms inte vara cancerframkallande för människa.(AR).
Propikonazol har även visat sig ha inneboende endokrinstörande effekter i sin azol-grupp och ämnet har visats orsaka inhibering av aromatas-aktivitet, minska östrogenproduktion och öka androgentillgänglighet (Mnif et al., 2011)
Gränsvärden för människa (AOEL) har beräknats till 0,08 mg/kg kv/dag vid frekvent exponering samt 0,3 mg/kg kv/dag vid akut singelexponering.
För dricksvatten har EU satt ett gränsvärde på 0.1 µg/l (Dricksvattendirektivet; 80/778/EEC, med tillägg 98/83/EC).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b T -

Propikonazol är persistent och svårnedbrytbart, stabilt mot hydrolys och fotolys, och adsorberar främst till jord och sediment. Ämnets rörlighet i jord är mycket låg grundat på dess höga K_{OC} på 1 900-5 564 ml/g. Halveringstiden i vatten är ca 6 dagar och 636 dagar i hela vatten-sedimentsystemet vid 20 °C, motsvarande 1206 dagar vid 12 °C. I jord är halveringstiden för propikonazol 72 dagar vid 20 °C och 160 dagar vid 10 °C. Nedbrytningen är långsam och i syrefattig miljö obefintlig. Den mest stabila omvandlingsprodukten, 1,2,4-triazol uppvisar en halveringstid på över 3 år. Cypermetrin kan därför betraktas som persistent i jord eller sediment (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

BCF för propikonazol i fisk har observerats mellan 116-180 l/kg (EU-AR, IUPAC fp, KemI) och för daggmask i jord till 64 samt log K_{OW} = 3,7 varför substansen inte kan betraktas som mer än måttligt bioackumulerande (kriterium **B**: BCF>2000 l/kg; ECHA-REACH, 2012).

Propikonazol är att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för mikroalgen *Scenedesmus subspicatus* på 16 µg/l vilket är klart under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på hög akut toxicitet, med lägsta EC50-värdet uppmätt för mikroalgen *Pseudokirchneriella subcapitata* på 0,46 mg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas propikonazol som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Propikonazol används i färger och träoljor för att bekämpa påväxt av svamp och som fungicid inom lantbruket. Färgindustrier, träimpregneringsanläggningar lager för impregnerat virke, deponier samt odlingsmark är viktiga källor för utsläpp och spridning av propikonazol till miljön.

Sammanfattning

Propikonazol återfinns under screening 2000-2012 i 11 % av alla prov, i alla matriser utom i deposition.
I **biota** påvisades propikonazol i endast ett daggmasksprov med låg halt, från bakgrundsmiljö på norra Gotland.
I **mark och sediment** återfanns ämnet i kring en tredjedel av proverna, vid punktkällor i höga halter, men ej i bakgrundslokaler.
I **slam** från avloppsreningsverk och punktkälla påvisas propikonazol endast i ett fåtal fall (8 %) varav ett med oroande hög halt.
I **vatten** detekterades propikonazol i ca 9 % av proverna i låg frekvens och alla hade ursprung i punktkälla eller urban påverkan. Halterna varierar i 20 av 22 prov i relativt låga halter mellan 0,01-150 µg/l propikonazol med en median på 0,24 µg/l. Två prov från en träimpregneringsanläggning uppvisar dock mycket höga halter på 33 000 µg/l.

Slutsatser

- Propikonazol förekommer i ett antal prover och matriser framförallt vid punktkällor och mest frekvent och i högst halter i mark och sediment, visande på ämnets persistenta natur.
- De funna halterna bedöms inte utgöra någon direkt miljörisk utanför regionala föroreningsområden där man bör vara fortsatt observant på ämnets förekomst och spridning.
- Färgindustrier, impregneringsanläggningar samt lagringsplatser för impregnerat trä, tycks vara de viktigaste källorna för spridning av ämnet.
- Propikonazol påträffades endast undantagsvis utanför punktkällor/urbant påverkade områden och då i låga ej oroande halter.
- Ett enstaka biotaprov påvisades med propikonazol, i mycket låg halt i daggmask.
- Vid punktkällor uppmättes propikonazol i mark vid effektnivå samt i flera prover i sediment, slam och vatten i mycket höga koncentrationer långt över effektnivå medförande hög risk. Ett större antal av detekterade prover uppvisade dock halter långt under möjliga effektnivåer och för 89 % inga halter alls.
- I beaktande av de generellt låga närvarofrekvenserna i bakgrundsprover men höga halter kring punktkällor/tillverkningsindustri av propikonazol rekommenderas utöver nuvarande miljöövervakning av bekämpningsmedel i jordbrukspåverkade områden en kontinuerlig övervakning även av industriellt påverkade lokaler.

Referenser

EU AR Propiconazole, 2007. Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market Inclusion of active substances in Annex I to Directive 98/8/EC Assessment Report Propiconazole Product-type 8 (Wood preservatives). 29 November 2007, Annex I - Finland. URL: (sidan besökt 2014-08-21) https://circabc.europa.eu/d/a/workspace/SpacesStore/68dd3b88-8b30-4292-8e31-6903dc5037b6/Final%20Assessment%20Report%20Propiconazole%2029.11.2007.pdf

EU AR Propiconazole, 2013. Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report Propiconazole, Product-type 9 (Fibre, leather, rubber and polymerized materials preservatives), 17 May 2013, Annex I - Finland. URL: (sidan besökt 2014-08-21) https://circabc.europa.eu/sd/a/83797096-6bc1-440f-8c35-561919feb2bf/Propiconazole_PT09_draft%20AR.pdf

Europeiska Kommissionen (2007). Kommissionens beslut av den 21 juni 2007. Om fastställande av ekologiska kriterier för tilldelning av gemenskapens om fastställande av ekologiska kriterier för tilldelning av gemenskapens miljömärke till tvål, schampo och hårbalsam *delgivet med nr K(2007) 3127],* (2007/506/EG). URL: http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:186:0036:0045:SV:PDF

KemI-Produktblad 1997 - SWECO Environment Screening Rapport 2008:1. Screening of biocides and organic halogens. Client: Swedish Environmental Protection Agency. Malmö 2009-01-28, SWECO Environment AB, Niklas Törneman and Matilda Johansson.

Mnif W, Hassine AIH, Bouaziz A, Bartegi A, Thomas O & Roig B. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: a Review. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2011, 8: 2265-2303. URL: (sidan besökt 2014-03-07) http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/87/86/23/PDF/Effect_of_Endocrine_Disruptor-accepted.pdf

Naturvårdsverket, allmänna råd 89:5, 1989. Biologisk - kemisk karakterisering av industriavloppsvatten. Tillämpning vid prövning och tillsyn av miljöfarlig verksamhet.

REACH 2001 Annex XII European commission 2001

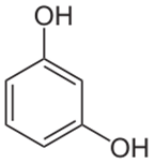
Remberger, M. Woldegiorgis, A. Kaj, L. Andersson, J. Cousins, A. P. Dusan, B. Ekheden, Y. Lundén, E. B. (2006). Results from the Swedish Screening 2005, Subreport 2. Biocides. Report B-1700 from the Swedish Environmental Institute, IVL, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, Naturvårdsverket.

7.17 Resorcinol

Fysikaliska egenskaper

$C_6H_6O_2$

CAS#:	108-46-3
MW:	110,1
Eng:	Resorcinol
IUPAC:	Benzene-1,3-diol
Smältpunkt:	109-111 °C
Kokpunkt:	280 °C
Vattenlöslighet:	7,17 x 10^2 mg/l (25 °C)
Ångtryck:	6,51 x 10^{-2} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	0,80
K_{OC}:	10,4 ml/g
Henrys lags K_H:	1,0 x 10^{-5} Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	9,32 (°C)



Data från: HSDB-Resorcinol, 2009; Hahn et al., 2006; Johnson & Harvey, 2002

Ämnesbeskrivning

Pulver av vita nålformade kristaller med svag karakteristisk doft, vattenlöslig. Baktericid, fungicid.

Bakgrund/användning

Resorcinol har hittats i en rad naturprodukter och ämnet är en biprodukt vid reduktion, oxidation och mikrobiell nedbrytning av humusämnen.
Ämnet kan framställas genom smältning av många naturliga hartser i närvaro av kaliumhydroxid eller framställas på syntetisk väg.
Största användningsområdet av resorcinol i Europa var år 2000 inom gummiindustri (ca 48 %) följt av limträapplikationer/trälim (ca 20 %) och i flamskyddsmedel (ca 16 %) samt som UV-skydd av plast (ca 7 %). Ämnet används också som kemisk intermediär inom kemikalieindustrin samt till mindre del i diazo-färger och hårfärgningsprodukter samt i farmaceutika (Johnson & Harvey, 2002).
Fenoler har en bred användning som antiseptika och desinfektionsmedel. Fenol är dock giftiga för människor och kan ge brännskador på hud och orsaka systemisk förgiftning via blodomloppet.
Resorcinol är en fenol med baktericid, fungicid, keratolytisk exfoliativ och klådstillande verkan och används ofta i behandlingar mot hudsjukdomar som psoriasis, mot eksem och vid behandling av akne. Ämnet används vidare ofta i mjällschampo och i solkrämer.
Den registrerade mängden av resorcinol i Sverige år 2011 var ca 498 ton enligt Kemikalieinspektionens produktregister. Den dominerande användningen sågs inom kemisyntes, främst gummivarutillverkning. Ingen produktion av resorcinol finns idag i Europa utan ämnet importeras från ett fåtal stora fabriker i USA, Japan Indien och Kina (Hahn et al., 2006). År 2000 var totala konsumtionen av resorcinol i världen ca 45 000 ton varav 13 500 konsumerades i Europa.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Resorcinol införlivades i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne för möjlig review och inklusion. Ämnet har dock inte utvärderats vidare i granskningsprogrammet och är därmed tillbakadraget från marknaden från och med 2006

Resorcinol får enligt kosmetikaförordningen användas som konserveringsmedel i halter upp till 0,5 % i hårschampo och -lotion och upp till 5 % som oxidativ hårfärgningsprodukt (EC 1223/2009, annex III/22).
Resorcinol får även användas som livsmedelstillsats till färska och frysta skaldjur där ämnet genom att specifikt inhibera polyfenoloxidas förhindrar oxidering och brunfärgning. Ett rekommenderat högsta tillåtet intag av resorcinol är 0,12 mg/kg kv/dag.

Resorcinol klassificeras i EU med riskfraserna:
R 22 Farligt vid förtäring
R 36/38 Irriterar ögonen och huden
R 50 Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion;

Halter av resorcinol i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Resorcinol kunde påvisas i 14 av 107 prover (13 %), i slam och vatten men inte i biota, luft och sediment (tabell 7:17 a).

I **biota** påvisade abborr- och skaldjursprover (9/1) ingen halt resorcinol
Luft-prover uppvisade likaså inga halter av resorcinol varken i urban miljö i Stockholms innerstad (3), vid massafabrik (3) eller i bakgrundsmiljö (6).
I **sediment** detekterades heller ingen resorcinol, varken från punktkällor; som träimpregneringsanläggning, textilfabrik och deponi (6), från diffust påverkad miljö (10) eller från bakgrundsmiljö (3).
I **slam** från avloppsreningsverk påvisades dock resorcinol i hög andel, i 11 av 26 prover (42 %) med halter mellan 11-380 µg/kg TS (tabell 7:17 a).

Tabell 7:17 a Detektion av Resorcinol i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (Utfall: 2004-2006)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**107**	**14**	**13 %**		
Biota (*abborre/skaldjur*)	10 (9/1)	0	0 %		
Luft	12	0	0 %		
Sediment	19	0	0 %		
Slam	26	11	42 %	11-380	µg/kg TS
Vatten	40	3	8,0 %	7-78	ng/l

I **vatten** med prover från påverkad miljö och bakgrund kunde resorcinol identifieras i 3 av 40 prover (8 %) med halter mellan 7-78 ng/l,
Precisering av vattenproverna
Från diffust påverkad miljö sågs ämnet i *utgående vatten från avloppsreningsverk* i 3 av 16prov (19 %, 7-78 ng/l). I *lakvatten från deponi* (7) kunde resorcinol inte detekteras, heller inte i *ytvatten*, vare sig från punktkälla (6), diffus miljö (8) eller från bakgrundsmiljö (3).

Ekotoxikologiska effektnivåer

Resorcinol har en måttlig akut toxicitet för fisk och kräftdjur med EC/LC-50 mellan 1-30 mg/l (tabell 7:17 b). En relativt hög kronisk toxicitet ses av resorcinol i framförallt kräftdjur (*Daphnia magna*) med NOEC-värde på 172 µg/l. För resorcinol finns kroniska NOEC studier från tre trofinivåer; alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC för resorcinol är observerad hos *Daphnia magna* på (*Pimephales promelas*) på 172 µg/l. En säkerhetsfaktor på 100 för sötvatten ger gränsvärde för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på **1,72 µg/l**.

Tabell 7:17 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Resorcinol**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	>97	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia pulicari*	1	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	27-30	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	47	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,172	mg/l
LOEC-60d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	320	mg/l
Gränsvärden				
Föreslaget $PNEC_{SÖTVATTEN}$			1,72	µg/l

Data från: Hahn et al., 2006; Johnson & Harvey, 2002; ECHA-REACH-Recorcinol

Hälsorisker

Resorcinol är år 2013 uppförd för evaluering på europiska kemikaliemyndigheten ECHA:s CoRAP-lista (the Community Rolling Action Plan) för att klargöra vilken risk ämnet utgör för mänsklig hälsa och för miljön. Oron grundar sig på resorcinols misstänkta endokrinstörande effekter samt på dess utbredda exponering av stora grupper p.g.a. spridd användning i stor volym i konsumentprodukter (CoRAP-Resorcinol, 2013).
Ämnet används bl.a. av konsumenter i hårfärg och i många applikationer i gummi- och limindustrin.

Den lägsta dosen där ingen effekt, NOAEL (viktförändring) setts på människa, vid försök med upprepad dosering är 80 mg/kg kv/dag.
Sensitisering av hud och kontaktallergi har observerats i människa fr.a. hos frisörer vid hårfärgning. Viss skadeeffekt på CNS har noterats vid akut exponering.
Resorcinol har visats vara hormonstörande både vid djurförsök och för människa, bl.a. har störning av sköldkörtelns funktion observerats. Resorcinol är upptaget på EU:s lista över substanser med påvisade endokrina effekter med oroande hög exponering.
Ytterligare klargörande behövs även beträffande ämnets effekt på utvecklingsstadier särskilt beträffande hjärnan (CoRAP-Resorcinol, 2013).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Vid utsläpp till luft fördelas resorcinol enbart till ångfasen där det bryts ned av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på 2 h.
Volatilisering av resorcinol från jord och vatten förväntas inte vara omfattande.
Hydrolys av resorcinol är inte trolig då fenoler generellt är motståndskraftiga mot hydrolys.

Degradering av resorcinol i jord sker snabbt, total nedbrytning av ämnet har observerats på 8 dagar och halveringstiden i aktivt slam mycket kort, 4-6 h. och biodegradering ses som en viktig del av ämnets dissipation i miljön.
Vidare har resorcinol en mycket hög rörlighet i mark med ett lågt K_{OC} (10,4 ml/g) och lågt log K_{OW} (0,8) med låg adsorption till organiskt material.

I vatten/sedimentsystem förväntas resorcinol ha affinitet främst till vattenfasen och inte fördela sig till partiklar och sediment baserat på dess mycket låga K_{OC}- och log K_{OW}-värden. Främsta nedbrytningsvägen för resorcinol i vatten torde vara biodegradering och i laboratorieförsök har en degradering av resorcinol i vatten observerats med 66,7% degraderat efter 14 dagar. I vatten förväntas också en fotooxidation/nedbrytning ske via fotokemiskt producerade hydroxyl- och peroxid-radikaler med halveringstider på ca 100 h och 19 h respektive. [hela avsnittet; HSDB-Resorcinol, 2009]
Resorcinol är inte att betrakta som persistent (kriterium P: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

Inga experimentella värden beträffande bioackumulering har rapporterats för resorcinol men ett värde på BCF på 2 l/kg har beräknats utifrån dess log Kow varför ämnet ej förväntas att bioackumulera i akvatiska organismer (kriterium B: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012).

Resorcinol kan ej betrakta som toxiskt enligt EU:s kriterier då de kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är höga för alger och fisk och med det något lägre NOEC-värdet för kräftdjur (*Daphnia magna*) på 0,172 mg/l, ej understigande tröskelvärdet för toxicitet (kriterium T: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på den akuta toxicitet hos *Daphnia magna*, med EC50-värdet på 0,172 mg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), riskklassas resorcinol som R50; mycket giftigt för vattenlevande organismer

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Resorcinol sprids till miljön vid dess produktion och vid processer där den ingår. Ämnet sprids också direkt till miljön vid dess användning och som avfall från yrkes- och konsumentprodukter innehållande resorcinol, främst hårfärgningsprodukter och farmaceutika. I regioner där kolomvandling och utvinnande av olja sker från oljeskiffer kan lokala halter av resorcinol vara höga i avloppsvatten från dessa processer.
Resorcinol binds mycket svagt i mark och är mycket rörligt sprids framförallt i vattenmiljön och ingen volatilisering till luft sker.
Ingen produktion sker i Europa av resorcinol och de högsta koncentrationerna av ämnet beräknas vid lokala punktkällor där hårfärger eller gummiprodukter tillverkas följt av utsläpp från användning av konsumentprodukter. Läckaget från färdiga gummiprodukter har visats vara litet.

Sammanfattning

Resorcinol återfanns i endast 14 av 107 prov från Naturvårdsverkets screening-verksamhet 2000-2013. **Ingen detektion av ämnet kunde ske varken i biota, luft eller i sediment** vare sig från bakgrundsmiljö eller i påverkad miljö.

I avloppsverksslam återfanns resorcinol i hög frekvens (42 %) med till synes höga halter. Resorcinol har en hög akvatisk toxicitet men då effektvärden för ämnet i slam saknas är risken svår att förutsäga.
Vattenprover uppvisade också resorcinol i ett fåtal prov från utgående avloppsvatten prov, dock med låga halter med icke oroande riskfaktorer, RF, beräknat från PNEC/PEC på 0,004-0,05.

Slutsatser

- Resorcinol återfinns endast undantagsvis i miljön och då i avloppsslam och utgående avloppsvatten indikativt för ämnets diffusa spridningsväg i hydrosfären.
- De relativt höga halterna av resorcinol i avloppsslam visar på en effektiv avloppsrening av ämnet som har visats att biodegradera snabbt och effektivt i slam.
- De låga halterna av resorcinol som påvisats i utgående avloppsvatten från reningsverk i ett fåtal prov visade icke oroande halter långt under effektvärden för akvatiska organismer.
- Fortsatt allmän screening av resorcinol rekommenderas inte.

Referenser

CoRAP-Resorcinol, 2013. Justification for the selection of a candidate CoRAP substance. Substance Name (Public Name): Resorcinol. EC Number: 203-585-2, CAS Number: 108-46-3. Submitted by: Finnish Safety and Chemicals Agency, Tukes, Finland Published: 20/03/2013. URL: (sidan läst 2014-02-24)

http://echa.europa.eu/documents/10162/9801478/corap_justification_203-585-2_fi_en.pdf
EC 1223/2009, annex III/22. Regulation (EC) no 1223/2009 of the European parliament and of the council, of 30 November 2009, on cosmetic products. URL: (sidan läst 2014-02-24) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:en:PDF
ECHA-REACH, registered data dossier on Resorcinol. URL: (sidan besökt 2014-02-24) http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9d9bee3d-614e-3c43-e044-00144f67d249/DISS-9d9bee3d-614e-3c43-e044-00144f67d249_DISS-9d9bee3d-614e-3c43-e044-00144f67d249.html
Hahn S, Kielhorn J, Koppenhöfer J, Wibbertmann A & Mangelsdorf I, 2006. Concise International Chemical Assessment Document 71, Resorcinol, first draft. Fraunhofer Institute of Toxicology and Experimental Medicine, Hanover, Germany. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals.
HSDB-Resorcinol, 2009. Hazardous Substances Data Bank, Resorcinol, sidan uppdaterad 2009-04-16) URL: (sidan besökt 2014-02-20) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~L3IFmz:1
Johnson I & Harvey P, 2002. European Commission, study on the scientific evaluation of 12 substances in the context of endocrine disrupter priority list of actions wrc-nsf. WRc-NSF Ref: UC 6052, November 2002. URL: (sidan besökt 2014-02-21) http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/wrc_report.pdf

7.18 Silver

Fysikaliska egenskaper

Ag

CAS#:	7440-22-4
MW:	107,9
Namn:	Silver
Smältpunkt:	962 °C
Kokpunkt:	2187 °C
Vattenlöslighet:	<0.1 mg/l; olösligt
Ångtryck:	0,01 Pa (840 °C)
Log K_{OW}:	
K_{OC}:	
Henrys lags K_H:	
pKa:	-

Ämnesbeskrivning
Metalliskt grundämne, ädelmetall, stabilt.
Det ämne som har högst ledningsförmåga för ström och värme. Dess metalliska yta reflekterar infallande ljus till nära 100 %.
Den vanligaste formen av silver i miljön är som elementärt silver eller som en monovalent katjon. Silver förekommer i mer reaktiva föreningar som; silvernitrat, silverklorid, silvertiosulfat, silversulfid, silversulfat och silveroxid. Silverjoner är mycket toxiska.

Bakgrund/användning

Silver är en ädelmetall med sällsynt förekomst i jordskorpan. Rent silver och höghaltiga mineraler hittas mycket sparsamt och det mesta silvret utvinns ur bly-, zink- och kopparmalmer. Olja och kol innehåller silver naturligt.

Sverige är efter Polen EU:s andra silverproducent i storlek. år 2011 producerade Sverige 302 ton silver (SGU, 2006 & 2012), 1,3 % av världsproduktionen på 23 689 ton (the Silver Institute, 2011). Mexiko, Peru och Kina är de tre världsledande producenterna. Utöver gruvproduktionen producerades år 2011 ca 8000 ton silver från ”återvinning” av smycken, fotokemikalier, elektronik, m.m. (the Silver Institute, 2011).

Traditionellt används silver som ädelmetall i smycken, prydnader, bestick och mynt och silverfärgning av keramik och glas/spegelglas har förekommit sedan lång tid. Fotoindustrin och röntgenframkallning har länge varit en stor konsumtionskälla men är idag klart reducerad genom den genomgripande digitaliseringen av fotoverksamheten.

Tandfyllningar av amalgam innehåller silver men idag är amalgam nästan helt ersatt av plastkomposit. Silver finns också som färgämne i livsmedel, t.ex. i chokladöverdrag på praliner. Den största användningen av silver, ca 50 %, är industriell, som silverbelagda kullager och elektronik (t.ex. kretskort, strömbrytare och tv-skärmar). Silveroxid-batterier börjar ersätta litium-jon-batterier och som katalysator används silver vid tillverkning av plast, polyester och antifrys-vätska. Silver är också viktigt i legeringar vid svetsning och lödning för att ersätta bl.a. bly, och för dess antiseptiska egenskaper i vattenrör och kranar.

Antibakteriella egenskaper hos silverjoner har utnyttjats långt tillbaka, t.ex. i silverkannor för att bevara drycker. Idag används silverjoner antiseptiskt bl.a. inom

sjukvården, t.ex. silvernitrat (lapis) i ögonen på nyfödda, vård av brännsår och beläggning av katetrar.
Silverresistenta bakterier har identifierats och en oro finns att även antibiotikaresistens skulle kunna medieras.
Kolloidalt silver, med partiklar mindre än 1000 nm, säljs nu som ”kosttillskott”. Lösta silversalter och kolloidalt silver har, innan penicillin och antibiotika upptanns, tidigt använts för behandling av gonorré, malaria och syfilis, epilepsi, förkylningar, m.m. Silverjoner används även för att rena dricks- och poolvatten, i solcells-paneler och i termoisolerat fönsterglas.

På senare tid har konsumentprodukter utvecklats med antibakteriella och antiodör egenskaper. I dessa produkter förekommer silver ofta i s.k. nano-form, i silverpartiklar mindre än 100 nm. Antibakteriella kläder med invävda nano-trådar eller nano-partiklar av silverkomplex samt produkter med antibakteriella ytor belagda med ”nano”-silver kopplat till zeolit, t.ex. kylskåp (Kemikalieinspektionen, 2009). Nano-silver används även i AC-anläggningar, filter för luftrening och i dammsugarpåsar/filter (Adolfsson-Erici & Allmyr, 2007). Silver-Wash-tvättmaskiner med silverjons-desinficering av bakteriebeläggningar har marknadsförts men stoppats i Sverige (Kemikalieinspektionen, 2011).

Regler/förbud.

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Rent silver, Ag.
Under review (SE); PT#: **2/4/5/9/11** (januari 2013)
2 **D**esinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
4 **D**esinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
5 **D**esinfektionsmedel för dricksvatten
9 **K**onserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
11 **S**kyddsmedel för kylvattens- och processystem

Silverföreningar:
Silvernitrat (CAS#: 7761-88-8)
Under review (SE); PT#: **1** (januari 2013)
Silverklorid (CAS#: 7783-90-6)
Under review (SE); PT#: **1/2/5/6/7/9/10/11**
Silverklorid adsorberad till titandioxid
Under review (SE); PT#: **1/2/6/7/9/10/11** (januari 2013)
Silvernatriumvätezirkoniumfosfat
Förbud inom EU PT#: **3/10** år 2008/2010
Under review (SE); PT#: **1/2/4/7/9** (januari 2013)
Silver fosfatglas (CAS#: 398477-47-9)
Förbud inom EU PT#: **1/6** år 2008
Under review (SE); PT#: **2/7/9** (januari 2013)
Silverzeolit A (CAS#: 130328-18-6)
Förbud inom EU: PT#: **(6/13)/7** år 2008/2010
Under review (SE): PT#: **2/4/5/7/9** (januari 2013)
Silverzinkzeolit (CAS#: 130328-20-0)
Förbud inom EU PT#: **1/6** år 2008
Under review (SE); PT#: **2/7/9** (januari 2013).

Silver, och alla kemiska föreningar som frigör silver eller silverjoner, betraktas som en biocidprodukt som kräver godkännande om den är avsedd som antibakteriell. I dagsläget kan varor med innehåll av biocider som är kemiska produkter och tillhör produktgruppen desinfektionsmedel säljas i Sverige utan godkännande.

En ny biocidförordning gäller från september 2013 med skärpta bestämmelser. Man får inte längre sälja biocidbehandlade varor i EU om inte de verksamma ämnena är godkända och en biocidmärkning krävs.

Resultat/diskussion;

Halter av silver i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Silver detekterades i 347 av 458 prover (76 %), i alla matriser (tabell 7:18 a).

Biota-prover från abborre (23) uppvisar 4 prov närvaro av silver (17 %) vid 0,1-1 ng/g vv, alla från påverkad miljö i Stockholms skärgård. Övriga abborrprov utan halt var från både påverkad miljö (14) och bakgrundsmiljö (5). Ett prov av vattenmossa från bakgrundsmiljö var också utan halt.

Sediment uppvisar hög närvaro av silver, i 82 av 101 prover (81 %) vid 42-44 000 µg/kg TS. Av dessa prover kom 13 från bakgrundssjöar, alla med närvaro av silver, t.ex. Abiskojaure (120 µg/kg TS) långt upp i norra Sverige. Endast 2 prover med urban bakgrund saknade detekterbar halt av silver. Detta kan tyda på en delvis naturlig anrikning av ämnet från erosion. Proverna med högst halter kom från vatten kring centrala Stockholm samt från skärgården 620-44 000 (median 910) µg/kg TS med endast något lägre halter vid 120-22 000 (median 630) µg/kg TS i bakgrundssjöar. Noterbart är att prover fram till år 2007 innehöll silver vid 98 % medan 19 prover från år 2010-2012, från sjö och hav i Gävleborg och från Vättern, endast innehöll silver i 2 prover (11 %). Dessa 2 prover kom från urbant påverkat kustnära vatten medan insjöprover ej uppvisade silver alls.

Slam-prover från avloppsreningsverk spridda runtom Sverige uppvisar alla (84) halter av silver, vid 120-46 000 (median 10 000) µg/kg TS.

I **vatten** detekterades diuron i 177 av 249 prover (71 %) vid 1- 1 900 ng/l.
alla från påverkad miljö utom ett som förvånansvärt kom från Abiskojaure, en bakgrundssjö i fjällmiljö.

<u>Precisering av vattenproverna</u>

Råvatten vid vattenverk innehöll silver i 1 av 3 (33 %) vid 11 ng/l emedan inget silver sågs i *dricksvatten* (2) men i *grundvatten från bakgrundsmiljö* detekterades ämnet i 3 av 3 prover (100 %) vid 5-7 ng/l. I *inkommande vatten till avloppsreningsverk* påvisades silver i alla prover (47) vid 9-280 (median 40) ng/l med högst halt från Eskilstuna ARV. *Utgående vatten från avloppsreningsverk* innehöll silver i 91 av 104 prover (88 %) vid 2-1 400 (median 14) ng/l med högst halt från Kiruna ARV indikativt för påverkan av gruvbrytning i regionen. *Lakvatten från deponier* innehöll alla (7) silver vid 13-830 ng/l och i *dagvatten* återfanns ämnet i 7 av 7 prover (100 %), vid 18-1 900 ng/l frånhårt belastad trafikmiljö i Stockholms innerstad. I *ytvatten från bakgrundsmiljöer* påvisades silver i 5 av 18 prover (28 %) vid 1-16 (median 9) ng/l medan *ytvatten från påverkad miljö* uppvisade silverhalter i 16 av 47 prover (34 %) vid 4-25 (median 16) ng/l.

Tabell 7:18 a Detektion av Silver i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (Utfall: 2000-2013)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**458**	**347**	**76 %**		
Biota:	24	4	17 %		
(*Abborre/vatten mossa*)	*23/1*	*4/0*	*17 % / 0 %*	0,3-1	ng/g vv
Sediment	101	82	81 %	42-44 000	µg/kg TS
Slam	84	84	100 %	120-46 000	mg/kg TS
Vatten	249	177	71 %	1-1900	ng/l

Ekotoxikologiska effektnivåer för silver/silverföreningar.

Silver har ingen känd biologisk funktion i levande organismer. Fria silverjoner är den mest toxiska formen av silver och hör till de mest giftiga tungmetallerna tillsammans med Cd, Cr (VI), Cu och Hg. Affiniteten av silver till sulfider, reduktionen till elementärt silver eller bildning av mindre lösliga organiska och oorganiska komplex reglerar silvers löslighet i naturliga vatten. Huvuddelen av det silver som sprids till miljön uppträder därför i fasta matriser såsom slam och sediment. I väl syresatt sötvatten är silver i form av Ag^+ och AgCl vanligast medan syresatt havsvatten domineras av polyklorerat AgCl. Under syrefria förhållanden i närvaro av HS^- är AgHS vanligaste silverformen i vattenmiljö. Fria silverjoner med den mest toxiska effekten på akvatiska organismer, har en stor affinitet till partiklar och kolloider i vattnet varför halten av Ag^+ löst i vatten kan variera väldigt beroende av mängd suspenderat material och salter. I jord och sediment är silver framförallt bundet i form av silversulfid, Ag_2S, till partiklar och organiskt material (Naturvårdsverket, 1996).

Vid riskbedömning är formen av förekommande silver avgörande då mängden frigjorda silverjoner varierar stort. Bundet i salter frigörs silverjoner i ordningen; lättast från nitrat > silverklorid >tiosulfat >sulfat >sulfid vilken binder silvret hårdast.

Metalliskt silver är stabilt men i mindre partiklar som i nano-silver (<100 nm) eller i kolloidalt silver (blandning av nano-silver/ silverpartiklar <1000 nm) med mycket stor relativ yta kan en stor mängd silver/silverjoner frigöras.

Silverjoner är mycket giftiga för vattenlevande organismer som bakterier, alger, kräftdjur och andra ryggradslösa djur (tabell 7:18 b) och kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön. Fisk och små kräftdjur är särskilt känsliga, tillväxten och fortplantningen försämras vid mycket låga silverjon-koncentrationer. De lägsta NOEC-värdena från toxicitets-tester på akvatiska organismer ligger mellan 1 -10 µg/l (tabell 7:18 b).

Den akuta toxiciteten för silver, Ag^+, hos akvatiska organismer är hög för alger, kräftdjur och fisk med LC/EC50 mellan 0,5-1,5 µg/l (tabell 7:18 b).

Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, varierar mellan 0,5–5 µg/l (tabell 7:18 b) observerade på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC är observerad hos fisk *Pimephales promelas* på 0,5 µg/l. Med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten respektive 100 för marina vatten föreslås

ett gränsvärde (GV) för silverjonen med $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 0,05 µg/l (50 ng/l) respektive $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ på 0,005 µg/l (5 ng/l).

Då experimentella resultat saknas från sediment har ett indikativt gränsvärde på sediment beräknats utifrån gränsvärdet för sötvatten (Naturvårdsverket, 2010) på 96 µg/kg TS för sediment.

Tabell 7:18 c Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Silver** (i form av silvernitrat)

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt Ag^+	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	1,5	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,5	µg/l
LC50-96-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	1	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-96h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	2,5-5	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,5	µg/l
NOEC-21d-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	0,5	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			50	ng/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			5	ng/l
$PNEC_{SEDIMENT}$			96	µg/kg TS

Data från: EPA ECOTOX Database - Silver nitrate

Hälsorisker

Generellt orsakar inte silver några negativa hälsoeffekter vid intag i små doser. Vid kronisk exponering för silverprodukter i höga doser upplagras dock silver i kroppen och orsakar en irreversibel blågrå missfärgning av hud, ögon, inre organ och nervceller, s.k. argyria (Silver, 2003; Silver et al., 2006). Detta innebär främst en utseendeförändring och verkar för övrigt inte vara skadligt ATSDR, 1990; IRIS 1991; Drake and Hazelwood, 2005). Denna sällsynta åkomma kan ses hos t.ex. silverarbetare vid stort intag av metalliskt silver eller silverföreningar genom inandning eller hudkontakt.
Innan penicillin och antibiotika upptäckts uppstod argyria även vid långvarig medicinering med lösta silverföreningar, oralt eller med näsdroppar, mot t.ex. syfilis, malaria och gonorré, förkylningar m.m.

Dricksvatten i USA har mätts upp till 80 µg/l och i mellan 1/10 till 1/3 av dricksvattenkällor högre än 30 µg/l (ATSDR, 1990).
I Kanada uppmättes genomsnittligt silverinnehåll i livsmedel till 10-100 µg silver per kg och medianintaget per dag från livsmedel inklusive dricksvatten till ca 7 µg (Gibson and Scythes, 1984; WHO 2003)

Silver i blod uppmättes i USA till 0,011 µg/ml hos arbetare exponerade för metalliskt olösligt silver mot <0,005 µg/ml hos oexponerade och vid hög exponering för lösliga silverföreningar detekterades plasmahalter av silver upp till 74

µg/ml (Drake and Hazelwood, 2005). Silver kunde även mätas i hår, urin och faeces.
Silver kan upptas av människa via inandning, oralt, slemhinnor eller via huden. Upptaget silver transporteras av blodet bundet till globuliner, i vävnad finns det cytosoliskt bundet till metallotionein. Silver lagras främst i lever och hud och till mindre del i andra organ. Den biologiska halveringstiden är upp till 50 dagar och retention mellan 0-10% har iakttagits (WHO, 2003). Huvuddelen av exkretionen av silver sker via leverns galla till faeces. Upplagringen i kroppen sker främst från lösta silversalter och inte från metalliskt silver. Upptagna silverföreningar bildar primärt föreningar med proteiner och DNA/RNA, foto-reduceras till metalliskt silver och oxideras slutligen till silversulfid i vävnader (Drake and Hazelwood, 2005).
Överdoserat intag av silversalter kan akut leda till blodtrycksfall, magbesvär och andningsbesvär medan långvarigt intag i små doser kan orsaka fettinlagring i lever och njure och blodcellsfärändring. Löst silver kan också upplagras i små mängder i hjärna och muskler. Ingen klar toxisk effekt har tidigare identifierats på immunsystem, nervsystem, reproduktion eller hjärt-kärlsystemet och heller ingen karcinogenicitet (Drake and Hazelwood, 2005). Eventuellt beror detta på att långtgående epidemiologiska studier saknas.
Nyliga upptäckter med cellstudier *in vitro* har dock visat att Ag^+ kan utlösa neurotoxiska utvecklingsskador vid koncentrationer kring 10 µM = 10 gånger lägre än för kända neurotoxiska ämnen (Powers et al., 2010) och vid koncentrationer <10 ggr förhöjda mot idag kända halter i foster. Man drar slutsatsen att sannolikheten är stor även *in vivo* att exponering med Ag^+ och nanosilver-partiklar skulle kunna leda till neuro-toxicitet under utvecklingsstadier. Detta innebär att hög exponering med silver tidigt under graviditet skulle kunna leda till embryonala skador vid nervsystemets utveckling.

Vid studier av nano-partiklars ev. effekt på spermatogoniala mus-stamceller såg man högst toxicitet för nano-partiklar av silver med en toxisk effekt påbörjad mellan 5 och 10 µg/ml, med ett EC50 uträknat till 8,75 µg/ml (Braydich-Stolle et al., 2005). Man såg skador på mitokondrier och cellmembraner, nekroser och inducerad apoptos (programmerad celldöd).
Nano-silver passerar troligen blod-testis barriären och deponeras i testis (Panyala et al., 2008, El-Ansary et al., 2009; McAuliffe et al., 2007).
Detta är oroande då det indikerar en möjlig påverkan av nano-silver på manlig fertilitet och i förlängningen kanske även äggceller kan skadas (El-Ansary et al., 2009).

Antibiotikaresistens/Anti-infektionsprodukter/Kosttillskott

Användningen av silver som antibakteriellt medel har gett anledning till oro då förvärvad resistens mot silverjoner har påvisats hos flera bakteriearter (Silver et al., 2006; Livsmedelsverket, 2007). Resistensmekanismen kan uppstå av en aktiv transport av silverjoner ut ur bakteriecellen genom en efflux-pump som även skulle kunna transportera ut antibiotika. Genom selektionstryck kan även en förvärvad

ökad tålighet ske av bakteriers cellväggar vilket leder till ökad tolerans (Livsmedelsverket, 2007).

Kolloidalt silver har saluförts i Sverige som produkt med infektionsförebyggande/-dämpande verkan. Läkemedelsverket underkände detta varför tabletterna nu säljs som kosttillskott under Livsmedelverkets regler (Livsmedelsverket, 2007). För närvarande saknas ett gränsvärde inom EU för silver i kosttillskott och det finns heller ingen silverförening upptagen i direktivet om kosttillskott. Försäljning av silver i kosttillskott är tills vidare tillåtet i Sverige, i avvaktan på en riskvärdering av det europeiska livsmedelsverket - EFSA. Food and Drug Administration, FDA, förbjöd 1999 i USA silver i ej receptbelagd medicin och ser inga belägg för att kolloidalt silver skulle kunna förebygga/bota infektioner (Drake and Hazelwood, 2005). Förbudet gäller liksom i Sverige inte kosttillskott.

Peroralt intag av silver kan medföra biverkningar. För människor är den uppskattade akuta letala dosen minst 10 g silvernitrat. Nolleffektdosen NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) för totalt peroralt intag under hela livstiden uppskattats till 10 g silver (IRIS, 1991). Det motsvarar ca 390 µg per person och dag (SLV, 2007).

Det amerikanska naturvårdsverket, EPA, har föreslagit en referensdos på 5 µg/kg kroppsvikt och dag vid peroral exponering (IRIS, 1991).

WHO har inte föreslagit något hälsobaserat gränsvärde, men anger ett riktvärde för dricksvatten till 100 µg/l och ett kritiskt gränsvärde på grundvatten till 50 µg/l (WHO, 2003). USEPA rekommenderar en gräns i dricksvatten på 10 µg/l för att undvika missfärgning av hyn (IRIS, 1991).

Arbetsluft har rekommenderats att inte överstiga 100 µg/m3 av metalliskt silver och 10 µg/m3 av lösliga silverföreningar (ACGIH, 1991). Detta riktvärde tillämpas i Sverige och andra delar av EU (NIOSH, 2009; Drake and Hazelwood, 2005).

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Silvermineraler eroderas av väder och vind sakta men kontinuerligt och ger därmed ett naturligt silvertillskott till miljön vilket kan iakttas i låga bakgrundsvärden i mark och vatten. Förbränning av olja och kol, som innehåller silver naturligt, förorsakar en luftburen spridning och likaså luftutsläpp från krematorier från amalgam. Luftburna silverpartiklar faller ned och binds antingen i markpartiklar eller transporteras vattenbundet till vattendrag, sjöar och hav.

Direkta avloppsutsläpp till vatten och hav har länge ansetts som den största källan till silverutsläpp från människan, främst genom utsläpp från fotografisk verksamhet och sjukhusens röntgenanalyser samt tandläkaranläggningar. Silver från fotografiska processer/tandläkare är förelagda att renas samt uppsamlas. Fotosilver har nu reducerats kraftigt i och med den drastiska digitaliseringen av fotografisk och röntgenverksamhet och silver i amalgam är nu försumbart då plastkompositer ersatt majoriteten av tandfyllningar.

Nya tillskott har tillkommit sista åren då nya konsumentprodukter innehållande nano-silver eller trådar med påstått antibakteriella och non-odör egenskaper lanserats i kläder och t.ex. kylskåpsväggar. Tvättvatten från silver-kläder hamnar i

avloppsvattnet. Man har försökt att introducera ”silver-wash”-tvättmaskiner där tillsatta silverjoner ska avlägsna bakteriebeläggning av maskinen, dessa har dock stoppats i Sverige.

Orenat avloppsvatten tillför silver till miljön, renat utgående avloppsvatten är kraftigt reducerat men tillför visst silver till recipienter.
Det mesta av silvret renas i avloppsverken och anrikas i avloppsslam.

Gruvbrytning och silverproduktion bidrar också till det antropogena silvertillskottet till miljön. Skrotade produkter, som elektronik, TV-skärmar, batterier, bilkomponenter och visst byggavfall, innehåller mycket silver som kan läcka ut från soptippar och deponier.

Dagvatten från urbana miljöer, särskilt avgastäta trafikleder och från industriområden, tillför ytterligare silver.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - B T -

Silver är ett grundämne och som sådant inte hänförbart till den traditionella PBT-klassificeringen.
Silver binder hårt till partiklar och har en hög anrikning i sediment och jord. Silver bundet till partiklar har en hög biotillgänglighet, och har t.ex. visat sig påverka kvävefixering negativt (Mårtensson & Torstensson, 1997). Johansson et al. (1998) visade i laboratorieförsök att silver, i halter som kan förekomma i slambehandlade jordar, allvarligt kan påverka mikroorganismaktiviteten. Eftersom silver är ett bakteriedödande ämne kan det påverka och störa naturliga bakterier och mikroorganismer i mark och vatten om halten silver är hög. Detta är en viktig aspekt att beakta när avloppsslam ska spridas på åkermark (Svenskt Vatten AB, 2009). Enligt Johansson et al. (1998) och Ratte (1999) föreligger dock silver i slam förmodligen i mer svårlösliga former och binds på ett sådant sätt i marken att dess giftighet mildras betydligt under fältförhållanden.

Växter tar upp och ackumulerar silver, vilket medför att det via födan förs vidare till människor och djur. Däremot har man ännu inte kunnat påvisa några synliga effekter på växterna i samband med silverupptaget (Naturvårdsverket, 1996). Enligt Witter (2009) är dock silverupptaget i växter relativt lågt.

Det finns relativt höga halter av silver i kommunalt avloppsslam. Silver finns också i långväga luftburna föroreningar, vilket märks i förhöjda halter i skogsmark och sjösediment i södra Sverige (Lithner och Holm, 2003).
Naturvårdsverket ändrade år 2010 det föreslagna rekommenderade gränsvärdet för silver i slam för användning inom jordbruk från 15 mg/kg TS till 8,0 mg/kg TS (Naturvårdsverket, 2010). I en ny rapport år 2013 föreslår Naturvårdsverket i en plan för återföring av fosfor ur avlopp (Naturvårdsverket, 2013) ”att senast år 2018 minst 40 procent av fosforn i avlopp tas tillvara och återföras som växtnäring till åkermark utan att detta medför en exponering för föroreningar som riskerar att vara skadlig för människor eller miljö”. I samma rapport föreslår också Naturvårdsverket nya riktvärden för gränsvärdet för silver i slam för användning inom jordbruk till 5 mg/kg TS år 2015, 4 mg/kg TS år 2023 samt 3 mg/kg TS år 2030.
Vidare är intentionen att halter av icke-essentiella metaller i jordbruksmarken inte bör öka, utan att balans mellan bort- och tillförsel ska råda. Som ett första delmål

bör halterna i åkermark inte fördubblas i högre takt än per 500 år senast år 2025 (Naturvårdsverket, 2010). Den maximala ackumuleringstakten för ett prioriterat spårelement får fr.o.m. år 2011 vara max 1,0 % (Ag 2,0 %, Sb 2,0 %) och från år 2025 vara maximalt 0,20 % (Naturvårdsverket, 2010).
Silver är det 3:e mest ackumulerande spårämnet i mark, efter guld och vismut och med kadmium som fyra, under åren 2010/2011 har silver ackumulerats med 0,6 % och verkar fortsatt anrikas på den nivån (REVAQ, 2011 & 2013).

Silver ackumuleras i växter, både terrestra och akvatiska, samt i limniska och marina mollusker. Biokoncentrationsfaktorn, BCF, för silver i t.ex. mygglarver är så hög som 400 000, i vattengråsugga 200 000 och i vandrarmussla 50 000 (Borg, 2007; Naturvårdsverket, 2008) varför silver kan definieras som klart bioackumulerande enligt EU:s normer (kriterium **B**: BCF>2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012).

Silver är i vattenmiljön i form av olika salter som löser sig lätt i och dissocierar till Ag^+ vilken klart motsvarar (**T**) kriteriet och bör betraktas som toxisk. Det kroniska NOEC (för ingen påvisad kronisk effekt) för silverjonen är mycket lågt för fisk (Pimephales promelas (0,5 µg/l) vilket är under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).
Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), med lägsta EC50-värdet uppmätt för *Daphnia magna* på 0,5 µg/l samt att silver inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, föreslås silver att riskklassas som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Sammanfattning

Silver visar på en stor diffus spridning till slam och vatten i våra avloppsreningsverk varifrån silver sprids till den akvatiska miljön. Silver sprids också från dagvatten i urbana miljöer och lakvatten från deponier. Behandling av avloppsvatten reducerar koncentrationen av silver varvid det anrikas i avloppsslammet.
år 2001 uppmättes i avloppsslam silverhalter mellan 1,1-33 mg/kg TS. år 2009 påvisades silver till 0,12-46 mg/kg TS i avloppsslam varav 74 % av proverna överskred halten av silver det då rekommenderade riktvärdet på 8.0 mg/kg TS för användning av slam inom jordbruk (Naturvårdsverket, 2010).

I utgående avloppsvatten från avloppsreningsverk ses i denna screeningöversikt silver i ca 90 %, vid 2-1 400 ng/l. Dessa silverhalter överskrider klart det föreslagna PNEC för Ag+ i sötvatten på upp till ca 20 gånger. Utspädningen efter utsläpp i recipienter sker dock oftast snabbt med väsentligt lägre halter som följd. Det måste också beaktas vid riskbedömningen att silver ofta finns i form av mer svårdissocierade salter eller är partikulärt bundet varvid risken avtar.
Recipienter som mottar avloppsvatten och dagvatten innehåller silver i ytvatten och sediment, men utan en klar korrelation mellan halten i ytvatten och halten i utgående avloppsvatten, inte heller mellan halten av silver i ytvatten och sediment. I sediment har i denna screeningsammanställning silver påvisats nära 100 % vid höga halter mellan 42-44 000 µg/kg TS fram till år 2007. Dessa halter överstiger

nästan alla Naturvårdsverkets föreslagna gränsvärde på 48 µg/kg TS. I sediment är dock silvret mer svårtillgängligt med affinitet till partiklar och organiskt material samt bundet hårt till sulfid. Intressant att se är dock att år 2010-2012 visar prov från limniskt sediment i Gävleborg och i Vättern ingen silverhalt. I ytvatten påvisas silver i ca 1/3 av alla prover både i bakgrundsmiljö och i påverkad miljö. Halterna av silver i ytvatten är relativt låga, mellan 1-25 ng/l men ett fåtal av proverna är i närheten av det föreslagna gränsvärdet på 50 ng/l för akvatisk toxicitet vilket bör ge upphov till varsamhet också då en mycket hög bioackumulering har uppvisats, t.ex. på upp till 400 000 i mygglarver.
I en undersökning av SLU för Naturvårdsverket (Eriksson, 2001) undersöktes jordprover vilka utvisade genomsnittliga silverhalter på 0,088-0,11 mg/kg TS. Matjord beräknas genomsnittligt innehålla 0,36 kg silver/ha. Årsmedelvärdet av silver i nederbörd uppmättes till mellan 1-210 (median 3) ng/l från miljömässigt belastad miljö på västkusten (Eriksson, 2001).
Fiskmuskel från studerade abborrpopulationer i denna screeningöversikt innehöll mätbara halter av silver bara i ett fåtal fall (max halt 1,0 µg/kg vv) vilket inte ingen oro för födointag av fisk. Om silvret ackumuleras uppåt i näringskedjan lagras den troligen i andra organ som lever och njure.

Däremot kan inte en kronisk påverkan på ekosystemet på lång sikt uteslutas då det har påvisats effekter på fortplantning av akvatiska organismer även vid mycket låga silverhalter. Indikationer finns från San Franciskobuktens sandbankar om arter som försvann på 1980-talet när silverhalterna var mycket höga för att senare reetableras när utsläppen reglerats (Diener, 2011; Diener & Palme, 2012).

En oroande faktor är silvers ackumulering i mark vid slamåterföring till mark. Det har tidigare beräknats en fördubbling av silverhalten på 40 år i mark (Eriksson, 2001) i stället för målet på 500 år (Naturvårdsverket, 2010; Sternbeck et al., 2013; Sternbeck & Österås, 2013). Silver har påvisat inhiberande effekt på slambakterier och på nitrifikation och respiration i mark.
En tidigare snabb minskning av silver i avloppsslam efter digitaliseringen av fotoindustrin har nu till synes stagnerat. Det kan möjligen delvis bero på resterande silver som sedimenterat i avloppssystemen (Sjögren, 2011). Framförallt har det dock tillkommit en växande marknad av nya hygieniska konsumentprodukter med antibakteriella föreningar med nano-silver som förr eller senare släpps ut i vår miljö, främst vi avloppen (Adolfsson-Erici & Allmyr, 2007). Toxicitetsdata påvisar letal verkan av ”nanosilver” på zebrafisk med LC50 på 84 µg/l (Bilberg et al., 2012). Dessa produkter verkar inte ha en funktion att fylla då de enligt konsumentundersökningar luktar lika mycket som traditionella textilier samt snabbt släpper sitt silverinnehåll vid tvätt och dessutom inte tvättas mindre ofta (Kemikalieinspektionen, 2011; Damm, 2011). Silverinnehållande kolloidala ”kosttillskott” uppfyller inte något fysiologiskt behov men kan utgöra en potentiell hälso- och miljörisk. Internationella Silverinstitutets Nanoteknologiska Arbetsgrupp började enligt egen uppgift under år 2009 en bred satsning att försöka främja vetenskapens och allmänhetens kunskap om ”nanosilver”-produkters goda egenskaper (SNWG 2009 & 2011). Det verkar alltså vara ett onödigt produktspektrum av nanosilver som

skapas nu främst för producentens behov snarare än konsumentens på bekostnad av miljön.

Slutsatser

- Silver förekommer i stor utsträckning väl spridd i alla matriser, delvis då silver har en naturlig erosionsspridning.
- I avloppsreningsverk påvisades dock ämnet i allt slam och inkommande vatten samt i nästan allt utgående vatten. Detta visar på silvers omfattande diffusa spridning från dess tidigare stora bruk i fotokemikalier, som desinfektionsmedel och i olika konsumentprodukter.
- Även i sediment påvisas silver i närapå alla prover påvisande stor diffus spridning från avloppsverk och industriell verksamhet. Dock ses en klar trend de sista åren med sediment utan silverhalter i limniska sediment.
- Halterna påvisade i ytvatten är nära skadliga effektvärden och bör fortsatt uppmärksammas.
- En stor ny användning av silver är i form av nanosilver i konsumentprodukter, t.ex. s.k. anti-odörkläder. Nyliga upptäckter inom cellforskning visar på möjliga skador på mammala utvecklingsstadier av nervsystem orsakade av nano-partiklar av silver samt möjlig påverkan på manlig fertilitet.
- Silver är en sällsynt ändlig råvara som dessutom kan vara skadlig för miljö och människa, särskilt vid anrikning varför försiktighetsprincipen bör gälla och begränsa utsläpp av silver till miljön så långt som möjligt.
- Därför rekommenderas att silverhalter i avloppsslam fortgående bör minskas för att kunna återbörda slammet till åkermark som växtnäring.
- Registreringen av nya biocidprodukter innehållande nanosilver bör i möjligaste mån begränsas.

Referenser

ACGIH, 1991. Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 6th edition. Cincinnati, OH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

Adolfsson-Erici M & Allmyr M, 2007. Antibakteriellt behandlade konsumentprodukter – källa till exponering av människa och miljö? En rapport från Institutionen för Tillämpad Miljövetenskap, ITM, Stockholms universitet i samarbete med Miljöförvaltningen i Stockholms Stad och Stockholm Vatten

ATSDR, 1990. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1990. Public Health Statement Silver, CAS#: 7440-22-4. URL: http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp146-c1-b.pdf

Bilberg K, Bruun Hovgaard M, Besenbacher F & Baatrup E, 2012. Research article: in vivo toxicity of silver nanoparticles and silver ions in zebrafish (*Danio rerio*). Journal of Toxicology (2012), Article ID 293784, 9 pages, doi:10.1155/2012/293784.

Borg H, 2007. Befängd användning av silver - Hans Borg är professor i akvatisk miljökemi. Kemivärlden Biotech/Kemisk Tidskrift, 2007-03-05. URL: http://www.chemicalnet.se/iuware.aspx?pageid=1303&ssoid=1320

Braydich-Stolle L, Hussain S, Schlager JJ & Hofmann MC, 2005. In vitro cytotoxicity of nanoparticles in mammalian germline stem cells. Toxicological Sciences 88, 412–419.

Damm J, 2011. Silver i "luktfria" kläder – en stinkande lösning. Examensarbete vid Textilhögskolan Borås.

Diener DL, 2011. Silver in the product stream: From consumer goods to sludge and water ecosystems with a focus on stakeholder positions. Master´s Thesis. Department of energy and environment, division of environmental systems analysis. Chalmers University of Technology.

Diener DL & Palme U, 2012. Silver i produktionskedjan: Från konsumentvaror till avloppsslam med aktörsperspektiv. Rapport Nr 2012-18 från Svenskt Vatten Utveckling, Svenskt Vatten AB.

Drake PL & Hazelwood KJ, 2005. Exposure-related health effects of silver and silver compounds: A review. Annals of Occupational Hygiene 49, 575-585.

El-Ansary A & Al-Daihan S, 2009. On the toxicity of therapeutically used nanoparticles: An overview. Journal of Toxicology 2009: Article ID 754810, 9 pages

Eriksson J, 2001. Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda. Rapport 5148 från Naturvårdsverket.

Gibson RS & Scythes CA, 1984. Chromium, selenium, and other trace element intakes of a selected sample of Canadian premenopausal women. Biological Trace Element Research 6: 105-116.

IRIS, 1991. Integrated Risk Information System of U.S. EPA, 1991. Silver (CASRN 7440-22-4). URL: http://www.epa.gov/iris/subst/0099.htm

Johansson M, Pell M & Stenström J, 1998. Kinetics of substrate-induced respiration (SIR) and denitrification: Applications to a soil amended with silver. Ambio 27, 40-44.

Kemikalieinspektionen, 2009. Användningen av nanomaterial i Sverige 2008 – analys och prognos, PM 1/09.

Kemikalieinspektionen, 2011. Antibakteriella ämnen läcker ut från kläder vid tvätt – analys av silver, triklosan och triklokarban i textilier före och efter tvätt. PM 4/11.

Lithner G & Holm K, 2003. Nya metaller och föroreningar i svensk miljö. Rapport 5306 från Institutet för Tillämpad Miljöforskning, ITM, Stockholms Universitet, på uppdrag av Naturvårdsverket. URL: http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5306-X.pdf

Livsmedelsverket, 2007. Angående eventuella risker med kolloidalt silver i kosttillskott, Uppdaterad: 2007-11-27. URL: http://www.slv.se/sv/grupp3/Nyheter-och-press/Bilagor-till-nyheter/Angaende-eventuella-risker-med-kolloidalt-silver-i-kosttillskott/

Mårtensson AM & Torstensson L, 1997. Monitoring sewage sludge using heterotrophic nitrogen fixing organisms. Soil Biology and Biochemistry 28: 1621-1630.

McAuliffe ME & Perry MJ, 2007. Are nanoparticles potential male reproductive toxicants? A literature review. Nanotoxicology 1: 204-210.

Naturvårdsverket, 1996. Silver: Occurrence, distribution and effects of silver in the environment. Report 4664 from the Swedish Environmental Protection Agency.

Naturvårdsverket, 2008. Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen. Rapport 5794. URL: http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5794-7.pdf

Naturvårdsverket, 2010. Redovisning av regeringsuppdrag 21. Uppdatering av "Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp". URL: http://www.naturvardsverket.se/upload/stod-i-miljoarbete/vagledning/avloppsslam/Uppdatering_av_Aktionsplan_for_aterforing_av_fosfor_ur_avlopp.pdf

Naturvårdsverket, 2013. Hållbar återföring av fosfor. Naturvårdsverkets redovisning av ett uppdrag från regeringen. Rapport 6301. URL: http://www.naturvardsverket.se/Om-Naturvardsverket/Publikationer/ISBN/6500/978-91-620-6580-5/

NIOSH, 2009. Registry of toxic effects of chemical substances (RTECS): silver. VW3500000 (last updated May 2009) Cincinnati, OH: National Institute for Occupational Safety and Health. URL: http://www.cdc.gov/niosh-rtecs/VW3567E0.html

Panyala NR, Peña-Méndez EM & Havel J, 2008. Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health? Journal of Applied Biomedicine 6: 117-129.

Powers CM, Wrench N, Ryde IT, Smith AM, Seidler FJ & Slotkin TA, 2010. Silver impairs neurodevelopment: Studies in PC12 cells. Environmental Health Perspectives 118: 73-79.

Ratte H T, 1999. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. Environmental Toxicology and Chemistry 18, 89-108.

REVAQ, 2011. Årsrapport. URL: http://www.svensktvatten.se/PageFiles/146/%c3%85RSRAPPORT%202011%20final.pdf

REVAQ, 2013. Frågor & svar om REVAQ, uppströmsarbete, fosfor och slam. URL; http://www.svensktvatten.se/Documents/Kategorier/Avlopp%20och%20milj%c3%b6/REVAQ/130121%20REVAQ%20fra%cc%8agor%20och%20svar.pdf

SGU, 2006. Geokemiska kartan, markgeokemi, metaller i morän och andra sediment från Varberg till Lidköping. Sveriges Geologiska Undersökning, Rapport K 45.

SGU, Sveriges Geologiska Undersökning, 2012. Bergverksstatistik 2011. Statistics of the Swedish mining industry 2011. Periodisk publikation nr. 2012:2 från SGU. URL: http://www.sgu.se/dokument/service_sgu_publ/perpubl_2012-2.pdf

Sjögren A, 2011. Silver i avloppsslam – bidrag från olika delområden och potentiella källor i Stockholms innerstad. Examensarbete vid Linnéuniversitetet i Kalmar, Institutionen för Miljövetenskap i samarbete med Stockholm Vatten AB, rapport 12SV276).

SNWG, 2009. EPA Has Safely Regulated Nanosilver for Decades: SNWG Contributes to Expert Scientific Panel URL: http://nanotech.lawbc.com/uploads/file/00054380.PDF

SNWG, 2011, Nanosilver. URL: http://nanotech.lawbc.com/uploads/file/00083014.PDF

The Silver Institute, 2011. URL: http://www.silverinstitute.org/site/silver-essentials/the-silver-element/

Silver S, 2003. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds. FEMS Microbiology 27: 341–53.

Silver S, Phung L T & Silver G, 2006. Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds. In: Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, Volume 33, (7), p. 627-634.

Sternbeck J, Österås AH & Allmyr M, 2013. Riskbedömning av fosforrika fraktioner vid återförseltill åker- och skogsmark samt vid anläggande av etableringsskikt. Slutrapport från WSP Environmental, på uppdrag av Naturvårdsverket samt Kemikalieinspektionen, uppdrags nr: 10170845, daterad: 2013-02-15. . URL: http://www.naturvardsverket.se/upload/miljoarbete-i-samhallet/sveriges-miljoarbete/regeringsuppdrag/fosfor/underlagsrapporter/riskbedomning-fosforrika-fraktioner-aterforsel-2013.pdf

Sternbeck J & Österås AH, 2013. Upptag i växter och effekter på markorganismer vid återföring av fosfor – litteraturstudie. Rapport från WSP Environmental på uppdrag av Naturvårdsverket.

WHO, 2003. Silver in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/14).

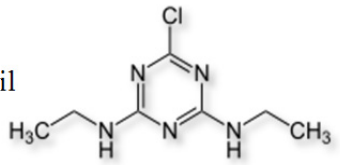
Witter E, 2009. Agricultural use of sewage sludge – Is there a need to revise the Swedish regulations pertaining to heavy metals? Swedish EPA, Naturvårdsverket. URL: http://www.naturvardsverket.se/upload/stod-i-miljoarbetet/vagledning/avloppsslam/Bil2-4_Is_there_a_need_to_revise_existing_Swedish_regulations_on_metals.pdf

7.19 Simazin

Fysikaliska egenskaper

$C_7H_{12}ClN_5$

CAS#:	122-34-9
MW:	201,66
Synonym:	6-klor-*N2*,*N4*-dietyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin 2-Klor-4,6-bis(etylamino)-sym-triazin
Eng:	Simazine
IUPAC:	6-chloro-*N2*,*N4*-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Smältpunkt:	227-229 °C
Kokpunkt:	269 °C, sönderfaller
Vattenlöslighet:	5 mg/l (20 °C)
Ångtryck:	8,1 x10^{-7} Pa (25 °C) - non-volatil
Log K_{OW}:	2,3 (20 °C, pH 7) låg
K_{OC}:	103 – 155 ml/g
Henrys lags K_H:	5,6 x 10 $^{-5}$ Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	1,62 (20 °C)



Data från: USEPA, Simazine 2010; ChemSpider; WFD EQS Simazine, 2005; IUPAC fp

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, vitt/färglöst kristallint pulver. Svårlöst i vatten, lättlöst i lösningsmedel.
Herbicid, pesticid och biocid/desinfektionsmedel.

Bakgrund/användning

Simazin är en triazin-deriverad herbicid som verkar genom att inhibera fotosyntesen (Fotosystem II). Den har varit vitt använd men är förbjuden som växtskyddsprodukt i EU från år 2004 (CD 2004/247/EC).
Simazin har även tidigare använts som desinfektionsmedel/allmän biocid och klassats som verksamt ämne inom EU: s biociddirektiv.

Förbud/regler

Simazin förbjöds i Sverige 1995 (Kemikalieinspektionen, 2008) och är även förbjudet i EU (direktiv 91/414/EEC).
Simazin införlivades i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne inom produkttyp 2 för möjlig review och inklusion. Ämnet har dock inte utvärderats vidare i granskningsprogrammet och är därmed tillbakadraget från marknaden från och med år 2006.
Ämnet är även en prioriterad substans i EU:s vattendirektiv (WFD, 2000/60/EG).

Simazin klassificeras i EU med riskfraserna:

R 40	Misstänks kunna ge cancer.
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Resultat/diskussion;

Halter av simazin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Simazin återfanns i mycket låg frekvens, i 7 av 914 prover (0,8 %), i vattenprover men inte i biota, mark, sediment eller slam (tabell 7:19 a).

Vattenproverna med påvisad simazinhalt kom från; *industriell punktkälla* år 2008 (1) vid 40 ng/l, från *urbant påverkade havsvikar* (5) i Gävleborg år 2009 vid 2,2-4,5 ng/l och 1 *bakgrundsprov* från samma område år 2009 vid 2,8 ng/l. *Grundvatten* uppvisar ingen halt.

Tabell 7:19 a **Detektion av Simazin** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2006-2011**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**914**	**7**	**0,8 %**		
Biota	17	0	0 %		
(stare/daggmask)	8/9				
Mark	6	0	0 %		
Sediment	49	0	0 %		
Slam	14	0	0 %		
Vatten	828	7	0,8 %	2,2-40	ng/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Det finns stor risk för negativa effekter på det akvatiska ekosystemet då simazin har en hög till mycket hög giftighet för flera organismer (tabell 7:19 b). Simazin utövar en direkt inhiberande verkan på fotosyntesmekanismen varför alger och växter uppvisar särskild känslighet. Högst akut skadeeffekt av substansen har observerats hos mikroalgen *Scenedesmus subspicatus* med ett EC50 på 42 µg/l emedan hinnkräfta (*Daphnia magna*) och fisk (*Pimephales promelas*) är mindre känsliga med EC/LC-50 mellan 1,1-2,5 mg/l (tabell 7:19 b).
Vid kroniska studier i akvatisk miljö varierar den icke-skadliga nolleffekten, NOEC, mellan 5-700 µg/l i alger, kräftdjur och fisk (tabell 7:19 b). Lägsta NOEC är observerad hos mikroalgen *Scenedesmus quadricauda* på 5,0 µg/l.

Simazin är ett prioriterat ämne i EU:s ramdirektiv för vatten, ”Water Front Directive” (WFD, 2000/60/EG). Grundad på statistisk analys av ett flertal NOEC-värden för olika organismer har man inom WFD beräknat ett 5 % ”cut-off”-värde på 5 µg/l vilket skulle ge säkerhet till 95 % av organismerna. Med en säkerhetsfaktor på 5 därtill har ett gränsvärde bestämts för årligt genomsnitt (EQS-AA) på 1,0 µg/l, lika för sötvatten och hav då mikroalger och vattenväxter beräknas vara lika känsliga i bägge miljöer för simazins störning av fotosyntesen. Ett gränsvärde för maximalt tillåten koncentration (MAC-EQS) är satt till 4 µg/l, baserat på lägsta akuta effektvärdet, EC50 på 42 µg/l för *Scenedesmus subspicatus* och en säkerhetsfaktor på 10.

Tabell 7:19 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Simazin**

Ändpunkt	Organ-ism	Art	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	42	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,1[+]	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	2,5[+]	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-4d-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus quadricauda*	5,0	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	36-100	µg/l
NOEC-21d	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	700*	µg/l
Gränsvärden				
WFD EQS-AA =GV_{VATTEN}, årligt genomsnitt			1	µg/l
WFD MAC-EQS=GV_{VATTEN}, maximalt tillåten koncentration			4	µg/l

Data från: WFD EQS Simazine, 2005[+]USEPA ECOTOX DB.

Hälsorisker

Simazin är påvisad att inducera bröstcancer i råtta och mus men man har inte med säkerhet kunnat koppla mekanismen till människa.
Det är också direkt påvisat att simazin har en hormonstörande påverkan på det neuroendokrina systemet med bl.a. induktion av aramatasaktivitet och ökad östrogenproduktion (USEPA, 2006; Mnif et al., 2011).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - PbT -

Ämnet är mycket persistent, halveringstiden är lång både i mark och i vatten, upp till ca 5 månader (Gunasekara, 2004) (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Vidare har simazin en hög rörlighet i jord och adsorption till organiskt material baserat på ämnets persistens samt relativt låga K_{OC} på 103 – 155 ml/g (K_{OC}:50-150= hög rörlighet; Kemikalieinspektionen-faktablad-vattentäkt). Hög rörlighet i jord medför en risk för förorening av vatten och om simazin når grundvatten förväntas ingen eller mycket ringa omvandling eller nedbrytning av ämnet. Simazin har mycket lågt ångtryck och Henrys lags konstant och har därmed låg potential att övergå till luft från mark och vatten.

Simazin uppvisar låga BCF <10 l/kg i fisk (USEPA, 2010) t.ex. 2,3 l/kg i regnbågslax, *Oncorhynchus mykiss* (Turner 2003) samt ett lågt log K_{OW} (2,3) varför ämnet ej förväntas att bioackumulera i akvatiska organismer (kriterium **B**: BCF>2000 l/kg, ECHA-REACH, 2012).

Simazin är att betrakta som toxiskt: Det kroniska NOEC (för ingen påvisad kronisk effekt) för Simazin är mycket lågt för mikroalgen *Scenedesmus quadricauda* (5,0 µg/l) vilket är under tröskelvärdet för toxicitet på (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) att och ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering riskklassas diuron som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Spridningsvägar

Simazin förväntade spridning är via tidigare användning och besprutning som lett till förorening av mark och vatten och sedan transporteras vidare i miljön.

Sammanfattning/slutsats

- Simazin är förbjudet sedan år 20 år i Sverige och **ej återfunnits i någon annan matris än vatten och där bara i ett litet fåtal prover** i mycket låga ej toxiska halter.
- Provet med högst halt kom från en punktkälla och uppvisar 1/25-del av EU:s $PNEC_{SÖTVATTEN}$ och högsta halt i hav ca 1/20-del av $PNEC_{MARINT_VATTEN}$.
- Ämnet utgör således inget problem i Sverige och vidare screening rekommenderas ej utanför reglerad miljöövervakning.

Referenser

Gunasekara AS (2004). Environmental fate of simazine. California Environmental Protection Agency, environmental monitoring branch, department of pesticide regulation. URL: http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/simazine.pdf

Kemikalieinspektionen PM 94-12-14 http://www.saxan-braan.se/report/bilaga7.htm

Kemikalieinspektionen. Skyddsområde för vattentäkt; vägledning till: hur tar man reda på vilka ämnen som riskerar att läcka till grundvatten. URL: http://www.kemi.se/Documents/Bekampningsmedel/Vaxtskyddsmedel/Skyddsomrade-for-vattentakt.pdf

Mnif W, Hassine AIH, Bouaziz A, Bartegi A, Thomas O & Roig B. Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: a Review. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2011, 8: 2265-2303. URL: (sidan besökt 2014-03-07) http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/87/86/23/PDF/Effect_of_Endocrine_Disruptor-accepted.pdf

Turner L, 2003. Simazine, analysis of risks to endangered and threatened salmon and steelhead. USEPA, Environmental Field Branch, Office of Pesticide Programme. URL: http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/simazine-final.pdf

United States Environmental Protection Agency (7508P), 2006. Prevention, Pesticides and Toxic Substances EPA 738-R-06-008, April 2006 Reregistration Eligibility Decision for Simazine April 6, 2006. Reregistration Eligibility Decision (RED) document for simazine List A, Case Number 0070.

USEPA, Simazine 2010.Technical factsheet on simazine. In; Drinking water and health pages, part of a larger publication: National primary drinking water regulations. URL: http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/historical/upload/Archived-Technical-Fact-Sheet-on-Simazine.pdf

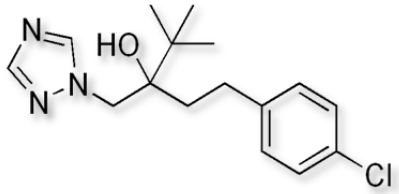
WFD-Simazine, 2005. Common implementation strategy for the water framework directive. Environmental quality standards (EQS), substance data sheet, priority substance no. 29, simazine, CAS-No. 122-34-9. Final version, Brussels, 15 January 2005.

7.20 Tebukonazol

Fysikaliska egenskaper

$C_{16}H_{22}ClN_3O$

CAS#:	107534-96-3
MW:	307,8
Eng:	Tebuconazole
IUPAC:	(RS)-1-(4-Chlorophenyl)- 4,4-dimethyl- 3-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol; Ratio (1:1)
Smältpunkt:	105 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	29 mg/l (20°C) pH 7
Ångtryck:	$1,7 \times 10^{-6}$ Pa (20 ºC)
Log K_{OW}:	3,5 (20 ºC)
K_{OC}:	470-6 000 ml/g
Henrys lags K_H:	1×10^{-5} Pa m^3 mol^{-1}
pKa:	-



Data från: EC AR Tebuconazole, 2007; HSDB-Tebuconazole, 2010

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, kristallint vitt/färglöst pulver.
Fungicid.

Bakgrund/användning

Tebukonazol är en Triazol-deriverad syntetisk fungicid som verkar genom att störa syntesen av den dominerande och essentiella sterolen i svampars membraner, ergosterol, och därmed förstöra membranstruktur och funktion.
Tebukonazol används som träskyddsmedel och som konserveringsmedel för ytbeläggningar, fibrer, läder, gummi, polymeriserade material samt byggnadssten. Ämnet används också som växtskyddsmedel mot svampangrepp på t.ex. stråsäd. 2011 registrerades i Sverige enligt Kemikalieinspektionens produktregister totalt 6,4 ton tebukonazol för användning som träskyddsmedel och inom trävaruindustrin.

Regler/förbud

Tebukonazol är godkänt i EU för användning som växtskyddsmedel 2008 som varande aktivt ämne men ej tillåtet i Sverige med hänvisning till undantag i förhållande till ämnets endokrinstörande egenskaper (EC/1107/2009; EU/540/2011; Kemikalieinspektionen, document 11119/08, 2008).

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Godkänd	**PT**	
år 2010	8	Träskyddsmedel
Review	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
pågår	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
(januari 2013)	10	Konserveringsmedel för byggnadssten

Tebukonazol klassificeras i EU med riskfraserna:

R 22 Farligt vid förtäring
R 51 Giftigt för vattenlevande organismer
R 53 Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön
R 63 Möjlig risk för fosterskador

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av Tebukonazol i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Av 70 prover som undersöktes beträffande tebukonazol kunde ämnet bara påvisas i 2 prov (3 %), i sediment och vatten men ej i mark eller slam (tabell 7:20 a).

Mark provtogs invid 2 bakgrundssjöar och vid 3 punktkällor/påverkade områden som trälager och jordbruksmark. Tebukonazol återfanns inte i något prov
Sediment med 2 prov från bakgrundssjöar, 12 från punktkällor (färgfabrik/trälager) och 1 från diffust påverkad miljö uppvisade närvaro av tebukonazol i 1 prov från ett trälager med halten 0,57 mg/kg TS.
I **slam** från 7 reningsverk och 1 färgfabrik sågs ingen närvaro av tebukonazol.
I **vatten** som provtogs kvantifierades substansen i 1 av 42 prover (2,4 %). Provet med påvisad tebukonazol påvisades i 1 av 29 *ytvattenprov* taget kring punktkälla, intill ett trälager, med halten 1,7 µg/l. Övriga prover utan halt av ämnet var *ytvatten från bakgrundssjö* (1), *ytvatten från diffust påverkad miljö* (3) samt ingående (2) *och utgående* (7) vatten från avloppsreningsverk.

Tabell 7:20 a **Detektion av Tebukonazol** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2007-2008**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**70**	**2**	**3 %**		
Mark	5	0	0 %		
Sediment	15	1	7 %	0,57	mg/kg TS
Slam	8	0	0 %		
Vatten	42	1	2,4 %	1,7	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för tebukonazol på akvatiska organismer är måttligt hög för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 2,0-4,4 mg/l (tabell 7:20 b).
Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, varierar mellan 10-560 µg/l (tabell 7:20 b) observerade på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC på 10 µg/l är observerad både hos hinnkräfta (*Daphnia magna*) samt i fisk (*Oncorhynchus mykiss*). Med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten föreslås ett gränsvärde (GV) för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 1,0 µg/l.
För sediment har ett gränsvärde beräknats till 0,55 mg/kg vv
utgående från NOEC på 55 mg/kg vv för den sedimentlevande *Chironomus riparius* och med tillämpning av en riskfaktor på 100.

Tabell 7:20 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Tebukonazol**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-7d-tillväxt	Högre växt	*Lemna gibba*	0,237	mg/l
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	2,0	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	2,8	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	4,4	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	0,56	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	10	µg /l
NOEC-21d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	10	µg/l
Sediment				
NOEC-28d	Fjäder-mygg-larv	*Chironomus riparius*	55	mg/kg vv
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			1,0	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,55	mg/kg vv

Data från: EC AR Tebuconazole, 2007

Hälsorisker

Tebukonazol är klassat som ”**farligt vid förtäring”** (R 22). Ämnet har setts akut giftigt i råttor (LD50: 1700-4000 mg/kg kv), möss (LD50: 1615-3023 mg/kg kv) och kaniner (LD50: > 1000 mg/kg kv)

Tebukonazol har setts ge effekter på utvecklingen av foster vid djurförsök och är klassat som ”**med möjlig risk för fosterskador”** (R 63).

Tebukonazol har även visat sig ha inneboende endokrinstörande effekter i sin azol-grupp. Tebukonazol har visats orsaka inhibering av aromatas-aktivitet, minska östrogenproduktion och öka androgentillgänglighet (Trösken et al., 2004).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b T -

Volatilisering av tebukonazol från jord och vatten förväntas försumbar. Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas Tebukonazol existera i den partikulära fasen av atmosfären varifrån ämnet kan utfalla som deposition. Ämnet är stabilt mot fotolys (HSDB-Tebukonazole, 2010).

Tebukonazol är persistent, stabilt mot hydrolys och fotolys, och adsorberar främst till jord och sediment. Ämnets rörlighet i jord är måttlig till mycket låg grundat på dess höga K_{OC} på 470-6 000 ml/g (HSDB-Tebukonazole, 2010).

I jord har halveringstiden för tebukonazol i laboratorieförsök påvisats > 1 år vid 20 °C. I fältförsök har ämnet setts försvinna från jord, inkluderande även andra vägar än degradering, med en halveringstid på i genomsnitt 77 dagar beroende på jordtyp, temperatur och syretillgång (EC AR Tebuconazole, 2007). I andra fältförsök har den genomsnittliga degraderingstiden för tebukonazol setts vara 29 dagar (ECHA RAC opinion-Tebuconazole, 2013). Ämnet förväntas att delvis kunna upplagras i jord beroende av förhållande och klimat (EC AR Tebuconazole, 2007).

Halveringstiden i vatten är 198 dagar. I vattenmiljö förväntas ämnet dock att försvinna relativt snabbt ur vattenfasen och främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värden (EC AR Tebuconazole, 2007). I vatten/sediment-system har tebukonazol setts försvinna från vatten fasen med en halveringstid på 43 dagar och halveringstiden i sediment beräknats till ett år (ECHA RAC opinion-Tebuconazole, 2013)

Tebukonazol kan betraktas som persistent (kriterium P: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

BCF för tebukonazol i fisk (*Lepomis macrochirus*) har observerats mellan 55-93 l/kg (EC AR Tebuconazole, 2007) varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA-REACH, 2012).

Tebukonazol är att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för *Daphnia magna* och *Oncorhynchus mykiss* på 10 µg/l vilket ligger vid tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på relativt hög akut toxicitet, med då lägst uppmätta EC50-värdet för mikroalgen *Scenedesmus subspicatus* på 2,0 mg/l (LC/EC50 > 1 till ≤10 mg/l) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas tebukonazol som **R51/53**; giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.
Dock har lägre värde för EC50 setts hos högre växten andmat (*Lemna gibba*) på 0,237 mg/l varför det nyligen föreslagits en ändring i klassificering från R51 till **R50;** mycket giftigt för vattenlevande organismer (ECHA RAC opinion-Tebuconazole, 2013).

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Tebukonazol används som träskyddsmedel och inom trävaruindustrin för att bekämpa svampangrepp. Träimpregneringsanläggningar och lager för impregnerat virke samt deponier för byggnadsavfall är viktiga källor för utsläpp och spridning av tebukonazol till miljön.
Ämnets rörlighet är liten i mark, varför risken för kontaminering av dricksvatten är låg. Vid utsläpp till vatten förväntas ämnet främst adsorbera till partiklar och sediment. En viss ackumulering kan förväntas i mark och sediment nära punktkällor.

Sammanfattning

Endast 2 av 70 prover som undersöktes påvisade tebukonazol.
I ett **sediment**prov taget vid ett trälager påvisades en halt på 0,57 mg/kg TS, i samma storleksordning som föreslaget gränsvärdet för sediment på 0,55 mg/kg vv.

Likaledes påvisades vid ett trälager tebukonazol i **ytvatten** med halten 1,7 µg/l, nästan dubbla värdet jämfört med gränsvärdet för vatten. I övriga flertalet prover från mark, sediment, avloppsslam och vatten med ursprung i både påverkad miljö och bakgrundsmiljö sågs dock ingen närvaro av ämnet.

Slutsatser

- Tebukonazol påvisades endast i ett par prover, i vatten och sediment vid trälager.
- Dessa prover hade dock halt kring eller över effektvärden för akvatiska organismer.
- Då ämnet fortsatt används för trävaruskydd rekommenderas fortsatt uppmärksamhet på ämnet med viss återkommande screening, särskilt kring större impregneringsanläggningar och lagringsplatser för behandlat trä.

Referenser

EC AR Tebuconazole, 2007. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market, inclusion of active substances in Annex I to Directive 98/8/EC. Assessment report tebuconazole, product-type PT 8, wood preservative, 29 November 2007, Annex I - Denmark.

EC/1107/2009. Regulation (EC) no 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC. URL: (sidan besökt 2014-03-05) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0001:0050:EN:PDF

ECHA RAC opinion-Tebuconazole, 2013. European Chemicals Agency, Committee for Risk Assessment, RAC. Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of tebuconazole, EC number: 403-640-2, CAS number: 107534-96-3, CLH-O-0000002717-69-02/F, adopted 5 June 2013. URL: (sidan läst 2014-03-07) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CDMQFjAA&url=http%3A%2F%2Fecha.europa.eu%2Fdocuments%2F10162%2F5be48e81-985c-49dc-8e45-159a60b2859b&ei=YMUZU7_QM4Ko4gSl34AQ&usg=AFQjCNHZSzFQ7i7TC6QMtf8ayCQaNy3T_g&sig2=Ml2QS06YzxOOjlukifCMrw

EU/540/2011. Kommissionens genomförandeförordning (EU) nr 540/2011 av den 25 maj 2011 om tillämpning av Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 1107/2009 vad gäller förteckningen över godkända verksamma ämnen. URL: (sidan besökt 2014-03-03) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2011R0540:20111001:SV:PDF

HSDB-Tebuconazole, 2010. Hazardous Substances Data Bank, Tebuconazole, uppdaterad 2010-09-07. URL: (sidan besökt 2014-03-07) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~7JVgjh:1

Kemikalieinspektionen,"document 11119/08", 2008. Interpretation in Sweden of the impact of the "cut-off" criteria adopted in the common position of the Council concerning the Regulation of placing plant protection products on the market (document 11119/08), 22th of September 2008. URL: (sidan besökt 2014-03-05) http://www.kemi.se/Documents/Bekampningsmedel/Docs_eng/SE_positionpapper_annenII_sep08.pdf

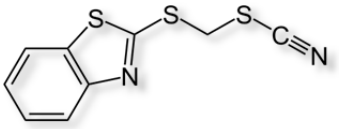
Trösken EE, Scholz K, Lutz RW, Völkel W, Zarn JA & Lutz WK. Comparative assessment of the inhibition of recombinant human CYP19 (aromatase) by azoles used in agriculture and as drugs for humans. Endocrine Research 2004 (*30*), 387-394.

7.21 2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol

Fysikaliska egenskaper

$C_9H_6N_2S_3$

CAS#:	21564-17-0
MW:	238,36
Synonym:	TCMTB
Eng:	2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazole/ Benzothiazol-2-ylthio)methyl thiocyanate/ Thiocyanic acid, (2-benzothiazolylthio)methyl ester
IUPAC:	(1,3-Benzothiazol-2-ylsulfanyl)methyl thiocyanate
Sönderfaller vid:	60 °C
Kokpunkt:	191 °C
Vattenlöslighet:	125 mg/l (20 °C)
Ångtryck:	4,8 x 10^{-10} Pa (°C)
Log K_{OW}:	3,3 (pH 7, 24°C)
K_{OC}:	282-7 896 ml/g
Henrys lags K_H:	6,58 x 10^{-7} Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	-



Data från: HSDB-2-(Thiocyanomethylthio) benzothiazole, 2010; IUPAC fp

Ämnesbeskrivning
I ren form fast kristallint vitt ämne. Som teknisk produkt en mörkorange olja med stickande lukt.
Biocid, fungicid, insekticid, molluskicid, nematocid, konserveringsmedel.

Bakgrund/användning

2-(Tiocyanometyltio)bensotiazols (TCMTB) toxicitet mot bakterier och andra organismer beror troligen på dess metall-kelerande egenskaper och interaktion med membranknutna processer, samt dess reaktioner med funktionella grupper i proteiner (Wever & Verachtert, 1997). Ämnet inhiberar även flavoenzymer i TCA-cykeln (IUPAC fp). Alla bensotiazoler uppvisar svag effekt mot virus, svampar och bakterier, och en svag nitrifierings-hämning av aktivslam.
(TCMTB) används som konserveringsmedel för läder och trä samt vid slembekämpning i pappersmasse/pappers-industrin.

Substansen har tidigare använts som konserveringsmedel i konservburkar och för ytbeläggningar, som desinfektionsmedel samt som skyddsmedel inom industrin. TCMTB har även använts i antifouling-färg mot påväxt på båtar och som fungicid som ersättning för klorfenoler efter dessas utfasning (Reemtsma et al., 1995). Ämnet bryts lätt ned till 2-(metyltio)bensotiazol (MTBT), 2-merkaptobensotiazol (MBT) samt bensotiazol (BT).
Användningen i Sverige av TCMTB var 2011 enligt Kemikalieinspektionens produktregister ca 2,3 ton.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	PT	
år 2007	21	Antifoulingprodukter
år 2009	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	4	Desinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning
år 2011	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem
Review	9	Slembekämpningsmedel
pågår (jan 2013)	12	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material

2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol klassificeras i EU med riskfraserna:
R 22 Farligt vid förtäring
R 26 Mycket giftigt vid inandning
R 36 Irriterar ögonen
R 38 Irriterar huden
R 43 Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50 Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion;

Halter av 2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Av 85 prover som undersöktes beträffande 2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol (TCMTB) kunde ämnet bara påvisas i 2 prov (2 %), i slam och vatten men ej i biota, luft eller sediment (tabell 7:21 a).

I **biota**-prov från abborre kunde inte TCMTB detekteras vare sig i urbant påverkad miljö (4) eller i bakgrundsmiljö (3).
I **luft**-prover tagna vid träimpregneringsanläggningar (3) samt i Stockholms innerstad (3) kunde inte ämnet identifieras alls.

Tabell 7:21 a Detektion av Tiocyanometyltiobensotiazol (TCMTB) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2012 (**Utfall**: **2004-2006**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**85**	**2**	**2 %**		
Biota (*abborre*)	7	0	0 %		
Luft	6	0	0 %		
Sediment	16	0	0 %		
Slam	24	1	4 %	57	µg/kg TS
Vatten	32	1	3 %	0,05	µg/l

I **sediment** kunde ämnet inte påvisas i något av proverna från punktkälla (3), diffust påverkad miljö (9) eller från bakgrundsmiljö (4).

I **slam** från avloppsreningsverk återfanns TCMTB i 1 av 24 prover (4 %) med en halt på 57 µg/kg TS (Öresundsverket).
I **vatten** som provtogs påvisades TCMTB i 1 av 32 prover (3 %), i översvämmat avloppsvatten, med en halt på 0,05 µg/l. Övriga prover hade ursprung främst i diffust påverkad miljö (18) eller från punktkälla (11) men även från bakgrundsmiljö (3).

Ekotoxikologiska effektnivåer

TCMTB har en hög akut toxicitet för sötvattensorganismer, med EC/LC-50 mellan 2,1-21,4 µg/l i alger, kräftdjur och fisk där fisk *Oncorhynchus sp.* uppvisar högst känslighet (tabell 7:21 b) med LC50 på 2,1 µg/l. Den högsta kroniska toxiciteten av TCMTB ses i *Daphnia magna* med NOEC på 2,4 µg/l.

Då kroniska NOEC-effektvärden finns att tillgå på tre trofinivåer kan ett potentiellt limniskt riktvärde, $PNEC_{SÖTVATTEN}$, för TCMTB föreslås till 0,24 µg/l och $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ till 0,024 µg/l i marin miljö. Detta i beaktande av lägsta kroniska NOEC för *Daphnia magna.* på 3,8 µg/l och en säkerhetsfaktor på 10 i sötvatten respektive 100 i havsmiljö.

Tabell 7:21 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Tiocyanometyltiobensotiazol (TCMTB)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	21,4	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Ceriodaphnia dubia*	15,3	µg /l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	2,1	µg /l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-14d-tillväxt	högre växt	*Lemna gibba*	150	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	**2,4** (MV 1,03/3,8)	µg/l
NOEC-89d-mortalitet	Fiskembryo	*Oncorhynchus sp.*	60	µg/l
Gränsvärden				
Förslag på riktvärde: $PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,24	µg/l
Förslag på riktvärde: $PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,024	µg/l

Data från: USEPA-RED, 2008; IUCLID, 2003; IUPAC fp; van Wezel & van Vlaardingen, 2001; Pesticides Safety Directorate, 2005)

Hälsorisker

TCMTB är starkt irriterande för ögon och hud samt uppvisar måttlig akut toxicitet oralt och dermalt samt hög toxicitet vid inandning. Ämnet kan vara allergiframkallande vid hudkontakt (USEPA, 2006).
LD50 i däggdjur är 0,45 (mus) till 1,6 g/kg (råtta) oralt och större än 10 g/kg (kanin) dermalt (TOXNET TCMTB).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b T -

Vid utsläpp till jord förväntas TCMTB ha en låg till måttlig rörlighet baserat på dess måttliga hydrofobicitet (log K_{OW} = 3,3) och relativt höga K_{OC} (282-7 896 ml/g) och låga vattenlöslighet.

Om ämnet släpps ut i atmosfären kommer TCMTB att fördela sig mellan gasfas och partikelfas. I gasfas kommer merkaptobensotiazol att reagera med fotokemiskt producerade hydroxylradikaler resulterande i en halveringstid i atmosfären på 4 h medan ämnet i partikelfas kommer att falla ned som deposition (HSDB-2-(Thiocyanomethylthio) benzothiazole, 2010).

Volatilisering till luft av TCMTB från fuktig jord eller från ytvatten eller torr jord kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets relativt låga vattenlöslighet, låga Henrys lags konstant samt låga ångtryck.

TCMTB bryts under aeroba förhållanden ned snabbt i jord, med halveringstid kring 1,4 dagar.

I vatten är ämnet hydrolytiskt stabilt vid lågt pH (kring 5), bryts ned långsamt vid pH 7 men hydrolyseras snabbt vid alkaliskt pH med halveringstider kring 2 dagar (USEPA RED, 2008). Vid surt pH (5) bryts TCMTP ned snabbt fotolytiskt i vatten med halveringstid på 1,5 h. I vatten beräknas ämnet att främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess relativt höga K_{OC}-värden och låga vattenlöslighet (HSDB-2-(Thiocyanomethylthio) benzothiazole, 2010) och försvinna ur vattenfasen. I sediment ses en halveringstid för ämnet kring 2-4 dagar. TCMTB har visat obetydlig biodegradering vid höga koncentrationer av ämnet men snabb biodegradering vid lägre halter (HSDB-2-(Thiocyanomethylthio) benzothiazole, 2010), visande på ämnets biocida egenskaper.

Då TCMTB bryts ned snabbt i mark och vatten är risken för spridning till yt- och grundvatten liten.

TCMTB uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

TCMTB biokoncentreras obetydligt i fisk. Studier på blågälad solabborre (*Lepomis macrochirus)* har visat BCF på 49-184 l/kg (Pesticides Safety Directorate, 2005) varför ämnet inte anses som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i överensstämmelse med ett måttligt log Kow (3,3).

Kroniska NOEC-värden (för ingen påvisad kronisk effekt) för TCMTB är låga för sötvattensorganismer, lägst för fisken *Daphnia magna* på 2,4 µg/l, vilket är under tröskelvärdet för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet motsvarar (**T**) kriteriet och bör betraktas som toxiskt.

Baserat på hög akut toxicitet, med lägsta EC50-värdet uppmätt för *Oncorhynchus mykiss* på 2,1 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), riskklassas TCMTB som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

2-(Tiocyanometyltio)bensotiazols förväntade utsläpp till miljön kommer från dess användning som konserveringsmedel för läder och trä samt från slembekämpning i pappersindustrin. Ämnet kan också spridas från sin tidigare användning som konserveringsmedel, desinfektionsmedel, skyddsmedel inom industrin samt antifoulingämne och fungicid. Ämnet har en låg till måttlig rörlighet i mark och bryts ned snabbt varför risken för spridning till yt- och grundvatten är liten.

Sammanfattning

Ämnet har de sista åren börjat fasas ut som biocid i de flesta produktgrupper. Användning som slembekämpningsmedel samt konserveringsmedel för läder och gummi är dock fortfarande i review-fas.
2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol **återfanns i endast 2 av 85 prov**. Ingen detektion av ämnet kunde ske vare sig i biota, luft eller i sediment.
I avloppsverksslam återfanns TCMTB i ett enda prov från 2005 i en till synes låg halt. TCMTB har en hög akvatisk toxicitet men då effektvärden för ämnet i slam saknas är risken svår att förutsäga.
Vattenprover uppvisade också TCMTB i ett enda prov**, i avloppsvatten** med en låg halt fem gånger under effektnivå.

Slutsatser

- 2-(Tiocyanometyltio)bensotiazol (TCMTB) återfinns endast sporadiskt i miljön.
- TCMTB detekterades i ett enda prov från avloppsvatten, i låg halt under effektnivå.
- Även i avloppsslam uppvisade endast ett prov ämnet. Då effektdata för TCMTB på slam saknas och då ämnet har hög akvatisk toxicitet kan möjligen detta avloppsverk (Helsingborg) observeras ytterligare på lokal nivå.
- I övrigt ger resultaten ingen anledning till oro, i synnerhet med tanke på den pågående utfasningen av TCMTB.
- Fortsatt allmän screening av TCMTB bedöms inte vara nödvändig.

Referenser

HSDB-2-(Thiocyanomethylthio) benzothiazole, 2010. Hazardous Substances Data Bank, 2-(Thiocyanomethylthio) benzothiazole, uppdaterad 2010-09-07. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~z1tbGf:1

IUCLID, 2003. Data set benzothiazole-2-thiol. URL: http://cfpub.epa.gov/ecotox/

Pesticides Safety Directorate, Department for Environment, Food and Rural Affairs, UK, October 2005. Evaluation on: 2-(thiocyanomethylthio) benzothiazole (TCMTB): Use as a booster biocide in antifouling products. Advisory committee on pesticides, food and environment protection act 1985, part iii, control of pesticides regulations 1986. Evaluation of fully approved or provisionally approved products. Prepared by; The Health and Safety Executive, Biocides & Pesticides Assessment Unit. URL: http://www.pesticides.gov.uk/Resources/CRD/ACP/220_TCMTB.pdf

USEPA, 2006. Reregistration Eligibility Decision for 2-(Thiocyanomethylthio)- benzothiazole (TCMTB). List B CASE 2625, August 1, 2006. URL: http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/tcmtb_red.pdf

de Wever H & Verachtert H, 1997. Review; Biodegradation and toxicity of benzothiazoles. Water Research, Vol. 31, No. 11, pp. 2673-2684. 1997. URL: http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00138-3

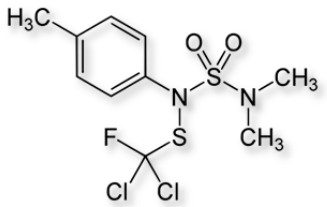
van Wezel AP & van Vlaardingen, 2001. Maximum permissible concentrations and neglects concentrations for antifouling substances: Irgarol 1051, dichlofluanid, ziram, chlorothalonil and TCMTB. RIVM report 601501 008. National Institute of Public Health and the Environment, Netherlands. URL: http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=rivmp:15650&type=org&disposition=inline&ns_nc=1

7.22 Tolylfluanid

Fysikaliska egenskaper

$C_{10}H_{13}Cl_2FN_2O_2S_2$

CAS#:	731-27-1
MW:	347, 3
Synonymer:	Dichloro-*N*-[(dimethylamino)sulphonyl]fluoro-*N*-(*p*-tolyl)methanesulphenamide/ *N*-[Dichlor(fluor)methyl]sulfanyl-*N*-(dimethylsulfamoyl)-4-methylanilin
Eng:	Tolylfluanid
IUPAC:	*N*-[Dichlor(fluor)methyl]sulfanyl-*N*-(dimethylsulfamoyl)-4-methylanilin/ N-dichlorofluoromethylthio-*N',N'*-dimethyl-*N*-*p*-tolylsulfamide
Kokpunkt:	200 °C, sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	1,04 mg/l (20 °C, pH 4)
Ångtryck:	2 x 10^{-4} Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	3,9 (20 °C)
K_{OC}:	2 200-3 200 ml/g
Henrys lags K_H:	6.6 x 10^{-2} Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	-



Data från: EC AR Tolylfluanid, 2009. HSDB-Tolylfluanid, 2010

Ämnesbeskrivning
Fast kristallint färglöst ämne.
Fungicid

Bakgrund/användning

Tolylfluanid verkar som fungicid genom sin fluordiklormetansulfenylgrupp som tros bilda disulfider av tioler inne i svampcellen. Därmed förstörs tiolgrupper (-SH) i aminosyror varvid enzymaktiviteter hämmas, tiofosgen ($SCCl_2$) spjälkas vidare av vid reaktionen och kan reagera vidare (Kemikalieinspektionen - Tolylfluanid, 2011)

Tolylfluanid har i Sverige använts som fungicid vid odling av frukt och blommor och vid betning av frön samt som biocid i olika applikationer.

Ämnet används idag främst som biocid i färger och träoljor för exteriört bruk för att hindra att färgen möglar under lagring och på den målade ytan, samt som skydd mot bottenpåväxt på båtar.

Den registrerade mängden tolylfluanid i Sverige år 2011 var ca 53 ton med användning i färger och trävaruskydd/impregnering.

Regler/förbud

År 2007 uppmanade Europeiska kommissionen till försiktighet beträffande användandet av tolylfluanid då det upptäckts att en metabolit till ämnet, *N,N*-dimetylsulfamid (DMS), vid närvaro av ozon som ofta används vid dricksvattensrening kan omvandlas till *N*-nitrosodimetylamin (NDMA) som är

skadlig för hälsan (EG 2007/322). Flera länder, däribland Sverige, stoppade då bruket av tolylfluanid. Ämnet har därefter förbjudits som växtskyddsmedel i EU från 2010 (EU 15/2010).
Riktvärden för svenska ytvatten är 0,2 µg/l (Kemikalieinspektionen, 2008).

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Godkänd	**PT**	
år 2011	8	Träskyddsmedel
Förbud		
år 2011	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
Review		
pågår	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
(januari 2013)	21	Antifoulingprodukter

Tolylfluanid klassificeras i EU med riskfraserna:

R 26	Mycket giftigt vid inandning
R 36/37/38	Irriterar ögonen, andningsorganen och huden
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 48/23	Giftigt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning
R 50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av tolylfluanid i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Av 68 prover som undersöktes beträffande tolylfluanid kunde ämnet bara påvisas i 3 prov (4 %), i mark och sediment men ej i slam eller vatten (tabell 7:22 a).

Mark provtogs invid 3 bakgrundssjöar och vid 3 punktkällor och tolylfluanid påvisades i 1 prov från ett trälager till halten 0,3 mg/kg TS.
I sediment med 3 prov från bakgrundssjöar, 12 från punktkällor (färgfabrik/trälager) och 1 från diffust påverkad miljö detekterades tolylfluanid i 2 prov vid färgfabrik till halterna 0,26/0,85 mg/kg TS.
I **slam** från 4 reningsverk och 1 färgfabrik sågs ingen närvaro av tolylfluanid.
I **vatten** kunde inget av ämnet påvisas i 43 prover; *ytvattenprov* taget kring punktkälla (30), från bakgrundssjö (1), ytvatten från diffust påverkad miljö (3) samt *ingående* (2) och *utgående* (7) *vatten från avloppsreningsverk.*

Tabell 7:22 a Detektion av Tolylfluanid i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (Utfall: 2007-2008)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**68**	**3**	**4 %**		
Mark	6	1	17 %	0,3	mg/kg TS
Sediment	14	2	14 %	0,26-0,85	mg/kg TS
Slam	5	0	0 %		
Vatten	43	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för tolylfluanid på akvatiska organismer är hög för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 16-400 µg/l (tabell 7:22 b).
Kroniska värden av tolylfluanid för ej observerad skadeeffekt, NOEC, varierar mellan 4-40 µg/l (tabell 7:22 b) observerade på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC på 2,6 µg/l är observerad hos hinnkräfta (*Daphnia magna*).
Med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten har ett gränsvärde (GV) för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ föreslagits till 0,26 µg/l.
För jord har ett gränsvärde beräknats till 0,076 mg/kg vv utgående från NOEC (56 dagar) på 3,8 mg/kg vv för daggmask (*Eisenia fetida*) och med tillämpning av en riskfaktor på 50 (EC AR Tolylfluanid, 2009).

Tabell 7:22 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Tolylfluanid**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	400	µg/l
EC50-48h-mortalitet	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	190	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	16	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	40	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	61-100	µg/l
NOEC-33d-reprod	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	9,8	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,26	µg/l
$PNEC_{JORD}$			0,076	mg/kg vv

Data från: EC AR tolylfluanid, 2009. Kemikalieinspektionen, 2008.

Hälsorisker

Tolylfluanid är mycket giftigt vid inandning, irriterar ögon, andningsorgan och hud samt kan ge allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning.
Ämnet kan ge allergi vid hudkontakt.
LD50-oralt för råtta >2000 mg/kg kv.
En metabolit vid degradering av tolylfluanid, *N,N*-dimetylsulfamid (DMS), kan vid närvaro av ozon som ofta används vid dricksvattensrening omvandlas till *N*-nitrosodimetylamin (NDMA) som är skadlig för hälsan (EG 2007/322). NDMA är genotoxiskt och mutagent och klassificeras i EU som cancerframkallande ämne 1B "förmodat cancerframkallande för människor" (EC AR tolylfluanid, 2009).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b T -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas tolylfluanid existera i både gasfas och partikulär fas i atmosfären. I gasfas degraderas tolylfluanid av fotokemiskt

producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på 22 h. Partikulärt bunden tolylfluanid i luften kan utfalla som deposition.
Volatilisering av tolylfluanid från jord och vatten förväntas försumbar med beaktande av ämnets både låga ångtryck och Henrys lags konstant.

Tolylfluanid har med både ett högt log K_{OW} och K_{OC} en låg rörlighet i jord och adsorberar till organiskt material och partiklar (HSDB-Tolylfluanid, 2010). Halveringstiden för tolylfluanid i jord har rapporterats till 2 dagar och kan bero på kemisk hydrolys.

I vatten bryts tolylfluanid ned snabbt genom hydrolys med <14 dagar, snabbare vid högt pH. Ämnet förväntas dock att i vatten/sediment-system snabbt fördela sig till partiklar och sediment beroende av sitt höga både log K_{OW} samt K_{OC} och därmed snabbt utarmas ur vattenfasen. I sedimentfasen degraderas ämnet också mycket snabbt genom hydrolys.

Tolylfluanid kan inte betraktas som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

BCF för tolylfluanid i fisk har observerats till 78 l/kg (EC AR Tolylfluanid, 2009) varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA-REACH, 2012).

Tolylfluanid är att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 9,8 µg/l vilket är strax under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på hög akut toxicitet, med lägst uppmätta EC50-värdet för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 16 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) riskklassas tolylfluanid som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer

Metaboliter: Vid den snabba nedbrytningen av tolylfluanid bildas först DMST som relativt snabbt degraderas vidare till DMSA.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Tolylfluanid sprids i miljön vid punktkällor vid tillverkning i färgindustri samt diffust vid dess användning i färger, trävaruimpregnering och från behandlade båtbottnar.
Ämnets rörlighet är liten i mark, varför risken för kontaminering av dricksvatten är låg, och ämnet degraderas snabbt. Vid utsläpp till vatten förväntas ämnet främst adsorbera till partiklar och sediment där en viss ackumulering kan förväntas vid lågt pH och låg temperatur.

Sammanfattning

Tolylfluanid **påträffades i sediment** från två dagvattenbrunnar vid en färgindustri (0,26 and 0,85 mg/kg TS) och i jord vid en lagringsplats för behandlat virke (0,3 mg/kg TS). Dessa halter är i samma storleksordning som PNEC för jord vilket ger en viss oro för effektpåverkan på organismer i mark och sediment.

Tolylfluanid påträffades dock inte i dagvatten, grundvatten, obehandlat avloppsvatten, slam från avloppsrening eller jord insamlade vid färgindustrier eller nedanför byggnadsfasader som målats med färg innehållande tolylfluanid. Ämnet hydrolyseras snabbt i miljön vilket kan förklara den låga detektionsfrekvensen. År 2007 upptäcktes en tidigare okänd nedbrytningsprodukt av tolylfluanid, *N,N*-dimetylsulfamid (DMS), som vid närvaro av ozon som ofta används vid dricksvattensrening kan omvandlas till *N*-nitrosodimetylamin (NDMA) vilken är mutagen och misstänkt carcinogen. Tyska myndigheter har återfunnit DMS i både ytvatten och grundvatten (NIVA, 2012). Tolylfluanid mäts regelbundet i svenska grundvatten, ytvatten och dricksvatten inom den regionala miljöövervakningen men har aldrig detekterats inom detta program (Naturvårdsverket, 2009).

Slutsatser

- Tolylfluanid återfanns endast i ett fåtal prov i jord och sediment vid färgindustri samt trälager. Halterna i dessa prov låg dock kring värden för effektpåverkan varför fortsatt uppmärksamhet med provtagning kring punktkällor kan behövas.
- Tolylfluanid-metaboliten *N,N*-dimetylsulfamid (DMS) har påvisats kunna bilda cancerogena nitrosaminer och har återfunnits i ytvatten och grundvatten i bl.a. Tyskland.
- Det rekommenderas därför undersökning för att se om DMS förekommer även i svenska miljöer, i matriser som grundvatten och ytvatten kring punktkällor som färgfabriker, trävarulager och båthamnar.

Referenser

EC AR Tolylfluanid, 2009. Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report, Tolylfluanid, product-type 8 (wood preservatives), 25 March 2009, Annex I - Finland. URL: (sidan besökt 2014-03-10) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_731-27-1_PT08_en.pdf

EG 2007/322. KOMMISSIONENS BESLUT av den 4 maj 2007 om fastställande av skyddsåtgärder vid användning av växtskyddsmedel som innehåller tolylfluanid och som leder till förorening av dricksvatten. [delgivet med nr K(2007) 1865] (Text av betydelse för EES) (2007/322/EG). URL: (sidan besökt 2014-03-10) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:119:0049:0050:SV:PDF

EU 15/2010. Kommissionens förordning (EU) nr 15/2010 av den 7 januari 2010 om ändring av bilaga I till Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 689/2008 om export och import av farliga kemikalier. URL: (sidan besökt 2014-03-10) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2010:006:FULL&from=SV

HSDB-Tolylfluanid, 2010. Hazardous Substances Data Bank, Tolylfluanid, uppdaterad 2010-09-07). URL: (sidan besökt 2014-03-10) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~091F3o:1

Kommissionens förordning (EU) nr 15/2010 av den 7 januari 2010 om ändring av bilaga I till Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 689/2008 om export och import av farliga kemikalier. URL: (sidan besökt 2014-03-10) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:006:0001:0005:SV:PDF

Kemikalieinspektionen, 2008. Sammanställning av protokoll om riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten, version: 2008-04-29. URL: (sidan besökt 2014-03-10)

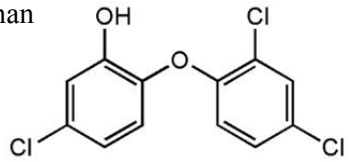
http://www.kemi.se/Documents/Bekampningsmedel/Vaxtskyddsmedel/Protokoll_riktvarden_vaxtskyddsmedel.pdf
Kemikalieinspektionen - Tolylfluanid, 2011, teknisk beskrivning av ämnet. URL: (sidan besökt 2014-03-10) http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/tolylfluanid.htm
Naturvårdsverket (2009). Vilka halter av miljöfarliga ämnen hittar vi i miljön? Resultat från miljöövervakningens screeningprogram 2006-2008. Rapport 6301: 31-37. URL: (sidan besökt 2014-03-11) http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/978-91-620-6301-6.pdf
SWECO Environment. Screening Rapport 2008:1. Screening of biocides and organic halogens. Client; Swedish Environmental Protection Agency, Malmö 2009-01-28, SWECO Environment AB.

7.23 Triklosan

Fysikaliska egenskaper

$C_{12}H_7Cl_3O_2$

CAS#:	3380-34-5
MW:	289,6
IUPAC:	5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol/ 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenylether
Smältpunkt:	56,4 °C
Kokpunkt:	>253 °C, sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	6,5 mg/l (20 °C, pH 5)
Ångtryck:	7 x 10^{-4} Pa (25 °C)
Log K_{ow}:	4,9 (20 °C)
K_{OC}:	832-15 892 ml/g
STP-K_{OC}; (45 % OM):	47 454 ml/g
Henrys lags K_H:	5,06 x ^{10}-4 Pa m3 mol-1 (25°C)
pKa:	8,14 (20 °C)



Data från: ECHA REACH database; HSDB-Triclosan, 2012

Ämnesbeskrivning

Triklosan är ett antibakteriellt ämne med funktionella grupper som både en fenol och en eter.

Bakgrund/ användning

Triklosan har biocida egenskaper mot bakterier, mögel- och jästsvampar med minsta effekt-koncentrationer mellan 10-3 000 µg/l för olika bakterier. Triklosan har tillverkats sedan1960-talet med användning antiseptiskt bl.a. i tvål. Den utövar sin antibakteriella effekt genom blockering av ett enzym i bakteriers fettsyrasyntes. Bruk av triklosan inom vården (Irgasan) upphörde på 1970-talet p.g.a. dåligt visad baktericid effekt parad med svårnedbrytbarhet och potentiell miljöfara.

På 1990-talet återintroducerades triklosan som antiseptiskt medel i många hygien- och konsumentprodukter, tandkräm, smink, deodoranter, sportkläder, skärbrädor, bänkskivor, disksvampar, matfolie, dammsugarpåsar, m.m., ofta dolt under namn som *Irgasan, Actisan, Tinosan, Lexol, Ster-Zac, Irgacid, Irgaguard, Irgacare, Amicor, Microban*, *Sanitized* och *Ultra-Fresh*.

BASF, BASF Grenzach GmbH, Tyskland (f.d. Ciba) som tillverkar triklosan offentliggör inte siffror på produktion, efterfrågan m.m. Det uppskattades dock en årlig användning i USA på >300 ton år 2005 (Allmyr, 2009) och ca 450 ton i Europa 2006 (EC). Triklosan tillverkas inte i Sverige, men Kemikalieinspektionen uppskattade den årliga nettoimporten av triklosan som kemikalie till mellan 2 och 3 ton mellan år 2006-2011, en klar minskning från ca 4-5 ton år 2000 (KemI 2011). Till detta tillkommer användningen i varor som importeras till Sverige vilket inte registreras i produktregistret. Cirka 2 ton importerades i tandkräm och cirka 300 kg i andra produkter år 2007, men denna siffra har sannolikt reducerats drastiskt sedan dess i och med ändrade inköp av dessa produkter. I EU används ca 85 % av totala

triklosanmängden i hygienprodukter, 5 % i textilier och 10 % i plaster och matförpackningar (EC COLIPA, 2007).
I Sverige höjdes under 2000-talets början kraftigt halten av triklosan i avloppsvatten och slam. Efter en intensiv debatt om medlets potentiella risk och tveksamma effekt, bl.a. från Naturskyddsföreningen, Kemikalieinspektionen, Svenskt Vatten m.fl., har konsumenter i Sverige i stor utsträckning undvikit produkter med triklosan de sista åren. Flera dagligvarukedjor saluför inte heller längre t.ex. tandkrämer med triklosan-innehåll som varit en mycket stor konsumentprodukt men som nu enbart rekommenderas vid tandlossningsproblem.
Triklosan som är kemiskt besläktad med miljögiftet dioxin, är en miljöfarlig substans. Vid förbränning av triklosan-behandlade textilier kan högklorerat dioxin bildas. Solljus kan omvandla triklosan till lågklorerade dioxiner, t.ex. i textilier med hudkontakt.
Triklosan är akut toxiskt för mikroorganismer, akvatiska organismer som mikroalger, vattenloppor och fisk och kan orsaka negativa långtidseffekter i vattenmiljöer. I avloppsvattenreningsverken renas bara en del av substansen bort, resten släpps ut i recipientvatten eller hamnar i rötslam samt bioackumuleras. Ämnet är inte förbjudet men påverkar vår miljö och oss människor och har påvisats ha hormonstörande effekt, kanske även på människa.

Regler/förbud.

Triklosan är i kemikalieinspektionens PRIO-lista klassat som ett prioriterat riskminskningsämne, med rekommendation att bytas ut, som varande miljöfarligt med långtidseffekter i vattenmiljö.
Det är upptaget på SIN-listan (Substitute-It-Now) av Internationella Kemikaliesekretariatet (ChemSec) då det är mycket giftigt för vattenlevande organismer, har hormonstörande effekter, är potentiellt bioackumulerande samt återfinns i miljön och i mänsklig vävnad.

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	**PT**	
år 2011	3	Hygienbiocidprodukter för veterinärverksamhet
Review	1	Biocidprodukter för mänsklig hygien
(jan 2013)	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material

Triklosan klassificeras i EU med riskfraserna:
R50 Mycket giftigt för vattenlevande organismer.
R53 Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Resultat/diskussion;

Halter av triklosan i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Triklosan kunde påvisas i 364 av 619 prover (58 %), i alla matriser vid 30 % fynd-frekvens eller högre och med nära 100 % i slam (tabell 7:23 a).

I biota återfanns Triklosan i 38 % av proverna (tabell 7:23a).
I älgprover (4) från bakgrundsmiljö runtom Sverige sågs närvaro av triklosan i alla prover vid 0,55-2,1 ng/g vv. I stare från bakgrundsmiljö uppmättes triklosan i muskelprover från 8 olika lokaler i södra Sverige år 2006 (Odsjö et al., 2008). Mätbara halter detekterades i alla lokaler med högsta halten från sydvästra Sverige (Boa Berg, 0,25 ng/g vv) och lägsta i Tiveden (0,02 ng/g, vv). I daggmask sågs dock ingen detekterbar triklosanhalt i 9 prover från bakgrundsmiljö. Analyser på långsvansad skogssork (*Myodes glareolus*) från år 2001 i bakgrundsmiljö visade detekterbar närvaro av triklosan i alla lokaler, i 5 av 13 prover (38 %) vid 1,1-12 ng/g lv. Högsta triklosan-halten (12 ng/g lv, motsvarande ca 0,4 ng/g vv) hittades i sorkmuskel från Ammarnäs. I fiskmuskel (3) från bakgrundssjöar kunde ingen triklosan detekteras.
Vid punktkälla påvisades triklosan i ål (1) vid 0,79 ng/g vv och i gädda i 1 av 3 prover (33 %) vid 13 ng/g vv. I urban miljö kring Stockholm detekterades ämnet i 1 mörtprov vid 0,56 ng/g vv men inte alls i 7 abborrprover. Ingen triklosan sågs heller i blåmussla (3) från diffust påverkad miljö.
I livsmedel-prover från år 2001 återfanns triklosan i 6 av 13 prover (46 %). Cerealier, frukt, grönsaker och torsk/gädda/hel strömming innehöll ingen triklosan. Äggula, fett från nötkött, ål, lax, och strömmingsfilé uppvisade halter mellan 1,4-6,6 ng/g vv med högst halter i äggula, nötköttsfett och strömmingsfilé.
I **luft** uppmättes triklosan i 9 av 28 prover (32 %) vid 0,0034-0,048 ng/m^3. I bakgrundsluft påvisades år 2001 en låg halt vid Pallas, i 2 av 2 prover, i norra Finland på 0,003-0,0052 ng/m^3 samt vid västkusten, i 2 av 2 prover på 0,0034-0,013 ng/m^3 men ingen halt år 2005-2006 varken i Finland (3) eller på västkusten (3). Vid industrier och urbant påverkade områden sågs år 2001 triklosan halter i 4 av 9 prover (44 %) med högst halt på 0,17 ng/m^3 i Stockholms innerstad.
I prover från påverkad miljö år 2005-2006 sågs triklosan i 1 av 9 prover (11 %) vid 0,01 ng/m^3, från Stockholms innerstad.
I **deposition** återfanns triklosan i 6 av 9 prover (67 %) i halter mellan 0,38-20 ng/m^2/dag. I Pallas nordliga bakgrundsmiljö återfanns triklosan i 2 av 2 prover vid 0,38-0,41 ng/m^2/dag medan ämnet inte kunde kvantifieras i 2 västkustprov från bakgrund. I diffust påverkad urban miljö i centrala Stockholm uppmättes triklosan i 2 av 2 prover år 2001-2002 vid 9,7-20 ng/m^2/dag och år 2006 i 2 av 3 prover (67 %) vid halter på 1,6/3,5 ng/m^2/dag.
Markprover visade triklosanhalter i 4 av 7 prover (57 %) vid 6,1-15 µg/kg TS, från punktkällor och urbant påverkad miljö. Två bakgrundsprover samt ett prov från punktkälla var utan detekterbar halt.
I sediment sågs halter av triklosan i 25 av 66 prover (38 %) vid 1-56 (median 8) µg/kg TS, varav majoriteten med ursprung i punktkällor eller i urban miljö. Dock visade ett av tre prover från bakgrundssjöar triklosaninnehåll, vid 9 µg/kg TS, i

Lilla Öresjön. Ingen tidstrend går att se mellan år 2001-2008 då både lägsta och högsta halten är från år 2008. De högsta halterna, från ca 15 µg/kg TS, kan knytas till punktutsläpp medan de nedre värdena speglar diffus miljöpåverkan.
I slam påvisades triklosan i 153 av 155 prover (99 %) vid 11-43 000 (median 1 900) µg/kg TS. 2 av proverna var dagvattensslam med låg halt triklosan i ena provet (11 µg/kg TS). Övriga prover var avloppsreningsslam med toppvärden från Fagersta ARV med 43 000 µg/kg TS och Umeå ARV på 35 000 µg/kg TS.

Tabell 7:23 a **Detektion av Triklosan** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2001-2013**)

Matris	*Antal prov*	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	***619***	**364**	**58 %**		
Biota	*52*	20	38 %	0,56-13 1,1-12	ng/g vv ng/g lv
Älg (lever)	*4*	*4*	*100 %*		
Skogssork	*13*	*5*	*38 %*	*1,1-12*	*ng/g lv*
Stare	*8*	*8*	*100 %*	*0,02-0,25*	*ng/g vv*
Daggmask	*9*	*0*	*0 %*		
Abborre	*7*	*0*	*0 %*		
Mört	*1*	*1*	*100 %*	*0,56*	*ng/g vv*
Gädda	*3*	*1*	*33 %*	*13*	*ng/g vv*
Ål	*1*	*1*	*100 %*	*0,79*	*ng/g vv*
Fisk	*3*	*0*	*0 %*		
Mussla	*3*	*0*	*0 %*		
Livsmedel	*13*	6	46 %	1,4-6,6	ng/g vv
Luft	*28*	9	32 %	0,03-0,17	ng/m^3
Deposition	*9*	6	67 %	0,38-20	ng/m^2/dag
Mark	*7*	4	57 %	6,1-15	µg/kg TS
Sediment	*66*	25	38 %	1-56	µg/kg TS
Slam	*155*	153	99 %	11-43 000	µg/kg TS
Vatten	*289*	141	49 %	0,013-6 500 000	ng/l

Vattenprover innehöll triklosan i 141 av 289 prover (49 %). Vid majoriteten av provplatser låg halterna på 1-2 000 (median 39) ng/l, medan prover från Borlänge avloppsreningsverk dock uppvisade extremt höga halter på upp till 6 500 000 ng/l. Detta kan förklaras med direktavlopp till reningsverket från en kosmetisk industri.
Precisering av vattenproverna
I *grundvatten* (2) detekterades ingen triklosan. *Regnvatten* innehöll däremot triklosan, i 1 av 3 prover (33 %) vid 12 ng/l, i prov från västkusten i närheten av industriellt påverkad miljö. I *inkommande vatten till avloppsreningsverk* påvisades triklosan i 23 av 24 prover (96 %). Av dessa höll majoriteten prover (16) en halt vid 18-1 100 ng/l (median 385 ng/l) utom i Borlänge ARV (8) där halterna låg på 910-110 000 (median 1 600) ng/l. I Borlänge ARV uppmättes även halten triklosan *i slamvatten* (7) som toppade värdena med halter på 9 300- 6 500 000 (median 130 000) ng/l. *Utgående vatten från avloppsreningsverk* innehöll triklosan i 90 av 115 prover (76 %) vid 1-820 (median 39) ng/l med högst halt från Ryaverkets ARV i Göteborg

vid 820 ng/l. Även utgående vatten från renat sjukhusvatten visar höga halter av triklosan som Karlshamns sjukhus på 340 ng/l. Borlänge ARV tycks ha haft en effektiv rening av sina höga inkommande halter av triklosan och visar i utgående vatten 11-230 (median 200) ng/l. *Lakvatten från deponier* (8) innehöll ingen triklosan. I *ytvatten från 3 bakgrundssjöar* påvisades ingen triklosan. I *ytvatten från påverkade miljöer* detekterades dock triklosan i 13 av 66 prover (20 %). Majoriteten av proverna (10) uppvisade relativt låga halter mellanvid 0,3-10 (median 2) ng/l. 3 avvikande prover med höga halter kom från; en hamn utanför en kemisk industri vid 160 ng/l), en pumpstation för avloppsvatten (460 ng/l) samt en träimpregneringsanläggning med den mycket höga halten 2 000 ng/l.

Ekotoxikologiska effektnivåer

Baktericid effekt: 10-3000 µg/l (Bhargava & Leonard 1996).
Verkan sker genom en specifik blockering av ett enzym i lipidbiosyntesen som även finns i svampar och högre växter varför troligen alger påverkas likartat.

Triklosan är starkt toxiskt för mikroorganismer men även för planktoniska alger och kräftdjur samt fiskar. Det är särskilt giftigt för alger (tabell 7:23 b) och kan orsaka negativa långtidseffekter i vattenmiljöer.

Triklosan har en hög akut toxicitet för akvatiska sötvattensorganismer med EC/LC-50 mellan 0,53-260 µg/l i alger kräftdjur och fisk, med lägsta värdet för alger, *Pseudokirchneriella subcapitata* (tabell 7:23 b).
En hög kronisk toxicitet ses också orsakad av triklosan med NOEC-värden mellan 0,5-34 µg/l, observerats på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC för triklosan är observerad hos alger (*Scenedesmus subspicatus*) på 0,5 µg/l. En säkerhetsfaktor på 10 för inlandsytvatten respektive 100 för kustvatten och marint vatten ger gränsvärden för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 0,05 µg/l (50 ng/l) respektive $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ på 0,005 µg/l (5 ng/l) vilket Naturvårdsverket rekommenderar som gränsvärden. Från dessa värden har ett rekommenderat gränsvärde på 200 µg/kg TS för triklosan beräknats i sediment då experimentella resultat saknas (Naturvårdsverket, 2008).

Toxicitetsstudier, både akuta och kroniska, har också visat att pH vid exponering är av största vikt. NOEC för vattenloppan *Ceriodaphnia dubia* vid pH 7 och pH 8,5 har visats på 6 respektive 182 µg/l triklosan, en faktor på 30x, med högst toxicitet för neutralt triklosan jämfört med joniserat (Australian Government, 2009). De flesta toxicitetsvärdena är uppmätta kring alkaliskt pH >7.5 varför toxiciteten kring neutrala eller sura förhållanden kan skilja dramatiskt från givna värden.
Data för sötvattensalger indikerar en något minskad ekotoxicitet vid närvaro av organiskt material, troligen p.g.a. minskad biotillgänglighet (Australian Government, 2009).

I en undersökning från Tyskland har man år 2006-2008 i Elbes vattensystem mätt triklosan-halter på 802 punkter (von der Ohe et al., 2012). Halter av triklosan kunde detekteras i 63 % av 6 756 prover med en median på 13 ng/l och max på 1100 ng/l. Halten av triklosan översteg i 75 % av punkterna 12 gånger PNEC-akut

(Predicted No Effect Concentration) på 4,7 ng/l för standardalgen *Selenastrum capricornotum* (tabell 7:23 b) vid 95:e percentilen (MEC_{95} = 57 ng/l).

Andra studier har funnit lägsta observerade effekt-koncentrationer (LOEC) hos algsamhällen på så lågt som 15-120 ng/l (tabell 7:23 b) vilket innebär ännu lägre NOEC (von der Ohe et al., 2012). Utifrån dessa lägre värden finns alltså god indikation för att överväga en sänkning till nya rekommenderade gränsvärden kring 0,15-1,5 ng/l som lämpliga för vattenmiljöer. von der Ohe et al. (2012) anser att tidigare riskbedömningar undervärderat riskerna för triklosan och föreslår att ämnet förs in som prioriterat ämne i EU:s vattendirektiv.

Olika marklevande organismer kan också hämmas av triklosan vilket t.ex. kan leda till störningar av kväveomsättningen i mark. Triklosan har i laboratorietest vid ≥2 mg/l setts utöva kraftig inhibering av nitrifikationsprocessen och av anaerob slamnedbrytning vid en koncentration av10 mg/l och en NOEC för nitrifikation/respiration av markbakterier på 2 mg/kg TS jord (Australian Government, 2009).

Tabell 7:23 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Triklosan**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Akut toxicitet				
EC50-Tillväxt 72h	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	0,53	µg/l
EC50-Tillväxt 48h	Hinnkräfta	*Ceriodaphnia dubia*	130	µg/l
LC50-Mortalitet 96h	Fisk	*Pimephales promelas*	260	µg/l
Kronisk toxicitet				
NOEC-Tillväxt 72h	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	0,5	µg/l
NOEC-Reprod. 7d pH7	Hinnkräfta	*Ceriodaphnia dubia*	6	µg/l
NOEC-ELS-Utv. 61d	Regnbågslax	*Oncorhynchus mykiss*	34	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			50	ng/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			5	ng/l
$PNEC_{SEDIMENT}$			200	µg/kg TS
Diverse ytterligare effektvärden				
EC50-Inhib. bioluminiscens.	Bakterie	*Vibrio fischeri*	150	µg/l
LOEC-Tillväxt 96h		Algsamhällen	0,12	µg/l
LOEC/PNEC-Fält		Algsamhällen	0,015	µg/l
NOEC-Reprod. 7d pH8,5	Hinnkräfta	*Ceriodaphnia dubia*	182	µg/l
LOEC-Mortal./tillväxt 10d	Insekt	*Chironomus tentans*	100	µg/l
LC50-Mortalitet 96h	Padda	*Bufo woodhousii*	152	µg/l
LOEC-Reprod. 21d	Groda	*Xenopus laevis*	200	µg/l
LD50-akut	Råtta	*Rattus norvegicus*	500	mg/kg/vv
NOEL-Lever/ben-förändr.	Råtta	*Rattus norvegicus*	25	mg/kg vv/dag

Data från: Austr. Gov., 2009; Brausch and Rand, 2011; DEPA, 2003; von der Ohe et al., 2012; Remberger et al., 2006; Yang et al., 2008

Hälsorisker

Ingen toxicitet på människa har verifierats utom lindriga hudirritationer vid direkt kontakt. Inga gränsvärden är heller givna för människa.

Triklosan bioackumulerar dock och uppvisar endokrina effekter i fisk och groda (Adolfsson-Erici et al., 2002; Foran et al., 2000; Ishibashi et al., 2004; Veldhoen et al., 2006) med störningar av det hormonella systemet med både androgen och estrogen påverkan. Studier på råtta visar på kraftig påverkan av triklosan på thyroidea-funktionen och därmed på den hormonella balansen (Crofton et al., 2007; Zorrilla et al., 2009) samt inhibering av hormonproduktion i testis (Kumar et al., 2008 & 2009). Nyligen har man också visat att exponering med triklosan, i doser motsvarande möjlig exponering för djur och människor, hindrar muskelkontraktioner i hjärt- och skelettmuskelceller på cellulär nivå i möss, får fisk att simma långsammare och gör både hjärt- och skelettmuskler svagare vid *in vivo*-försök på möss (Cherednichenko et al., 2012)

Det finns därför en potentiell risk för allvarlig hälsopåverkan. Även om resultaten från djurförsök bör tolkas med hänsyn till stora artskillnader bör de påvisade stora effekterna särskilt på thyroidea utvärderas, av extra vikt med tanke på risken för thyroidea-hormoners inverkan på barnets neurofysiologiska utveckling hos gravida kvinnor. (Haddow et al., 1999; Morreale de Escobar et al., 2000). Även cellförsök på humana cellinjer har påvisat endokrin påverkan (Chen et al., 2007; Gee et al., 2008).

Triklosan finns i stor omfattning i personliga hälso- och hushållsprodukter och i miljön. Det återfinns också i livsmedel som kött, ägg och fisk, fr.a. fet fisk som strömming, sill och lax. Triklosan kan tas upp genom huden, inandas via damm eller intas oralt via föda eller dryck.

Triklosan har detekterats i humant blod, urin och bröstmjölk (Adolfsson-Erici et al. 2002; Allmyr et al., 2006; Sandborgh-Englund et al., 2006). Studier på 36 gravida kvinnor varav 7 använde produkter med triklosaninnehåll; tandkräm (5), tvål (1), deodorant (1) visar på en generell närvaro av triklosan i bröstmjölk (<0,018-0,95 ng/g/vv) och blodplasma (0,010-38 ng/g/vv). Halten i plasma är betydligt högre än i bröstmjölk och det är tydligt högre halter vid exponering med produkter med triklosaninnehåll och allra högst med tandkräm (Allmyr et al., 2006; Allmyr, 2009).

I en undersökning från år 2007 identifierades triklosan i livsmedel (kött, fisk, ägg, mjölk) med halter mellan 0,02-0,15 ng/g/vv (Adolfsson-Erici & Allmyr, 2007), ca 50x lägre halter än sett tidigare på 1,4-8,4 ng/g vv (Remberger et al., 2002). Utifrån dessa lägre värden beräknades dagligt möjligt intag av triklosan till 16 ng för svenska innevånare (Allmyr, 2009). Triklosan är också uppmätt i damm i spanska hushåll (1,1 µg/g, Canosa et al., 2007) varifrån Allmyr (2009) beräknar intag av triklosan via damm till 22 (vuxna) - 55 (barn) ng/dag/person. Det beräknade totala intaget via föda och damm beräknas till en slutlig maximal plasmakoncentration på 0,0005 ng/ml triklosan, ca 4 potenser lägre än bakgrundskoncentrationen funnen i svenska personer på 0,1-8,1 ng/ml (Allmyr et al. 2006; Sandborgh-Englund et al., 2006). Omräknat med de högre födohalterna mätta av Remberger et

al, (2002) närmar sig värdet ca 25 % av lägst mätta plasmakoncentration, varvid resterande 75 % skulle härröra från annan exponering.

Halterna i plasma av triklosan överstiger klart nivåerna i bröstmjölk och det har inte bedömts som troligt att skadliga nivåer uppnås i ammande barn (Dayan, 2007). Däremot finns en potentiell risk hos gravida kvinnor för överföring av triklosan från blodplasma via placenta till foster med risk för endokrin påverkan och utvecklingsskador.

Det är visat att intaget triklosan snabbt upptas och elimineras i plasma med en halvtid på 21 h och återgång till basnivå efter 8 dagar (Sandborgh-Englund et al., 2006). Kronisk ackumulering i människa har inte påvisats; däremot har det påvisats en steady-state systemcirkulation av triklosan på 14-21 ng/ml i blod vid regelbunden tillförsel via tandkräm 2 ggr. dagligen under 12 veckor (Bagley and Lin, 2000).

Exkretion sker fr.a. via urin. Det har t.ex. visats i USA att 2003-2004 hade 75 % av innevånarna över 5 år triklosan i urinen (Calafat et al., 2008) i halter mellan 2,4-3790 µg/l med geometriskt medelvärde på 13 µg/l.
Modelleringar i USA (Rodricks et al. 2010) och Australien 2009 (Australian Government, 2009), räknar på hälsorisker vid påverkan av triklosan vid exponering för triklosan dels för arbetare inom triklosan-tillverkning/hantering och dels vid allmän exponering för triklosan från diverse konsumentprodukter. Vid riskbedömningen har man utgått från uppskattat triklosan-upptag och toxicitetsdata från råtta eller hamster på NOAEL för leverskada och tillväxt m.m. mellan 40-53 mg/kg/dag. Somliga av dessa toxicitetsstudier är dock industristyrda (bl.a. Ciba) och bör studeras noggrant men framstår som relevanta(?). Studier på mus har visat LOAEL på 25 mg/kg men mus skadorna har analyserats avvikande från human fysiologi. Modellerna räknar inte med intag från föda. Utfallet har generellt visat på god riskmarginal med riskfaktorer mellan 630-1000 i USA.

I Australien såg man hos industriexponerade arbetare riskfaktorer mellan 32-6897, för vuxna normalexponerade 69-205 samt för barn 370-563. För intag av triklosan hos spädbarn via amning beräknades i USA (Dayan 2007; CIBA, 1998) en faktor på 6757 och i Australien på 4073 (Australian Government, 2009). Riskfaktorer >100 anses betryggande med en faktor 10 vardera för variabilitet inom och mellan arter. Detta innebär att en del industriexponerade arbetare i Australien och vissa normalexponerade innevånare skulle löpa en möjlig hälsorisk.

Norska studier har visat att triklosan också kan bidra till ökande risker av allergiutveckling hos barn (Bertelsen et al., 2012), liknande resultat har rapporterats från USA (Clayton et al., 2011).

Oro finns även för resistensbildning hos bakterier mot triklosan vid detta omfattande bruk som baktericid och en möjlig överföring hos bakterier av resistens även mot antibiotika.

Ackumulerbarhet och nedbrytning -p b T -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas triklosan existera i både gasfas och partikulär fas i atmosfären. I gasfas degraderas triklosan av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på 24 h. Partikulärt bunden triklosan i luften kan utfalla som deposition (HSDB-Triclosan, 2012).

Volatilisering av triklosan från jord och vatten förväntas försumbar med beaktande av ämnets både låga ångtryck och Henrys lags konstant.

Triklosan har med både ett mycket högt log K_{OW} på 4,9 och K_{OC} på 832-15 892 ml/g en mycket låg rörlighet i jord och adsorberar till organiskt material och partiklar (HSDB-Triclosan, 2012). pKa för triklosan är 8,1 vilket innebär att ämnet delvis dissocierar till sin anjonform i miljön. Triklosan är ett ämne med flera funktionella grupper som både en fenol och en eter. Det är en klorerad fettlöslig kemisk substans som är stabil i sin ojoniserade form, vid pH >8 och 20 °C är en betydande del joniserat varvid det sker en betydande fotolys i ytvatten (Lindstrom et al., 2002; Tixier et al., 2002). Triklosan är inte lätt biodegraderbart i jord men har setts bryta ned fotolytiskt med en halveringstid på 17 dagar. Metylering av fenolgruppen kan ske mikrobiellt, bl.a. vid aktiv slambehandling i reningsverk, vilket genererar metyltriklosan som är mer lipofilt, bioackumulerande samt stabilt mot fotolys. Vid förbränning av triklosan kan högklorerat dioxin bildas medan fotolys kan omvandla triklosan till lågklorerat dioxin (2,8-DCCD) och 2,4-diklorfenol (Latch et al., 2005).

Triklosan förväntas att i vatten/sediment-system snabbt fördela sig till partiklar och sediment beroende av sitt höga både log KOW samt KOC. I vattenfasen kommer dock triklosan med sitt pKa på 8,1 till stor del att dissociera till sin anjonform vilken inte volatiliserar eller adsorberas till organiskt material varför en viss mängd kan passera reningsverken opåverkat och släppas ut i recipienter. (Lindström et al., 2002; Tixier et al., 2002). Ämnet förväntas inte att hydrolysera men bryts i vatten ned snabbt genom fotolys med halveringstid på 8 dagar i sötvatten och 4 dagar i havsvatten.

Triklosan kan inte betraktas som persistent (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

En endast svag biomagnifiering har setts i fisk (Oryzias latipes) med BCF på 3-90 l/kg (HSDB-Triclosan, 2012) varför substansen inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium B: BCF >2 000 l/kg; ECHA-REACH, 2012). Man har i en undersökning sett att sojaplantor tar upp triklosan från avfallsslam-behandlad jord (Wu et al. 2010), även upptag i morotsplantor har påvisats (Macherius et al., 2002). Triklosan tas upp i högre organismer men som fenoliskt ämne utsöndras det relativt snabbt (Sandborgh et al., 2006; WSP 2013).

Triklosan är att betrakta som toxiskt: De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) för ämnets påverkan av akvatiska organismer är låga, med det lägsta värdet uppmätt för alger (*Scenedesmus subspicatus*) på 0,5 µg/l vilket är klart under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på hög akut toxicitet, med lägst uppmätta EC50-värdet för alger (*Pseudokirchneriella subcapitata*) på 0,53 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) riskklassas triklosan som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Triklosan förekommer i stor utsträckning i hygienprodukter som tandkrämer, deodoranter och kosmetika, i ytskikt på t.ex. bänkskivor samt i s.k. antibakteriella och

antiodör-textilier och sportprodukter. En diffus spridning är mest trolig med koncentration i breda konsumentprodukter. Efter användning/tvätt hamnar triklosaninnehållet till sist i våra avloppssystem. En del renas bort i avloppsverk och anrikas i slammet medan en del kvarstår i utgående vatten. Kemikalieinspektionen har visat att plagg med triklosan släppt tvättas snabbt ur kläder, efter 10 tvättar hade 64-84 % läckt ur (Kemikalieinspektionen, 2011).

Sammanfattning

Triklosan återfanns i hög frekvens, totalt 58 %, i Naturvårdsverkets screeningverksamhet mellan år 2000-2013. Ämnet påvisades i alla undersökta matriser och var särskilt frekvent i; slam (99 %), deposition (67 %), mark (57 %), vatten (49 %) och livsmedel (46 %) samt vid något lägre fynd-frekvens i; biota (38 %), sediment (38 %) och i luft (32 %).

I biota sågs i bakgrundsmiljö triklosan vid höga halter i alla samlingsprov från älglever från bakgrundsmiljöer från södra till norra Sverige (Remberger et al., 2002). I stare från bakgrundsmiljö uppmättes triklosan i muskelprover från 8 olika övervakningslokaler i södra delen av Sverige år 2006 (Odsjö et al., 2008). Mätbara halter detekterades i alla lokaler med högsta halten från sydvästra och lägsta i Tiveden. Oflygga starungar har använts länge i den terrestra miljöövervakningen av jordbrukslandskapet. Deras föda, främst bestående av små evertebrater, är insamlad i omedelbar närhet till boet varför de väl representerar området de fångas i. I daggmask från bakgrundsmiljö, en födokandidat för stare, sågs dock ingen detekterbar triklosanhalt, eventuellt beroende på svårigheter att detektera små mängder av ämnet (Lind, 2011).

Analyser på långsvansad skogssork (*Myodes glareolus*) från år 2001, i bakgrundsmiljö i skog och fjäll i södra, mellersta och norra Sverige, visade detekterbar närvaro av triklosan i alla lokaler vid 38 %) (Lind & Odsjö, 2010) med högsta halten från Ammarnäs (Lind & Odsjö 2010).

Sammantaget visar den omfattande triklosannärvaron i älg, stare och skogssork från bakgrundsmiljö på ämnets stora diffusa spridning i miljön även till annars opåverkad miljö, troligen genom luftspridning och deposition.

Vid punktkälla kunde triklosan påvisas i både ål och gädda, från Guttasjön vid textilindustrier varvid halten i gädda var särskilt hög (Remberger et al, 2002). Även i en mört från urbant påverkad miljö kring Stockholm detekterades triklosan (Remberger et al., 2006). Fisk har uppvisat halter av triklosan i fr.a. marin miljö med högre halt närmare utsläppspunkten och en större mängd i fet fisk. Ingen risk kan idag anges för de halter som idag uppmätts men en viss försiktighet för fångster kring avloppsutsläpp kan rekommenderas (Adolfsson-Erici et al., 2003; Remberger et al., 2002; Naturvårdsverket, 2005).

I livsmedels-prover från år 2001 innehöll cerealier, frukt, grönsaker och torsk/gädda/hel strömming ingen triklosan. Däremot sågs i äggula, fett från nötkött, ål, lax, och strömmingsfilé triklosanhalter mellan 1,4-6,6 ng/g vv med högst halter i äggula, nötfett och strömmingsfilé (Remberger et al., 2002) men ingen risk har

kunnat påvisas. I en undersökning från år 2007 uppmättes dock triklosan i livsmedel (kött, fisk, ägg, mjölk) vid ca 50 gånger lägre halter (Adolfsson-Erici & Allmyr, 2007) än sett år 2001.

I **luft** påvisades triklosan år 2001 i alla prover från bakgrundsmiljö på västkusten och från norra Finland, vid låga halter, men däremot inte alls år 2005. I påverkad miljö sågs triklosan i nära hälften av proverna, vid högst halter i Stockholms innerstad, med höga halter triklosan år 2001 medan halterna och fynd-frekvensen hade minskat betydligt år 2005-2006.

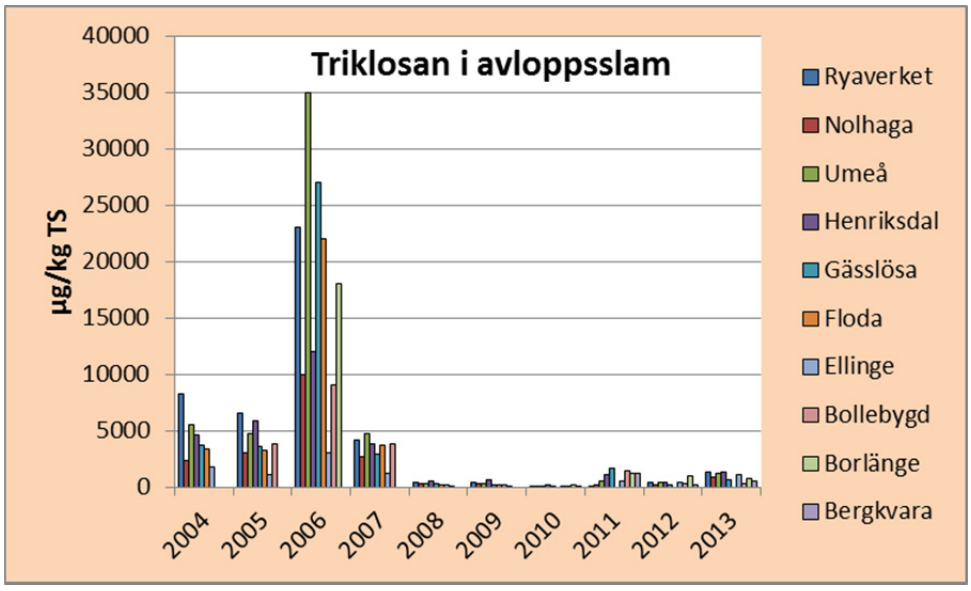
I **deposition** återfanns triklosan år 2001 i 100 % av proverna från bakgrundsmiljö i norra Finland men ej alls på västkusten. I diffust påverkad urban miljö i centrala Stockholm uppmättes triklosan i de flesta prover både år 2001-2002 och år 2006, dock med en minskning år 2006 av halterna till ca 1/5 jämfört med år 2001-2002.

Luft-och depositionsproverna visar tillsammans på en omfattande diffus spridning av triklosan även till avlägsna bakgrundsmiljöer. En tydlig trend ses dock, både i bakgrundsmiljö och påverkad miljö, med en minskning av både fynd-frekvenser och halter av triklosan mellan år 2001 och år 2006.

Markprover visade triklosanhalter i 71 % vid låga halter, vid punktkällor och i urbant påverkad miljö medan ingen halt sågs i bakgrundsmiljö.

I sediment sågs triklosan vid till synes måttliga halter, under rekommenderat gränsvärde, varav majoriteten med ursprung i punktkällor eller urban miljö. Dock visade ett prov från bakgrundssjön Lilla Öresjön ett lågt triklosaninnehåll Denna sjö visade sig dock ha en viss påverkan från enskilda avlopp från fritidshus och påvisade även läkemedelsrester och koffein (Woldegeorgis et al., 2007).

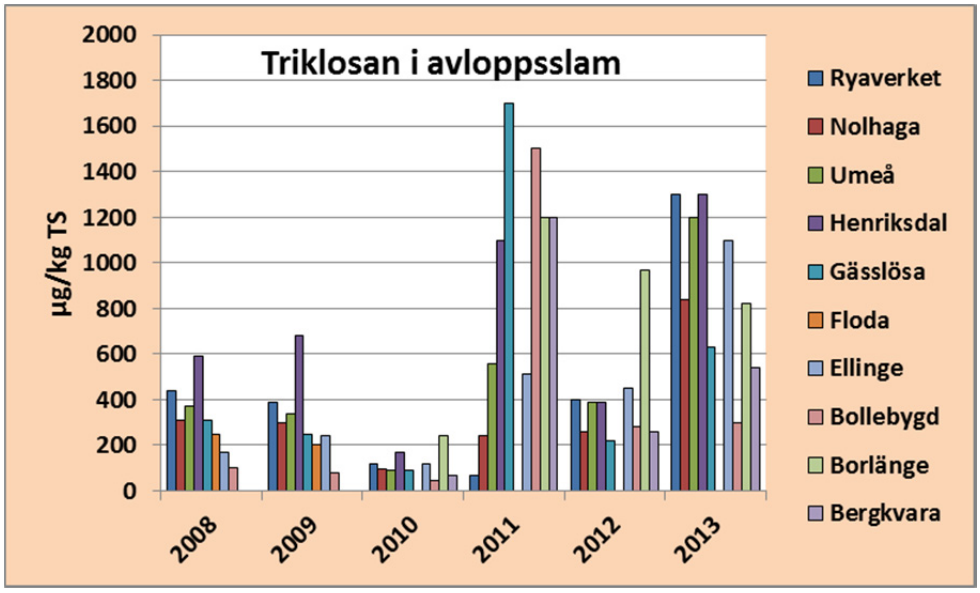
Figur 7:1 Triklosan analyserat i slam från kommunala avloppsreningsverk 2004-2013



I slam från avloppsreningsverk påvisades triklosan i 99 % av proverna påvisande ämnets mycket omfattande diffusa spridning.

Maximal halt påvisades i Fagersta by år 2005 på mycket höga 43 000 µg/kg TS. Sedan Naturvårdsverket tidigare identifierade triklosan i höga halter speciellt i avloppsslam har sedan år 2004 triklosan infogats i en tidsserie med kontinuerlig övervakning i slam från kommunala reningsverk runtom i Sverige (Haglund & Olofsson, 2007-2014). En tydlig tidstrend av triklosan kan observeras i dessa med en klar topp år 2006 med mycket höga värden upp till 35 000 µg/kg TS, i Umeå ARV, efter vilket halterna drastiskt har minskat. Denna minskning representerar utfasningen av flertalet konsumentprodukter innehållande triklosan, som tandkräm och hygienprodukter. Från år 2008 är halterna nere i en bråkdel av 2006 års tal med en fortsatt trend nedåt, med de lägsta värdena år 2010 (47-240 µg/kg TS). Värdena är under eller i nivå med det beräknade gränsvärdet för triklosan i sediment på 200 µg/kg TS vilket i viss mån kan användas även på avloppsslamför indikation om toxicitetsrisk. Det kan dock noteras att 2011 års värden (66-1700 µg/kg TS) antyder en uppgång som är stor jämfört med år 2010 men liten jämfört med tidigare toppar (figurer 7:1 och 7:2). Triklosanhalterna år 2012 är något lägre igen men fortsatt högre än 2010 medan 2013 års prover återigen är högre, klart överstigande gränsvärdet för sediment. Detta mönster kan antyda en trend av triklosan i avloppsslam mot ökande halter. Alternativt visar det på en liten variation i mätningen av låga halter nära detektionsgränsen. En fortsatt uppmärksamhet på denna möjliga trend uppåt bör iakttas då den skulle kunna representera utsläpp från nya produkttyper innehållande triklosan som t.ex. s.k. antibakteriella textilier.

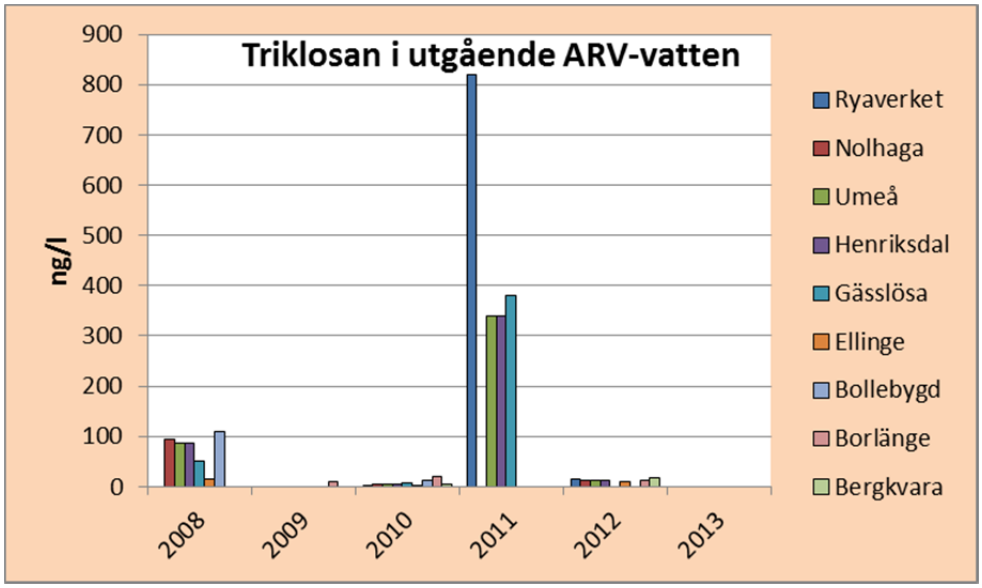
Figur 7:2 Triklosan analyserat i slam från kommunala avloppsreningsverk 2008-2013



Vattenprover innehöll till stor andel triklosan. Vid majoriteten av provplatser låg halterna på 1-2 000 (median 39) ng/l, medan prover från Borlänge avloppsreningsverk uppvisade extremt höga halter på upp till 6 500 000 ng/l. Detta kan förklaras med direktavlopp till reningsverket från en kosmetisk industri. I ett separat direkt-

tillflöde med industriellt tvättvatten från kosmetikaindustrin uppmättes år 2007 triklosan vid 84 000 ng/l (Kaj et al. 2007; Naturvårdsverket, 2007).
I prover från avloppsreningsverk representativt för diffus spridning påvisades triklosan i *inkommande vatten* vid 96 % vid höga halter (18-1 100 ng/l) utom i Borlänge ARV där halterna påverkade av en kosmetikaindustri låg mycket högt vid 910-110 000 ng/l och i *slamvatten* med extremhalter på 9 300- 6 500 000 ng/l.
I *utgående vatten* påvisades också triklosan i stor omfattning (76 %, 1-820 ng/l). Triklosan är infogat i en tidsserie med kontinuerlig övervakning av vatten från kommunala reningsverk runtom i Sverige (Haglund & Olofsson, 2011b; 2013; 2014). Under perioden 2008-2013 kan man år 2008 se prover med triklosantoppar kring 100 ng/l (figur 7:3). Därefter sjunker halterna år 2009 och år 2010 till nära detektionsgränsen kring 10 ng/l, år 2011 uppvisas mycket höga halter kring 300-800 ng/l för att sedan sjunka till detektionsgränsen år 2012 och ej ses alls år 2013. De höga halterna år 2011 överskrider kraftigt det rekommenderade akvatiska gränsvärdet på 50 ng/l. Toppen för triklosan i utgående vatten år 2011 överensstämmer också med toppen för avloppsslam samma år. Dessa höga triklosanhalter i utgående ARV-vatten späds dock i allmänhet ut snabbt vid utsläpp till recipienter. Värdena de sista åren visar också att triklosan verkar ha stabiliserats till enbart avloppsslammet. Fortsatt mätning och uppmärksamhet är dock nödvändigt.

Figur 7:3 Triklosan analyserat i utgående vatten från avloppsreningsverk 2008-2013



Även utgående vatten från renat sjukhusvatten visar höga halter av triklosan. som Karlshamns sjukhus på 340 ng/l. Borlänge ARV tycks ha haft en effektiv rening av sina höga inkommande halter av triklosan och visar i utgående vatten normala ARV-halter.

I *grundvatten* sågs ingen triklosan medan *regnvatten* innehöll ämnet (33 %, 12 ng/l) i påverkad miljö. Detta visar åter på en atmosfärisk spridning av triklosan som en spridningsväg. I *lakvatten från deponier* detekterades ingen triklosan.
I *ytvatten* från bakgrundsmiljö påvisades ingen triklosan.
I *ytvatten* från påverkade miljöer detekterades dock triklosan vid 20 %. Majoriteten av proverna uppvisade relativt låga halter mellan 0,3-10 ng/l medan prover med höga halter kom från punktkällor med halter upp till 2 000 ng/l med klara effektrisker för den akvatiska miljön.

Överskrids effektnivåer?

Ytvatten på 0,3-10 ng/l har generellt påvisats i svensk miljö och ligger under nuvarande rekommendation men klart över gränsen för möjlig påverkan på de känsligaste algsamhällena och därmed störning av balansen i ekosystemen. Dessutom har värden kring punktkällor visat på halter av triklosan upp till 2 000 ng/l med en tydlig toxicitetsrisk för akvatisk miljö.
Ingen risk för dricksvattenpåverkan kan dock ses med ett gränsvärde indikerat på 1,75 mg triklosan/l (Naturvårdsverket, 2008).
Utgående avloppsvatten har så sent som år 2011 visat triklosanhalter upp till 820 ng/l. Dessa halter överskrider föreslaget gränsvärde, PNEC, med ca 16 gånger vilket är beaktansvärt ur risksynpunkt för pelagialens planktonsamhällen, särskilt lokalt nära utsläppen. Emellertid har halten triklosan i utgående ARV-vatten vid de senaste mätningarna sjunkit till under detektionsgränsen.
Avloppsslam innehåller en hög halt triklosan men halterna minskade drastiskt från maximum på 43 000 µg/kg TS år 2005 till värden år 2011 på mestadels under 200 µg/kg TS, gränsvärdet rekommenderat för den likartade matrisen sediment. Detta är positivt och visar på god effekt av konsumentpåverkan och uppströms upplysningsverksamhet.
År 2012-2013 har dock halterna en viss ökande trend upp mot 1 200 µg/kg TS vilket överstiger gränsvärdet upp till 6 gånger. Spridning av triklosan-anrikat avloppsslam som sprids till åkermark kan anrikas i grödor och hamna i vår föda varför den fortsatta triklosanhalten i avloppsslam nogsamt bör följas.

Slutsatser

- Triklosan har påvisats i mycket hög frekvens i Sveriges miljö, i alla matriser, ofta vid höga halter.
- I biota har triklosan påvisats i avlägsen opåverkad miljö i älg och skogssork visande på ämnets diffusa spridning, troligen via luft och deposition. Vid punktkällor och påverkad miljö har triklosan också påvisats i fisk varvid ingen risk kan anges för de halter som uppmätts men en viss försiktighet för fångster kring avloppsutsläpp kan rekommenderas.
- I livsmedel innehöll äggula, fett från nötkött, ål, lax, och strömmingsfilé triklosanhalter men ingen risk har kunnat påvisas.
- I luft och i deposition har triklosan detekterats både i avlägsen bakgrundsmiljö, visande på långväga spridning, och i påverkad miljö, med särskilt hög halt vid punktkällor. En tydlig trend ses dock, både i bakgrundsmiljö

och påverkad miljö, med en minskning av både fynd-frekvenser och halter av triklosan mellan år 2001 och år 2006.

- Triklosan har även påvisats spridas atmosfäriskt via nederbörd.
- I mark och sediment har triklosan påvisats frekvent i påverkad miljö, i till synes låga halter utan effektpåverkan, men ej i bakgrundsmiljö.
- I ytvatten har triklosan inte setts i bakgrundsmiljö men vid ca 20 % i påverkad miljö. Triklosan har påvisats vid halter under nuvarande gränsvärdesrekommendation men klart över gränsen för möjlig påverkan på de känsligaste algsamhällena och därmed störning av balansen i ekosystemen. Dessutom har värden kring punktkällor visat mycket höga halter av triklosan med en tydlig toxicitetsrisk för akvatisk miljö.
- En omfattande diffus spridning kan iakttas i avloppsreningsverk där närapå 100 % av alla slamprover och inkommande vatten innehöll triklosan och ca 75 % av utgående vatten.
- Efter en tidigare stark ökning av triklosan i våra avloppsverk med en stor topp år 2006 har ämnet nu minskat kraftigt i avloppsslam och utflöden. Detta beror till stor del på en utfasning på svenska marknaden av främst hygienprodukter som tandkräm, tvål, deodoranter och kosmetika. Denna förändring har skett efter upplysning, debatt och anpassning av dagligvaruhandeln till opinion och konsumentkrav.
- Utgående avloppsvatten har dock nyligen igen uppvisat höga triklosanhalter kraftigt överskridande föreslaget gränsvärde, ur risksynpunkt för pelagialens planktonsamhällen, särskilt lokalt nära utsläppen. Emellertid har halten triklosan i utgående ARV-vatten vid de senaste mätningarna sjunkit till under detektionsgränsen. En ekosystempåverkan på lång sikt kan inte uteslutas då det har påvisats effekter på tillväxt och fortplantning av akvatiska organismer, även vid mycket låga triklosanhalter.
- En möjlig trendökning av triklosan i avloppsslam är också indikerad de senaste åren med halter överstigande gränsvärden. Spridning av triklosananrikat avloppsslam som sprids till åkermark kan anrikas i grödor och hamna i vår föda varför den fortsatta triklosanhalten i avloppsslam nogsamt bör följas.
- Det gäller också att vara fortsatt vaksam på utsläpp från befintliga produkter samt nya produkter som t.ex. s.k. antibakteriella textilier. Dessa nya produkter tycks heller inte ha en funktion att fylla då de enligt konsumentundersökningar har lika stor odör som traditionella textilier samt snabbt släpper sitt triklosaninnehåll vid tvätt och dessutom inte tvättas mindre ofta.
- I människa har triklosan påvisats i blodplasma, bröstmjölk och urin. Resultat från djurförsök och på humana celler visar på endokrina störningar, skador på hjärt- och skelettmuskel leverskador samt ökad risk för barnallergi varför försiktighetsprincipen bör gälla och begränsa utsläpp av triklosan till miljön så långt som möjligt.
  Sammantaget bör stor försiktighet iakttas för att undvika möjlig exponering för triklosan.

- Därför rekommenderas att triklosanhalter i avloppsslam och utgående vatten fortsatt bör undersökas för att kontrollera ändringar och för att kunna återbörda slammet till åkermark som växtnäring. Halten triklosan som uppmätts i human plasma och bröstmjölk i Sverige har även visat en relativt hög allmän bakgrundsnivå. Ursprunget till denna bakgrundshalt är ännu inte definierad varför fortsatt monitorering är av vikt.
- Registreringen av nya biocidprodukter innehållande triklosan bör i möjligaste mån begränsas. Tidigare undersökning har också visat på konsumenters, som t.ex. blivande mödrars, ovetskap om sitt triklosanintag via produkter varför fortsatt upplysning och mycket tydlig märkning av alla triklosanhaltiga varor och produkter är av stor vikt.

Referenser

Adolfsson-Erici M, Pettersson M, Parkkonen J & Sturve J, 2002. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. Chemosphere, **46**:1485–1489.

Adolfsson-Erici M, Johansson C, Petterson M, 2003. Screening av Triclosan i reningsverk och recipienter. ITM, Stockholms University. ITM rapport 116, Institutionen för tillämpad miljökemi, Stockholms universitet 2003 på uppdrag av Naturvårdsverket.

Adolfsson-Erici M och Allmyr M, 2007. Antibakteriellt behandlade konsumentprodukter – källa till exponering av människa och miljö? En rapport från Institutionen för Tillämpad Miljövetenskap, ITM, Stockholms universitet i samarbete med Miljöförvaltningen i Stockholms Stad och Stockholm Vatten.

Allmyr A, Adolfsson-Erici M, McLachlan MS& Sandborgh-Englund G, 2006. Triclosan in plasma and milk from Swedish nursing mothers and their exposure via personal care products. Science of the Total Environment, **372**(1):87–93.

Allmyr M, 2009. On the fate of triclosan in humans, THESIS. Department of Dental medicine, the Karolinska Institute and Stockholm University.

Australian Government, department of Health and Ageing, 2009. Triclosan. Priority existing chemical assessment report no. 30 of the National Industrial Chemicals Notification and Assessment scheme (NICNAS)

Bagley DM & Lin YJ, 2000. Clinical evidence for the lack of triclosan accumulation from daily use in dentifrices. American Journal of Dentistry, 13 148-152.

Bhargava HN & Leonard PA, 1996. Triclosan: applications and safety. American Journal of Infection Control, 24 (3):209–218.

Bertelsen RJ, Longnecker MP, Løvik M, Calafat AM, Carlsen K-H, London SJ & Lødrup Carlsen KC, 2012. Triclosan exposure and allergic sensitization in Norwegian children.

Brausch JM & Rand GM, 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. Chemosphere 82: 1518-1532:

Calafat AM, Ye X, Wong L, Reidy JA & Needham LL, 2008. Urinary concentrations of triclosan in the U.S. population: 2003 – 2004. Environmental Health Perspectives, 116(3): 303-307.

Canosa P, Perez-Paladios D, Garrido-Lopez A, Tena MT, Rodriguez I & Rubi E, 2007. Pressurized liquid extraction with in-cell clean-up followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry for the selective determination of parabens and triclosan in indoor dust. Journal of Chromatography A, 1161-105-112.

Chen JG, Ahn KC, Gee NA, Gee SJ, Hammock BD & Lasley BL, 2007. Antiandrogenic properties of parabens and other phenolic containing small molecules in personal care products. Toxicology and Applied Pharmacology 221: 278-284.

Cherednichenko G, Zhang R, Bannister RA, Timofeyev V, Li N, Fritsch EB, Feng W, Barrientos GC, Schebb NH, Hammock BD, Beam KG, Chiamvimonvat N, & Pessah

IN, 2012. Triclosan impairs excitation–contraction coupling and Ca2+ dynamics in striated muscle. Proceedings of the National Academy of Sciences, 109: 14158–14163.

Ciba, 1998. Irgasan DP300, Irgacare MP Toxicological and ecological data. Official Registration. Broschure nr 2521. Publication Ag B2521e Ciba Speciality Chemical Holding Inc

Clayton EM, Todd M, Dowd JB & Aiello AE, 2011. The impact of bisphenol A and triclosan on immune parameters in the U.S. population, NHANES 2003-2006. Environmental Health perspectives 119: 390-396.Gee

Crofton KM, Paul KB, de Vito MJ & Hedge JM, 2007. Short-term in vivo exposure to the water contaminant triclosan: Evidence for disruption of thyroxine. Environmental Toxicology and Pharmacology 24: 194-197.

DEPA, 2003. Danish Environmental Protection Agency, 2003. Fate and effects of triclosan. Samsoe-Petersen L, Winther-Nielsen M & Madsen T (eds.), DHI Water Environment, Danish Environmental Protection Agency, Danish Ministry of the Environment.

Dayan, A.D. Risk assessment of triclosan [Irgasan®)] in human breast milk. Food and Chemical Toxicology, Volume 45, Number 1 pp. 125-129, 2007.

EC COLIPA, 2007. European Commission, Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) SCCP/1251/09, 2010. Opinion on triclosan antimicrobial resistance. SCCS approved this opinion at its 7th plenary of 22 June 2010 after public consultation European Commission, Health & Consumers Directorate C: Public Health and Risk Assessment Unit C7. Triclosan consumption derived from COLIPA 2007 (The European Association of the Cosmetics Industry.

Foran CM, Bennett ER & Benson WH, 2000. Developmental evaluation of a potential nonsteroidal estrogen: triclosan. Marine Environmental Research, 50 (1-5):153-156.

Gee R H, Charles A, Taylor N & Darbre P D, 2008. Oestrogenic and androgenic activity of triclosan in breast cancer cells. Journal of Applied Toxicology 28: 78–91.

Haddow J E, Palomaki G E, Allan W C, Williams J R, Knight G J, Gagnon J, O'Heir CE, Mitchell M L, Hermos R J & Waisbren S E, 1999. Maternal thyroid deficiency during pregnancy and subsequent neuropsychological development of the child. New England Journal of Medicine 341: 549–555.

Haglund P & Olofsson U. Kemiska institutionen vid Umeå universitet på uppdrag av Naturvårdsverket.

2007. Miljöövervakning av slam. Redovisning av resultat från 2004, 2005 och 2006 års provtagningar.

2008. Miljöövervakning av slam. Redovisning av resultat från 2007 års provtagning.

2010. Miljöövervakning av slam. Redovisning av resultat från 2008 års provtagning (inklusive en sammanfattning av åren 2004-2008).

2011a. Miljöövervakning av slam. Redovisning av resultat från 2009 års provtagning (inklusive en sammanfattning av åren 2004-2009).

2011b. Miljöövervakning av utgående vatten & slam från svenska avloppsreningsverk. Resultat från år 2010 och en sammanfattning av slamresultaten för åren 2004-2010

2013. Miljöövervakning av utgående vatten & slam från svenska avloppsreningsverk. Resultat från år 2011 och en sammanfattning av slamresultaten för åren 2004-2011.

2014. Miljöövervakning av utgående vatten & slam från svenska avloppsreningsverk. Resultat från år 2012 och 2013 och en sammanfattning av slamresultaten för åren 2004-2013

HSDB-Triclosan, 2012. Hazardous Substances Data Bank, Triclosan, uppdaterad 2012-10-12. URL: (sidan besökt 2014-09-07) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~4QOPn6:1

Ishibashi H, Matsumura N, Hirano M, Matsuoka M, Shiratsuchi H, Ishibashi Y, Takao Y & Arizono K, 2004. Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka Oryzias latipes and induction of hepatic vitellogenin. Aquatic Toxicology, 67 (2): 167-179.

Kaj L, Ekheden Y, Dusan B , Hansson K, Palm Cousins A, Remberger M, Brorström-Lundén E och Schlabach M, 2007. Screening 2004 – uppföljningsprojekt. Analys av oktaklorstyren, flyktiga metylsiloxaner, vissa fenoler och endosulfan. Rapport B1745 från IVL, Svenska Miljöinstitutet AB på uppdrag av Naturvårdsverket.

Kemikalieinspektionen, 2011. Antibakteriella ämnen läcker ut från kläder vid tvätt – analys av silver, triklosan och triklokarban i textilier före och efter tvätt. PM 4/11 från Kemikalieinspektionen.

Kumar V, Balomajumder C & Roy P, 2008. Disruption of LH-induced testosterone biosynthesis in testicular Leydig cells by triclosan: Probable mechanism of action. Toxicology 250: 124-131.

Kumar V, Chakraborty A, Kural MR & Roy P, 2009. Alteration of testicular steroidogenesis and histopathology of reproductive system in male rats treated with triclosan. Reproductive Toxicology 27: 177-185.

Latch D, Packer J, Stender B, Van Overbeke J, Arnold W & McNeill K, 2005. Aqueous photochemistry of triclosan: Formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8- dichlorodibenzo p-dioxin, and oligomerisation Products. Environmental Toxicology and Chemistry, 24(3):517–525.

Lind, Y & Odsjö, T, 2010. Metals and organic contaminants in bank voles (*Myodes glareolus*) from northern, central and southern Sweden. Nordiska Riksmuseet

Lind, Y. (2011) Metals and organic contaminants including pesticides and musk substances in earthworms from three localities in Sweden. Nordiska Riksmuséet.

Lindström, A., Buerge, I.J., Poiger, T., Bergqvist, P.-A., Muller, M.D. & Buser, H.-R., 2002. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and waste water. Environmental Science and Technology, 36, 2322-2329.

Morreale de Escobar G, Obregon M J & Escobar del Rey F, 2000. Is neuropsychological development related to maternal hypothyroidism or to maternal hypothyroxinemia? Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism 85:3975–3987.

Naturvårdsverket, 2005. Miljöfarliga ämnen i miljön? Resultat från Miljöövervakningens Screeningprogram 1996 – 2003. Rapport 5449, februari 2005.

Naturvårdsverket, 2007. Vilka halter av miljöfarliga ämnen hittar vi i miljön? Miljöövervakningens Screeningprogram 2005–2007. Rapport 5744, september 2007.

Naturvårdsverket, 2008. Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen. Stöd till vattenmyndigheterna vid statusklassificering och fastställande av MKN. Rapport 5799, april 2008.

Odsjö T, Nyberg, E och Bignert, A, 2008. Metals and Organic Contaminants in Starling *(Sturnus vulgaris*) from central and southern Sweden. Comments Concerning the National Swedish Contaminant Monitoring Programme in Terrestrial Biota, Nordiska Riksmuseet.

von der Ohe PC, Schmitt-Janssen M, Slobodnik J & Brack W, 2012. Triclosan – the forgotten priority substance? Environmental Science and Pollution Research International, 19:585-91.

Remberger M, Sternbeck J, Strömberg K, 2002. Screening av triclosan och visa bromerade fenoliska ämnen i Sverige. Rapport B1477-2 från IVL, Svenska Miljöinstitutet AB på uppdrag av Naturvårdsverket.

Remberger M, Woldegiorgis A, Kaj, L, Andersson J, Palm Cousins A, Dusan B, Ekheden Y & Brorström-Lundén E, 2006. Results from the Swedish screening 2005. Subreport 2: Biocides. Report B1700 from IVL, the Swedish Environmental Research Institute on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, Naturvårdsverket

Rodricks JV, et al. Triclosan: a critical review of the experimental data and development of margins of safety for consumer products. Critical review of toxicology.

Sandborgh-Englund G, Adolfsson-Erici M, Odham G & Ekstrand J, 2006. Pharmacokinetics of triclosan following oral ingestion in humans. Journal of Toxicology and Environmental health, Part A, 69: 1861-1873.

Tixier C, Singer HP, Canonica S & Muller SR, 2002. Phototransformation of triclosan in surface waters: A relevant elimination process for this widely used biocide –Laboratory studies, field measurements, and modeling. Environmental Science and Technology, 36:3482–3489.

Veldhoen N, Skirrow RC, Osachoff H, Wigmore H, Clapson DJ, Gunderson MP, Van Aggelen G & Helbing CC, 2006. The bactericidal agent triclosan modulates thyroid

hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development. Aquatatic Toxicology, 80(3):217-227.

Woldegeorgis A, Green J, Remberger M, Kaj L & Brorström-Lundén E, 2007. Results from the Swedish screening 2006. Subreport 4: Pharmaceuticals. Report B1751 from the Swedish Environmental Research Institute IVL, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, Naturvårdsverket.

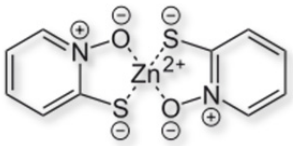
Zorrilla LM, Gibson EK, Jeffay SC, Crofton KM, Setzer WR, Cooper RL & Stoker TE, 2009. The effects of triclosan on puberty and thyroid hormones in male wistar rats. Toxicological Sciences 107: 56-64.

7.24 Zinkpyrition

Fysikaliska egenskaper

$C_{10}H_8N_2O_2S_2Zn$

CAS#:	13463-41-7
MW:	317,7
Synonym:	2-pyridintiol-1-oxid, zink-salt; ZnPT
Eng:	Zinc pyrithione / el. Pyrithione zinc
IUPAC:	Bis[1-Hydroxy-2(*1H*)-pyridinethionato-O,S]-T-4 zinc
Smältpunkt:	240 °C, sönderfaller
Vattenlöslighet:	4,9 mg/l (20 °C)
Ångtryck:	< $1.0x10^{-6}$ Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	0,97 (25 °C)
K_{OC}:	794-10 000 ml/g
Henrys lags K_H:	< 5×10^{-5} Pa m³/mol Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	-



Data från: IVL B2137, 2013; SCCS, 2013; Madsen et al., 2000; ECHA REACH DB ZnPT, 2014

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, vitgula kristaller, luktlöst.
Baktericid, fungicid och algicid.

Bakgrund/användning

Zinkpyrition (ZnPT) är en bredspektrumbiocid mot bakterier, svampar och alger. Den biocida funktionen hos ZnPT bottnar i dess förmåga att, i likhet med andra metall-pyritioner, inhibera cellmembraners protonpumpar och komplexbinda metaller och proteiner. Detta medför störning av; membranpotential, energiproduktion och membrantransport samt utarmning av metaller.

ZnPT används framförallt i båt- och utomhusfärger för påväxtskydd samt konserveringsmedel men även som konserveringsmedel i burkförpackningar och kosmetika, som allmänt desinfektionsmedel samt som fungicid mot mjäll och seborré. Ämnet är en av ersättarna för tributyltenn (TBT) och andra organiska tennföreningar (OTC) som antifoulingprodukt på båtbottnar. ZnPT har en hög akut toxicitet för akvatiska organismer men är ej lika persistent som OTC.

Tidigare har ZnPT även använts som skyddsmedel för vätskor använda som skyddsmedel inom metallindustrin.

Den registrerade mängden av zinkpyrition i Sverige år 2011 var ca 13 ton varav ca 2/3 användes inom färgindustri samt ca 1/3 som konserveringsmedel för burkförpackade produkter, enligt Kemikalieinspektionens produktregister. Efter direkta marknadskontakter med företag uppskattade Svenska Naturskyddsföreningen den oregistrerade förbrukningen av zinkpyrition i smink och hårvårdsprodukter till ca 10 ton år 2003 (SNF, 2004)

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Förbud	PT	= Produkttyp definierad i förordningen
år 2009	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning
Review pågår (SE) (jan 2013)	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter
	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
	21	Antifoulingprodukter

Kopparpyrition (CuPT; CAS: 14915-37-8) är strukturellt/funktionellt likartad zinkpyrition. CuPT är inom EU förbjudet som biocidprodukt från år 2011 inom PT#: samt f.n. under review för ev. godkännande inom PT#: 21.

Zinkpyrition får enligt kosmetikaförordningen användas som konserverings-medel i halter upp till 0,5 % i allmänna produkter (ej i oralhygienprodukter) och upp till 1 % i hårvårdsprodukter, i produkter avsedda att sköljas av men endast upp till 0,1 % i hårvårdsprodukter avsedda att sitta kvar (EC 1223/2009, annex III/101 samt annex V/8).

En ansökan från ”europeiska branschföreningen för leverantörer av kosmetiska produkter” (”Cosmetics Europe”, f.d. COLIPA) ansökte nyligen om att få höja tillåten maxhalt för zinkpyrition i mjällschampo till 2,0 %. Detta har dock avrådts av EUs vetenskapliga kommitté för konsumentsäkerhet (EC SCCS/1512/13, 20013**)** då en höjning till 2,0 % ej ansågs förenligt med konsumentsäkerhet.

Zinkpyrition klassificeras i EU med riskfraserna:

R 22	Farligt vid förtäring
R 23	Giftigt vid inandning
R 38	Irriterar huden
R 41	Risk för allvarliga ögonskador
R 50	Mycket giftigt för vattenlevande organismer

Resultat/diskussion;

Halter av zinkpyrition (ZnPT) i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screening-provtagningar (tabell 7:24 a + b);

Provtagning för screening av ZnPT har skett i två omgångar; 2006 samt 2011-2013. Vid andra screeningstillfället hade mätmetodiken för analys av ZnPT förfinats med bl.a. bättre detektionsgräns i vattenprover. Denna mätmetodik innebar samtidigt att ZnPT omvandlades till kopparpyrition (CuPT) i samband med analysen. Detta innebär att detekterad CuPT i proverna från 2011-2013 kan härledas till **ZnPT och/eller CuPT**, i löpande text nedan beskrivet som ZnPT.

ZnPT kunde år 2006 påvisas i endast 3 av 111 prover (3 %), i vattenprover men ej i människa, sediment och slam (tabell 7:24 a). År 2011-2013 påvisades ZnPT i 13 av 73 prover (18 %), i in- och utgående ARV-vatten men ej i övrigt vatten eller sediment (tabell 7:24 b).

Människa undersöktes för human exponering av ZnPT i urinprover (5) vilka alla gav negativt utslag för närvaro av ämnet.
Fisk provtogs år 2006 i bakgrundsmiljö samt i urban miljö med diffus påverkan. inga resultat beträffande ZnPT kunde dock utläsas från dessa prover p.g.a. analytiska svårigheter (Mikael Remberger, IVL, pers. comm.).
Sediment provtogs i bakgrundsmiljö (3) och i urbant påverkad miljö som småbåtsmarinor och kring en gradient ut från Göteborgs hamn (18), varvid inget prov kunde uppvisa identifierbar halt av ZnPT (tabell 7:24 a + b).
Slam analyserad i 55 prover från avloppsreningsverk tagna runt om i Sverige uppvisade likaledes ingen halt av ZnPT (tabell 7:24 a + b).
I **vatten** med ursprung i ytvatten från bakgrundssjöar (3) och urban bakgrund (5), dricksvatten (6), punktkällor (2) samt inkommande (17) och utgående (23) avloppsverksvatten kunde zinkpyrition år 2006 detekteras i endast 3 av 56 prover (5,4 %), med halter mellan 1,9-32 µg/l (tabell 7:24 a). Dessa prover med zinkpyrition detekterat kom från inkommande vatten till avloppsreningsverk varvid provet med det högsta värdet hade ursprung i utsläpp från Karlskrona sjukhus. Detta innebär att 3 av 17 prover (18 %) från inkommande vatten till avloppsreningsverk uppvisade ZnPT.

Tabell 7:24 a Detektion av Zinkpyrition (ZnPT) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall = 2006**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**111**	**3**	**3 %**		
Human	5	0	0 %		
Sediment	16	0	0 %		
Slam	34	0	0 %		
Vatten	56	3	5 %	1,9-32	µg/l

Vid det andra screeningstillfället med förfinad analys (år 2011-2013) detekterades ZnPT (mätt omvandlat till CuPT) i 11 av 14 prover (6-260 ng/l; 79 %) i prover från

Tabell 7:24 b Detektion av Zinkpyrition (ZnPT) och/eller Kopparpyrition (CuPT) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 **(utfall = 2011-2013)**

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**73**	**13**	**18 %**		
Ink vatten ARV	14	11	79 %	6-260	ng/l
Ink vatten ARV från industri	2	0	0 %		
Utg. vatten ARV	29	2	7 %	23-40	ng/l
Avloppsslam ARV	21	0	0 %		
Havsvatten Marina	2	0	0 %		
Sediment	5	0	0 %		

inkommande vatten till avloppsreningsverk samt i 2 av 29 prov (23-40 ng/l; 7 %) i *utgående ARV-vatten* (tabell 7:24 b).

Ingen halt av ZnPT kunde ses i *ytvatten* från två småbåtsmarinor eller i *sediment* från desamma och från urban miljö med diffus påverkan. Inkommande vatten till avloppsreningsverk från två industrier med tillverkning av produkter innehållande ZnPT visade heller inga halter av ämnet.

Halter i miljön av pyridinsulfonsyra (PSA) uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar (tabell 7:24 c);

2-Pyridinsulfonsyra (PSA), 2,2'-ditiodipyridin $(PS)_2$ och natriumpyrition (HPT: hydroxypyridintion, Na-salt) är degraderingsprodukter från zinkpyrition. Dessa metaboliter söktes för i den förnyade screeningen (2011-2013) varvid PSA var den enda som var detekterbar.

I *ingående vatten* till avloppsreningsverk kunde PSA detekteras i alla prover (73-480 ng/l; tabell 7:24 c) till nästan dubbla halter mot uppmätt ZnPT, sett på haltintervallet i stort (6-260 ng/l).
Inom varje enskilt prov förelåg dock ca *10-160* ggr *högre halt av PSA än ZnPT* i 11 av 14 prover. Två av proverna uppvisade dock likstor halt av PSA och ZnPT och dessutom de högsta halterna av ZnPT i inkommande vatten, eventuellt påvisande lägre biodegradering i dessa prov orsakad av ZnPT:s biocida effekt.
I ingående vatten till ARV från industrier med ZnPT-användning påvisades ingen PSA. I *utgående ARV-vatten* påvisades PSA i alla prover utom ett (97 %) till halter något lägre än för inkommande vatten (4-330 ng/l).
I *avloppsslam* från ARV detekterades PSA i alla prover (25-280 µg/kg TS).
I *sediment* påvisades PSA i två prover från småbåtsmarinor på västkusten men ej i urban miljö med diffus påverkan. Däremot påvisades inte PSA alls i *ytvatten* från dessa marinor.

Tabell 7:24 c Detektion av Pyridinsulfonsyra (PSA) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 **(utfall = 2011-2013)**

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**73**				
Ink vatten ARV	14	14	100 %	73-480	ng/l
Ink vatten ARV från industri	2	0	0 %		
Utg. vatten ARV	29	28	97 %	4-330	ng/l
Avloppsslam ARV	21	21	100 %	25-280	µg/kg TS
Havsvatten Marina	2	0	0 %		
Sediment	5	2	40 %	43-66	µg/kg TS

Ekotoxikologiska effektnivåer

Zinkpyrition (ZnPT) har en hög akut toxicitet för akvatiska sötvattensorganismer med EC/LC-50 mellan 2,6-28 µg/l (tabell 7:24 d). En hög kronisk toxicitet ses också orsakad av ZnPT i fisk, kräftdjur och alger med NOEC-värden mellan 1,2-7,8 µg/l. För ZnPT har NOEC observerats på tre trofinivåer; i alger, kräftdjur och fisk. Lägsta NOEC för ZnPT är observerad hos fisk (*Pimephales promelas*) på 1,2 µg/l. En säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten respektive 100 för marina vatten ger gränsvärden för $PNEC_{SÖTVATTEN}$ på 0,12 respektive $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ på 0,012

µg/l. Svenska Naturskyddsföreningen har räknat ut att en tillsats av ca en halv tesked (3 ml) av ett mjällschampo med 0,8 % zinkpyrition till ett 1000 l akvarium skulle döda hälften av fiskarna inom fyra dygn (SNF, 2004).

Tabell 7:24 d Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Zinkpyrition (ZnPT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	15	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	3,6	µg /l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	2,6	µg /l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-5d	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	7.8	µg /l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	2,7	µg /l
NOEC-32d-mortalitet-ELS	Fisk	*Pimephales promelas*	1,2	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,12	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,012	µg/l

Data från: Madsen et al., 2000; Woldegiorgis et al., 2007

Metaboliter

Studier på akvatisk toxicitet för nedbrytningsprodukter från ZnPT har visat på en successivt minskande toxicitet av nedbrytningsproduktet och med lägst toxicitet för PSA. Effektvärden (EC/LC-50) har påvisats för PSA på alger, kräftdjur och fisk (Tabell 7:24 e; Madsen et al., 2000; Olin, 1997) samt även senare av Onduka et al. (2010, >100 mg/l), med avsevärt högre effekthalter än påvisat för ZnPT. Enstaka kroniska effektstudier för PSA har påvisat NOEC <0,01 mg/l i fisk (*Pimephales promelas*). I avsaknad av mer tillförlitliga kroniska effektstudier för PSA har akuta toxicitetsvärdena använts där värden från 3 trofinivåer finns. Utgående från alger som den känsligaste organismgruppen (EC50: 29 mg/l) och en säkerhetsfaktor på 1000 har ett PNEC-riktvärde för PSA beräknats till ca 30 µg/l (Australian Government, 2001).

tabell 7:24 e Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Pyridinsulfonsyra (PSA)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	alg		29	mg/l
EC50-48h-immob	kräftdjur		72 - >122	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk		57 - >127	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-32d-mortalitet-ELS	Fisk	*Pimephales promelas*	<0,01	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{VATTEN}$			30	µg/l

Data från: Madsen et al., 2000; Australian Government, 2001.

Hälsorisker

LD50 vid oralt intag i råtta har visats vid 2-266 mg/kg. Zinkpyrition-schampo har ZnPT setts framkalla kräkning vid 42-125 x lägre doser än som ger förgiftning (ED50/LD50) och därmed förmodas risken för human förgiftning liten. Vid inandning har en LC50 > 0.6 mg/l setts i råtta.
Hudirritation orsakad av ZnPT har setts i ett flertal djurstudier och även observerats i människa och risk för ögonskador har påvisats vid djurförsök.
Försök på råtta med dermal exponering för 2 % ZnPT-schampo har setts ge systemiska halter i råtta till en halt som ligger under säkerhetsmarginalen (MOS-Margin of safety <100) för neurotoxiska skador varför en höjning av tillåten halt av ZnPT i schampo och liknande konsumentprodukter till 2 % ej rekommenderas. [all ovanstående data från; EC SCCS/1512/13]

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b T -

Vid utsläpp till jord förväntas Zinkpyrition inte ha någon rörlighet baserat på dess låga vattenlöslighet och starka inbindning till organiskt material indikerat av dess höga K_{OC}-värden.
Volatilisering till luft av ZnPT från fuktig eller torr jord eller vatten kan heller inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga vattenlöslighet, låga ångtryck samt låga Henrys lags konstant.
Zinkpyrition (ZnPT) hydrolyseras långsamt med en halveringstid >90 dagar men fotolyseras snabbt med rapporterade halveringstider på <2-17 min (HSDB- Pyrithione zinc, 2011).

Vid låga halter av ZnPT (50 ng/g) har aerobisk biodegradering i havsvatten/sediment-system påvisats med halveringstider på 2-22 h i mörker och 25 °C och halveringstider i sötvatten från älvar på ca 7h och i vatten från dammar på ca 4 dagar. Vid utsläpp till vatten förväntas ZnPT adsorbera i hög grad till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värden och låga vattenlöslighet, och därmed utarmas i vattenfasen varför nedbrytningen i vatten/sedimentsystem främst förväntas ske i sedimentfasen.
Det har visats att halten ZnPT i en initial fas snabbt halveras i vattenfasen (ca 0,5 h), till viss del genom degradering men framförallt genom övergång till sedimentfasen. I en andra fas degraderas/omvandlas så ZnPT från sedimentfasen med en halveringstid på ca 4 dagar aerobt och på 19 dagar anaerobt (Madsen, 2000).
Biodegradering i jord av ZnPT kan likaledes förväntas ske snabbt, i linje med nedbrytningen i sediment (HSDB- Pyrithione zinc, 2011). Vid högre halt av ZnPT (100 mg/l) har ingen biodegradering påvisats, troligen p.g.a. ämnets toxicitet.
Zinkpyrition uppfyller inte EU:s kriteriekrav för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Däremot biodegraderas inte ämnet lätt vid högre halter av ZnPT varför ämnet potentiellt skulle kunna anrikas i sediment utan ljuspåverkan.

Mycket låg biokoncentration har påvisats av CuPT (vilken ZnPT troligt omvandlas till i havsvatten och sediment) i karp (*Cyprinus carpio*) med BCF på <5 l/kg till <50 l/kg. I ostron (*Crassotrea virginica*) har BCF för ZnPT uppmätts med

BCF <0.1 l/kg (Australian Government, 2001).) ZnPT bör därför inte betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA-REACH, 2012).

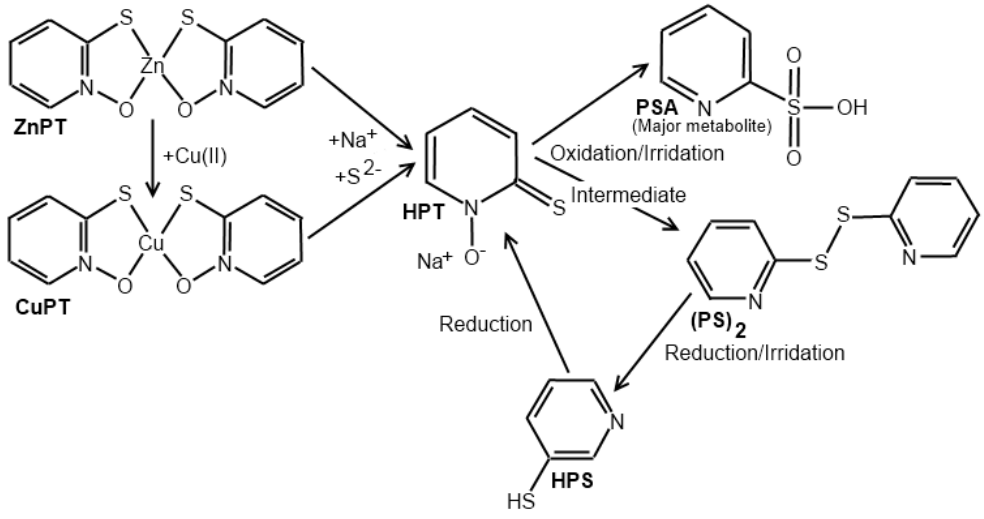
Kroniska NOEC (för ingen påvisad kronisk effekt) för ZnPT är mycket låga för sötvattensorganismer, t.ex. fisk (*Pimephales promelas*) med LC50 på 2,6 µg/l, under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) varför ZnPT motsvarar kriteriet och bör betraktas som toxiskt.

Baserat på hög akut toxicitet, med lägsta EC50-värdet uppmätt för *Pimephales promelas* på 2,6 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), riskklassas ZnPT som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer.

Metaboliter:

ZnPT bryts ned och omvandlas snabbt i miljön. Den snabbaste nedbrytningen sker via fotolys men en del av transformeringen sker även beroende av omgivningens sammansättning, framförallt genom trans-kelering med andra metaller. Vid närvaro av kopparjoner eller överskott av natriumjoner kan ZnPT transformeras till koppar-pyrition (CuPT) och natriumpyrition (HPT: Hydroxypyridintion, Na-salt). Styrkan på olika metallers komplex med pyrition är i ordningen; Na<Fe<Mn<Zn<Cu, där CuPT alltså är mest stabilt. I närvaro av svavel i t.ex. sediment omvandlas CuPT till HPT (i Magnér et al, 2013: Bones et al 2006).
ZnPT adsorberar och anrikas till suspenderade partiklar och sediment varför nedbrytningen främst förväntas ske där.

PSA har beräknats ha ett lågt K_{OC} mellan 1-11 ml/g, ett lågt log K_{OW} på -2,35 (K_{OW} 0,004) samt en mycket hög vattenlöslighet vid 25 °C på 1 x 10^6 mg/l (Chemical Spider, 2-pyridinesulfonic acid). Detta visar på ämnets höga hydrofilicitet och en förväntan på ämnets affinitet för vattenfas vid utsläpp till miljön. Mycket lågt ångtryck samt Henrys lags konstant visar att PSA inte volatiliserar. BCF för PSA har beräknats till ca 1-3 l/kg. Ämnet är ej förutspått att biodegraderas lätt.



Figur 7:16 a Nedbrytning av Zinkpyrition (från; Magnér et al., 2013)

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Zinkpyrition har en bred användning bl.a. somutomhusfärg, båtbottenfärg och kosmetiska produkter t.ex. mjällschampo. Spridning kan förväntas ske via punktkällor och hushåll och i anslutning till hamnar, varv, båtklubbar och marinor. Ämnet förväntas ha affinitet för jord och sediment och ha låg rörlighet. Men då nedbrytning sker snabbt förväntas ingen anrikning av ZnPT utom möjligen i syrefria miljöer utan ljusexponering som i vissa bottensediment.

Sammanfattning

Zinkpyrition (ZnPT) **påvisades endast i ett fåtal vattenprover** och inte alls i människa (urin), avloppsslam, sediment eller ytvatten. Proverna med närvaro av ZnPT kom vid första screeningen, år 2006, **från inkommande vatten till avloppsverk** varav ca 20 % påvisades med innehåll av ämnet. Den ekotoxikologiska riskfaktorn PEC/PNEC var hög, 17-267. Vid påföljande screening med prover från 2011-2013 kunde ZnPT p.g.a. förfinad mätteknik detekteras med högre fynd-frekvens i inkommande vatten (ca 80 %) men vid lägre halter och därmed lägre riskfaktor PEC/PNEC = 0,05-2. Dessutom kunde vid andra screeningen ZnPT även påvisas i **utgående avloppsverksvatten** i låg frekvens (7 %) och låga halter med en riskfaktor PEC/PNEC på 0,19-0,33. Detta visar att ZnPT bryts ned snabbt.

Vid andra screeningen analyserades även proverna för ZnPT-metaboliterna; pyridinsulfonsyra (PSA), 2,2'-ditiodipyridin $(PS)_2$ och natriumpyrition (HPT: hydroxypyridintion, Na-salt) varvid **PSA var den enda detekterbara metaboliten**.

I inkommande ARV-vatten detekterades PSA i alla prover varvid majoriteten av de enskilda proven uppvisade avsevärt högre halter, ca 10-160 ggr, jämfört med ZnPT. Två prover i inkommande ARV-vatten med likstor halt av PSA och ZnPT hade de högsta halterna av ZnPT, med en indikation på ZnPT:s biocida effekt på degraderande organismer. I inkommande ARV-vatten från industrier med ZnPT-användning påvisades ingen PSA.

I utgående ARV-vatten påvisades PSA i alla prover utom ett med halter något lägre än för inkommande vatten**. I avloppsslam från ARV detekterades PSA i alla prover.**

Detta sammantaget visar på att ZnPT bryts ned till PSA som till en ansenlig del adsorberas/anrikas i avloppsslammet och till del degraderas ytterligare. Samtidigt påvisas att den del **PSA som passerar avloppsreningen är en tydlig källa för spridning av pyritionrester till miljön**.

I sediment påvisades PSA i två prover från småbåtsmarinor på västkusten men ej i diffust påverkad miljö kring Göteborg. Däremot påvisades inte PSA alls i ytvatten från marinorna, påvisande att utsläpp av zinkpyrition i marin miljö bryts ned till pyridinsulfonsyra och lagras över tid i sediment.

Pyridinsulfonsyra, visades vara den mest förekommande och stabila zinkpyritionmetaboliten som samtidigt är den minst toxiska pyritionmetaboliten för akvatisk miljö med ca 10 000 ggr. lägre akut toxicitet än den för ZnPT (tabell 7:24 d + e).

Slutsatser

- Vid screening kunde zinkpyrition ej påvisas i människa, ytvatten och avloppsslam.
- Zinkpyrition detekterades framförallt i inkommande vatten till avloppsreningsverk. I ett fåtal av dessa prover påvisades ZnPT i oroande halter klart över ekotoxikologiska effektvärden.
- Även utgående vatten från avloppsreningsverk visade närvaro av zinkpyrition, dock i låg frekvens och till låga, ej oroande, halter.
- Den låga detektionsfrekvensen trots en hög användning indikerar en hög nedbrytningshastighet för zinkpyrition.
- Vid analys av nedbrytningsprodukter från zinkpyrition detekterades pyridinsulfonsyra i ett stort antal prover i inkommande/utgående vatten från avkoppsreningsverk och i avloppsslam.
- En lägre halt av pyridinsulfonsyra i utgående än inkommande ARV-vatten indikerar adsorption och nedbrytning av ämnet i avloppsslam.
- Pyridinsulfonsyra från avloppsverk identifieras samtidigt som en betydande källa till miljöspridning av metallpyridioner som framförallt ses vidare anrikat i sediment.
- Pyridinsulfonsyra förväntas stabilt men uppvisar inte allvarlig akut akvatisk ekotoxicitet. Kroniska ekotoxikologiska effektvärden av pyridinsulfonsyra saknas dock varför en viss försiktighet och uppmärksamhet bör iakttas kring denna substans.
- Fortsatt övervakning av zinkpyrition rekommenderas inte, möjligen av dess nedbrytningsprodukt pyridinsulfonsyra, särskilt kring småbåtshamnar.

Referenser

Australian Government, 2001. Public Release Summary on Evaluation of the new active ZINC PYRITHIONE in the product INTERNATIONAL INTERSMOOTH 360 ECOLOFLEX ANTIFOULING. National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, October 2001. URL: (sidan läst 2014-01-09) http://www.apvma.gov.au/registration/assessment/docs/prs_zinc_pyrithione.pdf

Chemical Spider, 2-pyridinesulfonic acid. URL: (sidan besökt 2014-01-17) http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.85579.html?rid=d785475a-2aba-4944-b5c7-cbfc355d2a1c

EC SCCNFP/0671/03, final. The scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers. Opinion concerning zinc pyrithione, colipa n° p81, adopted by the SCCNFP during the 22nd plenary meeting of 17 December 2002. URL: (sidan besökt 2014-01-10) http://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sccp/documents/out225_en.pdf

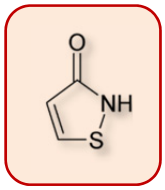
EC 1223/2009, annex III/101 samt annex V/8. Regulation (EC) no 1223/2009 of the European parliament and of the council, of 30 November 2009, on cosmetic products. URL: (sidan läst 2014-01-10) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:en:PDF

EC SCCS/1512/13. Scientific Committee on Consumer Safety, SCCS. Opinion on zinc pyrithione colipa n° p81- Text from previous opinion has not been edited - The SCCS adopted this opinion at its 2nd plenary meeting of 18 June 2013. URL: (sidan besökt

2014-01-10)
http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_133.pdf
ECHA REACH database ZnPT, 2014. URL: (sidan besökt 2014-01-14)
http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9ebfa186-e946-7268-e044-00144f67d031/AGGR-6ece9ad1-a3ea-447e-83d3-da559e582a37_DISS-9ebfa186-e946-7268-e044-00144f67d031.html#AGGR-6ece9ad1-a3ea-447e-83d3-da559e582a37
HSDB-Pyrithione zinc, 2011. Hazardous Substances Data Bank. URL: (sidan besökt 2014-02-28) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~9vipeV:1
Madsen T, Samsøe-Petersen L, Gustavson K % Rasmussen D, 2000. Ecotoxicological assessment of antifouling biocides and nonbiocidal antifouling paints. DHI Water & Environment, Environmental Project No. 531 2000, miljøprojekt, Miljøstyrelsen, Danmark. URL: (sidan besökt 2014-01-13)
http://www2.mst.dk/udgiv/Publications/2000/87-7909-802-9/pdf/87-7944-084-3.PDF
Magnér J, Kaj L & Brorström-Lundén, 2013. Results from the Swedish screening programme 2012, sub-report 4: Pyrithiones. Report B2137 from the Swedish Environmental Research Institute, IVL, 2013-10-2, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, Naturvårdsverket. URL: (sidan besökt 2014-01-10)
http://www.ivl.se/download/18.372c2b801403903d27558de/1382949589574/B2137.pdf
Olin, 1997). Evaluation of the safety and efficacy of Zinc omadine industrial fungicide. Technical summary submitted by Olin. Archives of Chemicals.
Onduka T, Mochida K, Harino H, Ito K, Kakuno A & Fujii K, 2010. Toxicity of metal pyrithione photodegradation products to marine organisms with indirect evidence for their presence in seawater. Archives of Enviromental Contamination and Toxicology, 2010; 58, 991–997.
SNF. 2004). Undersökning om zinkpyrition i mjällschampo, faktasammanställning 2004. Svenska Naturskyddsföreningen (SNF).
Woldegiorgis A, Remberger M, Kaj L, Green J, Ekheden Y, Palm-Cousins A, Brorström-Lundén E, Dye C, Aspmo K, Vadset M, Schlabach M and Langford K (2007). Results from the Swedish national screening programme 2006. Sub-report 3: Zinc pyrithione and Irgarol 1051. Report B1764 from the Swedish Environmental Research Institute (IVL), September 2007, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, Naturvårdsverket. URL: (sidan besökt 2014-01-10)
http://www.ivl.se/webdav/files/B-rapporter/B1764.pdf

Isotiazolinoner/Kathon

Isotiazolinon är ett heterocykliskt ämne vars derivat har antimikrobiella egenskaper. Isotiazolinoner är starkt elektrofila och utövar en tvåstegsmekanism i sin biocida funktion; en initial minutsnabb inhibering av tillväxt och metabolism följd av en irreversibel skadeverkan på celler och celldöd inom timmar. Inhiberingen av mikrober orsakas av störning av metabola reaktionsförlopp involverande dehydrogenas-enzymer som; tillväxt, cellandning och ATP-syntes. Celldöd orsakas av destruktion av protein-tioler och via generering av fria radikaler (Williams, 2007). Hastigheten och omfattningen av den biocida mortaliteten kan förstärkas av hjälpämnen, adjuvanter, som t.ex. ytaktiva medel. Denna mekanism medför en bredspektrum-aktivitet och låga effektiva koncentrationer.



Olika isotiazolinon-derivat används för att bekämpa bakterier, svampar och alger i; vattenkylsystem, bränsletankar, pappersindustrin, vid oljeutvinning, träimpregnering och som antifoulingämne. De används ofta som konserveringsmedel i tvättmedel och i produkter för personlig omvårdnad som tvål, schampo, hårvårdsprodukter och kosmetika samt i vissa färger. Nedan beskrivs tre isotiazolinoner som är vanligt förekommande biocider; **klormetylisotiazolinon** (CMIT), **metylisotiazolinon** (MIT) samt **dikloroktylisotiazolinon** (DCOIT).

Kathon är egentligen ett kommersiellt handelsnamn på olika biocidprodukter med isotiazolinoner som aktiv substans. Ofta används dock namnet synonymt med den vitt använda blandningen av; tre delar klormetylisotiazolinon (CMIT, CAS-nr 26172-55-4) och en del metylisotiazolinon (MIT, CAS-nr 2682-20-4), i vattenlösning som även kan innehålla olika salter, vanligen magnesiumklorid och -nitrat. Denna blandning av CMIT/MIT med eget CAS-nr (55965-84-9) saluförs under olika namn; t.ex. Kathon CG/886/WTE, beroende på koncentration av aktiva ämnen, saltinnehåll m.m.

7.25 4,5-Diklor-2-n-oktyl-4-isotiazolin-3-on

Fysikaliska egenskaper

$C_{11}H_{17}Cl_2NOS$

CAS#:	64359-81-5
MW:	282,2
Synonym:	Dikloroktylisotiazolinon, DCOIT, Seanine 211
IUPAC:	4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one
Smältpunkt:	41°C
Sönderfall:	298°C
Vattenlöslighet:	3,5 mg/l (20°C, pH 7)
Ångtryck:	9,8 x 10^{-4} Pa (25°C)
Log K_{OW}:	2,3-6,4
K_{OC}-jord:	5 662-7 865 ml/g
K_{OC}-sediment:	15 441 ml/g
Henrys lags K_H:	3,3 x 10^{-2} Pa m^3 mol^{-1} (20°C, pH 7)
pKa:	-

Data från: Directive 98/8/EC-AR DCOIT, 2011; Ranke &Jastorff, 2000

Ämnesbeskrivning
gulvitt fast ämne. Fungicid, algicid.

Bakgrund/användning

Dikloroktylisotiazolinon (DCOIT) verkar som biocid genom att först inhibera mikrober via störning av deras metabola reaktionsförlopp och senare orsaka celldöd (se ovan, isotiazolinoner).
Ämnet används som; fungicid vid virkesbehandling, algicid/baktericid i industriella kylsystem och konserveringsmedel. DCOIT används även som s.k. boosterbiocid tillsammans med koppar för att förstärka antifoulingeffekten på båtbottnar, oljeriggar m.m. mot påväxt från alger, havstulpaner (kräftdjur), skeppsmask (mollusk), m.m. Ämnet har tidigare även använts som slembekämpningsmedel vid pappersstillverkning och som konserveringsmedel i burkar. Den registrerade mängden av denna produkt i Sverige år 2011 var ca 22 ton enligt Kemikalieinspektionens produktregister. Den allt dominerande användningen sågs inom färgindustri med endast en smärre användning inom byggindustrin.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Godkänd	**PT**	
år 2013	8	Träskyddsmedel
Förbud		
år 2009	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter.
år 2011	12	Slembekämpningsmedel.
Review	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
pågår	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material/
(jan 2013)	10	Konserveringsmedel för byggnadssten/
	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem/
	21	Antifoulingprodukter

DCOIT har föreslagits (Directive 98/8/EC-AR DCOIT, 2011) att klassificeras i EU med riskfraserna:

R 21/22 Farligt vid hudkontakt och förtäring
R 26 Mycket giftigt vid inandning
R 34 Frätande
R 37 Irriterar andningsorganen
R 43 Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50/53 Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Resultat/diskussion;

Halter av dikloroktylisotiazolinon i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Dikloroktylisotiazolinon (DCOIT), undersökt enbart i sediment, påvisades i endast 4 av 97 prover (4 %) (tabell 7:25 a).

I **sediment** undersöktes närvaron av DCOIT i ett antal prover (97) från Svenska sjöar och åar (29), kuster (54) samt i några utsjösediment (14) (tabell 7:25 a).
Sedimentproverna från sjöar och åar med ursprung i mer eller mindre diffust påverkad miljö samt från närhet till punktkällor som småbåtshamn och deponier, uppvisade inga halter av DCOIT.
Kustnära sediment provtogs framförallt i påverkad miljö kring industri- och småbåtshamnar (49) samt i mer diffust påverkade fjärdmiljöer (5). Av dessa sediment visade 4 prover detekterbar halt av DCOIT, från småbåtshamnar samt vid båttrafikerad miljö, motsvarande 8,2 % av proverna från påverkad miljö. Provet med lägst halt kom från Fårösund (47 µg/kg TS, två prover hade ursprung i Härnösand (48-100 µg/kg TS) och provet med högst halt kom från centrala Luleå (450 µg/kg TS)
I proven på utsjösediment påvisades ingen halt av ämnet.

Tabell 7:25 a **Detektion av Dikloroktylisotiazolinon (DCOIT)** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2012 (**Utfall**: **2008**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**97**	**4**	**4 %**		
Sediment	97	4	4 %	47-450	µg/kg TS

Ekotoxikologiska effektnivåer

Dikloroktylisotiazolinon (DCOIT) har en hög akut toxicitet för sötvattensorganismer, med EC/LC-50 mellan 1,6-5,2 µg/l (tabell 7:25 b). En mycket hög kronisk toxicitet orsakas av ämnet ses också med NOEC-värden mellan 0,34-1,2 µg/l (tabell 7:25 b).
Vid det nyliga godkännandet av DCOIT som biocid för träskydd inom EU:s biocidförordning beräknades ett $PNEC_{SÖTVATTEN}$ för ämnet till 0,034 µg/l. Detta grundades på det lägsta kroniska NOEC funnen hos mikroalgen *Navicula pelliculosa* på 0.34 µg/l delat med en säkerhetsfaktor på 10.

Tabell 7:25 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Dikloroktylisotiazolinon (DCOIT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-24h-tillväxt	Mikroalg	*Navicula pelliculosa*	1,6	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	5,2	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	2,7	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-24h-tillväxt	Mikroalg	*Navicula pelliculosa*	0,34	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,63	µg/l
NOEC-97d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	1,2	µg/l
saltvattenssediment				
NOEC-28d-mortalitet	Märlkräfta	*Leptocheirus plumulosus*	100	µg/kg TS

Data från: Directive 98/8/EC-AR DCOIT

Hälsorisker

Vid djurförsök och humana studier har skadeverkan identifierats av dikloroktylisotiazolinon (DCOIT).
De primära hälsofarorna för människa vid akut exponering för DCOIT är irritation av hud, ögon, tarmkanal och lungor samt allergi vid upprepad hudkontakt.

Ackumulerbarhet och nedbrytning -p bT -

Vid utsläpp till jord förväntas dikloroktylisotiazolinon (DCOIT) ha en obefintlig rörlighet baserat på dess låga inbindning till organiskt material indikerat av dess höga K_{OC}-värden på 5 662-7 865 ml/g samt dess höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 2,3-6,4).
DCOIT förväntas vara måttligt volatilt beaktat dess relativt låga ångtryck, låga vattenlöslighet samt relativt låga Henrys lags konstant. Vid eventuell tillförsel till troposfären är det beräknat att DCOIT degraderas mycket snabbt av radikaler med en halveringstid på 24 h eller snabbare (Directive 98/8/EC-AR DCOIT, 2011).
Abiotisk degradering av DCOIT sker långsamt vid hydrolys med en halveringstid på 71 dagar vid 25°C (201 dagar vid 12°C) och neutralt pH (Directive 98/8/EC-AR DCOIT, 2011) och den primära nedbrytningen av DCOIT sker biologiskt. Simuleringsstudier på biodegradering har visat halveringstider för DCOIT vid 12°C på ca 5 dagar i jord, ca 16 h i vatten och 4 h i sediment (Directive 98/8/EC-AR DCOIT, 2011). I vatten beräknas DCOIT att snabbt adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}- och höga log K_{OW}-värden och relativt låga vattenlöslighet, och därmed försvinna ur vattenfasen.

DCOIT uppfyller inte EU:s kriteriekrav för persistens (kriterium **P**: t1/2 >120 dagar i jord, t1/2 >120 dagar i sediment eller t1/2 > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).
Bioackumulering av DCOIT har uppmätts i blågälad solabborre *(Lepomis macrochirus)* till BCF = ca 750 l/kg och klassas inte som signifikant bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA/REACH, 2012). En stor del av den påvisade biokoncentrationen av DCOIT i fisk har spårats till inkorporering av DCOIT-metaboliter (Directive 98/8/EC-AR DCOIT, 2011).

Kroniska NOEC-värden (för ingen påvisad kronisk effekt) för DCOIT är låga för sötvattensorganismer t.ex. *Daphnia magna* på 5,2 µg /l, under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) varför DCOIT motsvarar kriteriet och bör betraktas som toxiskt.

Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), med LC/EC50-värden mellan 1,6-5,2 µg/l i fisk och kräftdjur och alger kombinerat med mycket låg vattenlöslighet, log K_{OW}-värde kring 3 samt BCF >100 l/kg, är DCOIT föreslaget att riskklassas som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön .
Beroende på osäkerheter beträffande DCOIT:s nedbrytningsmetaboliters öde och egenskaper i miljön samt deras ekotoxicitet har dock ännu ingen definitiv klassning kunnat göras beträffande R50 (akvatisk akut 1) eller R50/53 (akvatisk kronisk 1).

Metaboliter
Klyvning av isotiazolinon-ringen vid degradering av DCOIT resulterar i metaboliter med 2-5 ggr lägre toxicitet för akvatiska organismer än moderföreningen. Metaboliterna har i övrigt liknande egenskaper som DCOIT; låg rörlighet och hög affinitet för jord/sediment och låg förväntad bioackumulering dock med frågetecken för bentiska organismer.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Den förväntade spridningen av DCOIT är från dess bruk som fungicid vid virkesbehandling, algicid/baktericid inom industrin, som konserveringsmedel samt från dess bruk som antifoulingmedel på båtbottnar. Spridning till luft vatten och grundvatten av DCOIT är ej förväntad p.g.a. dess låga volatilitet och rörlighet samt starka inbindning till partiklar och organiskt material. Framförallt är anrikning av DCOIT:s metaboliter i mark och sediment och avloppsslam att förvänta.

Sammanfattning

Vid Naturvårdsverkets screeningprovtagningar av dikloroktylisotiazolinon (DCOIT) i 97 **sedimentprover** år 2008, från bakgrund och påverkad miljö i sötvattens, kust- och uthavssediment, kunde DCOIT **detekteras i endast 4 pro**ver. Tre av dessa prover uppvisar dock halter i närheten eller lika med det kroniska NOEC-effektvärdet för den sedimentlevande märlkräftan *Leptocheirus plumulosus* och provet med högst halt från centrala Luleå uppvisade en halt vilken översteg det kroniska värdet 4,5 ggr.

Slutsatser

- Dikloroktylisotiazolinon (DCOIT) har endast kunnat påvisas i ett fåtal av sedimentprover från sjö och hav, dock i halter kring eller över ekotoxikologiska effektvärden.
- En screening av slam från industrier och avloppsreningsverk kan vara av värde i kombination med studier av miljöegenskaper och toxicitet hos nedbrytningsprodukter från DCOIT.

- Då ämnet är vitt använt vid antifoulingbehandling av båtar är fortsatt screening kring hamnar att rekommendera samt toxicitetsstudier på DCOIT:s inverkan på sedimentlevande organismer i benthos.

Referenser

Directive 98/8/EC - AR DCOIT, 2011. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market, inclusion of active substances in Annex I to Directive 98/8/EC. Assessment Report 4,5-Dichloro-2-octyl-2H-isothiazol-3-one (DCOIT), PT8 (Wood Preservatives), February 2011, annex I – Norway.

Ranke J & Jastorff B, 2000. Multidimensional risk analysis of antifouling biocides. Environmental Science and Pollution Research 7 (2), 105 – 114. URL: (sidan besökt 2014-01-08) http://il-eco.uft.uni-bremen.de/ranke/docs/espr_ranke_jastorff.pdf

7.26 Kathon-CMIT/MIT

Denna biocidprodukt består av tre delar klormetylisotiazolinon (CMIT, CAS-nr 26172-55-4) och en del metylisotiazolinon (MIT, CAS-nr 2682-20-4). Produkten är resultatet av en reaktionsprocess och inte en blandning av separata produkter. Kathon-CMIT/MIT används för att bekämpa mikroorganismer i en rad hushållsprodukter såsom schampo, tvålar och hudvårdsprodukter. Kathon-CMIT/MIT används även i industriella rengöringsprodukter samt inom pappersindustrin som ett slembekämpningsmedel. Den registrerade mängden av Kathon-CMIT/MIT i Sverige år 2011 var ca 68 ton enligt Kemikalieinspektionens produktregister. Den dominerande användningen sågs inom masa-, pappers- och trävaruindustrin följt av konserveringsmedel för burkförpackning, konserveringsmedel för textil, papper, läder, gummi och polymermaterial samt färg och limindustrin.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen
Kathon-CMIT/MIT (CAS#: 55965-84-9)

Förbud	**PT**	
år 2009	3	**H**ygienbiocidprodukter för veterinärverksamhet
år 2011	7	**K**onserveringsmedel för ytbeläggningar
	9	**K**onserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material/
	10	**K**onserveringsmedel för byggnadssten
Review	2	**D**esinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
pågår	4	**D**esinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
(jan 2013)	6	**K**onserveringsmedel för burkförpackade produkter
	11	**S**kyddsmedel för kylvattens- och processystem.
	12	**S**lembekämpningsmedel
	13	**S**kyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning

I kosmetika är maximalt tillåten halt av 3:1-blandningen av Kathon-CMIT/MIT avsedd som konserveringsmedel 15 ppm (15 mg/l) (EC 1223/2009, annex V/39).

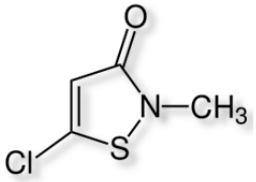
Kathon-CMIT/MIT 3:1-blandning, samt CMIT och MIT enskilda, klassificeras i EU med riskfraserna:

R 23/24/25	Giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring
R 34	Frätande
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50/R53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

7.26.1 5-Klor-2-metyl-4-isotiazolin-3-on (Kathon-CMIT)

C_4H_4ClNOS **Fysikaliska egenskaper**

CAS#: 26172-55-4
MV: 149,60
Synonym: 5-Chloro-2-methyl-isothiazol-3(*2H*)-one
IUPAC: 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-one
Smältpunkt: 68,9 °C
Kokpunkt: 262 °C
Vattenlöslighet: >1000 g/l (°C)
Ångtryck: 2,4 Pa (°C)
Log K_{OW}: 0,401 (24 °C)
K_{OC}: 30-310 ml/g
Henrys lags K_H: 3,6 x 10^{-3} Pa m^3 mol^{-1}
pKa: -



Data från: USEPA RED, 1998; EPI System Summary: 3(2H)-Isothiazolone, 5-chloro-2-methyl-

Ämnets egenskaper
Färglös vätska löslig i vatten. Baktericid och fungicid, konserveringsmedel.

Används i blandprodukten Kathon-CMIT/MIT 3:1, se ovan.

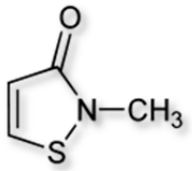
Regler/förbud EU:s biocidförordning

Klormetylisotiazolinon, Kathon-CMIT, har identifierats som aktiv substans men ej registrerats som enskild biocid och får därmed endast saluföras/användas i blandprodukten Kathon-CMIT/MIT.

7.26.2 2-Metyl-4-isotiazolin-3-on (Kathon-MIT)

C_4H_5NOS **Fysikaliska egenskaper**

CAS#: 2682-20-4
MW: 115,15
Synonym: 2-Methylisothiazol-3(*2H*)-one
Eng: Methylisothiazolinone
IUPAC: 2-Metyl-4-isotiazolin-3-on
Smältpunkt: 48-49,5 °C
Kokpunkt: 238 °C
Vattenlöslighet: >1000 g/l (°C)
Ångtryck: 0,083 Pa (°C)
Log K_{OW}: -0,487 (24 °C)
K_{OC}: 12,1 ml/g
Henrys lags K_H: 8,9 x 10^{-4} Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa: -



Data från: USEPA RED, 1998; EPI System Summary: 3(2h)-Isothiazolone,2-methyl

Ämnets egenskaper
En färglös klar vätska med mild doft, löslig i vatten. Baktericid och fungicid, konserveringsmedel.

Användning

Den registrerade mängden av metylisotiazolinon (Kathon-MIT) i Sverige år 2011 var ca 48 ton enligt Kemikalieinspektionens produktregister. Den dominerande användningen sågs inom massa-/pappersindustrin, konservering av burkförpackningar, färgindustri samt annan industri.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Metylisotiazolinon, Kathon-MIT

Förbud	PT	PT = Produkttyp definierad i förordningen
år 2009	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	4	Desinfektionsmedel för ytor som kommer i kontakt med livsmedel och djurfoder
år 2011	7	Konserveringsmedel för ytbeläggningar
	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material/
	10	Konserveringsmedel för byggnadssten
	22	Balsamerings- och konserveringsvätskor
Review	6	Konserveringsmedel för burkförpackade produkter.
(januari 2013)	11	Skyddsmedel för kylvattens- och processystem.
	12	Slembekämpningsmedel.
	13	Skyddsmedel för vätskor som används vid metallbearbetning.

Kosmetika

Metylisotiazolinon är f.n. tillåtet att användas separat som konserveringsmedel i kosmetiska produkter vid en maximal halt på 100 ppm (100 mg/l) (EC 1223/2009, annex V/57).

Flera medlemsstater i EU har dock helt nyligen uttryckt oro för metylisotiazolinons ökande användning som enskild biocid i kosmetiska produkter då rapporter om ämnets sensitiserande effekt i djur och verkan som kontaktallergen i människa likaledes ökat. I enlighet med detta är det föreslaget att sänka nuvarande tillåtna maxhalt på 100 mg/l (EC SCCS/1521/13).

Resultat/diskussion;

Halter av Kathon-CMIT samt Kathon-MIT i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Av alla de 126 prover som undersöktes i mark, sediment slam och vatten visade inget någon identifierbar halt av varken Kathon-CMIT (tabell 7:26 a) eller av Kathon MIT (tabell 7:26 b).

M**ark** provtogs vid bakgrundssjöar (3).

I **Sediment** undersöktes närvaron av ämnena i bakgrundsmiljö (3), i diffust påverkad miljö (1) samt vid punktkällor (12).

Slam provtogs vid avloppsreningsverk (25), färg och massa/pappersfabriker (4) samt vid privat enskild avloppsrening (1).

Vatten kontrollerades med hänsyn till Kathon-CMIT/MIT i ett stort antal prover från *diffust påverkad miljö* (7), från *punktkällor* (23) och i *in- och utgående vatten från avloppsreningsverk* (47).

Tabell 7:26 a Detektion av Kathon-CMIT i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2012 (**Utfall**: **2007-2008**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Halter	Enhet
Alla	**126**	**0**		
Mark	3	0		
Sediment	16	0		
Slam	30	0		
Vatten	77	0		

Tabell 7:26 b Detektion av Kathon-MIT i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2012 (**Utfall**: **2007-2008**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Halter	Enhet
Alla	**126**	**0**		
Mark	3	0		
Sediment	16	0		
Slam	30	0		
Vatten	77	0		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Kathon CMIT/MIT sammansatt av klormetylisotiazolinon och metylisotiazolinon har tillämpats i tillgängliga toxicitetsstudier i enlighet med dessa biociders normala användning. Produkten har en hög akut toxicitet för sötvattensorganismer, med EC/LC-50 mellan 0,027-0,19 mg/l (tabell 7:26 c) där mikroalgen *Selenastrum capricornutum* uppvisar högst känslighet med EC50 på 27 µg/l. En mycket hög kronisk toxicitet orsakad av Kathon CMIT/MIT ses med NOEC-värden mellan 7,4-14 µg/l. Då kroniska NOEC-effektvärden finns att tillgå på tre trofinivåer kan ett potentiellt limniskt riktvärde, $PNEC_{SÖTVATTEN}$, för Kathon CMIT/MIT föreslås till 0,74 µg/l och $PNEC_{MARINT_VATTEN}$ till 0,074 µg/l i marin miljö. Detta i beaktande av lägsta kroniska NOEC för *Oncorhynchus mykiss*. på 7,4 µg/l och en säkerhetsfaktor på 10 i sötvatten respektive 100 i havsmiljö.

tabell 7:26 c Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Kathon-CMIT/MIT**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	0,027	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,16	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	0,19	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	9,8	µg /l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	14	µg /l
NOEC-14d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	7,4	µg/l
Gränsvärden				
Förslag på riktvärde: $PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,74	µg/l
Förslag på riktvärde: $PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,074	µg/l

Data från: OPP Pesticide Ecotoxicity Database; Ecotox database

Hälsorisker

Kathon är giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring. LD50 för vertebrater (huvudsakligen råttor och möss) varierar mellan 53-60 mg/kg.
De ingående ämnena i Kathon är sensitiserande och ger upphov till kontakteksem och allergi. CMIT är en stark sensitiserare med ca 30-50 gånger högre sensitiserande potential jämfört med CMI (SCCNFP/0625/02, final, 2003; Burnett et al., 2010). Dock har nyligen oro framförts för sensitiserande effekt orsakad av MIT separat framförts (SCCS/1521/13). Då den sensitiserande faran tidigare mest referats till CMIT i blandningar av CMIT/MIT har på senare tid MIT börjat användas separat i större utsträckning i olika kosmetika- och hygienprodukter som t.ex. våtservetter för spädbarnsvård. I och med detta har nu tecken på sensitiserande effekt och induktion av kontaktallergi orsakad av MIT börjat rapporteras i allt större omfattning (EC SCCS/1521/13). Som en följd av detta har det nyligen framförts önskemål om en sänkt gräns för MIT i kosmetiska produkter samt önskan om fördjupade studier kring ämnets påverkan på hälsa.

Ackumulerbarhet och nedbrytning Kathon-CMIT/MIT - p bT -

Klormetylisotiazolinon (CMIT) - pb-

Vid utsläpp till jord förväntas klormetylisotiazolinon ha en hög rörlighet baserat på dess låga hydrofobicitet (log K_{OW} = 0,4) samt låga inbindning till organiskt material indikerat av dess låga K_{OC}-värden på 30-310 ml/g. Ämnet är mycket volatilt som visat av dess höga ångtryck, höga vattenlöslighet samt höga Henrys lags konstant.
Klormetylisotiazolinon hydrolyseras med en halveringstid på 22 dagar vid alkaliskt pH men är stabilt mot hydrolys vid sura och neutrala förhållanden USEPA RED, 1998).
CMIT degraderas snabbt i aerob miljö i sandjord med en halveringstid på 5h (USEPA RED, 1998). I hela vatten/sedimentsystem degraderas CMIT med en hal-

veringstid på 17 h (Madsen et al., 2001). CMIT uppfyller inte EU:s kriteriekrav för persistens (kriterium **P**: t1/2 >120 dagar i jord, t1/2 >120 dagar i sediment eller t1/2 > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).
Bioackumulering av CMIT har uppmätts i blågälad solabborre *(Lepomis macrochirus)* till BCF mellan 67-114 l/kg (Erikson et al. 1995- i Madsen et al., 2001) och är inte bioackumulerande (kriterium **B**: BCF > 2 000 l/kg; ECHA/REACH, 2012).

Metylisotiazolinon (MIT) - pb-
Vid utsläpp till jord förväntas metylisotiazolinon ha en hög rörlighet baserat på dess låga hydrofobicitet (log K_{OW} = -0,5) samt låga inbindning till organiskt material indikerat av dess låga K_{OC}-värde på 12 ml/g. Ämnet är mycket volatilt som visat av dess höga ångtryck, höga vattenlöslighet samt höga Henrys lags konstant.
Metylisotiazolinon är stabilt mot hydrolys (USEPA RED, 1998).
Inga värde för biodegradering i jord är tillgängliga för MIT. I hela vatten/sedimentsystem degraderas dock MIT med en halveringstid på 9 h (Madsen et al., 1991). Denna halveringstid är ännu kortare än den för CMIT i samma system och från detta kan slutsatsen dras att nedbrytningen i jord för MIT också kan antas vara snabb. MIT uppfyller därmed inte EU:s kriterie-krav för persistens (kriterium P: t1/2 >120 dagar i jord, t1/2 >120 dagar i sediment eller t1/2 > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).
Bioackumulering av CMIT har uppmätts i blågälad solabborre (*Lepomis macrochirus*) till BCF mellan 67-114 l/kg (Madsen et al., 2001) och är inte bioackumulerande (kriterium B: BCF >2 000 l/kg; ECHA/REACH, 2012).
Bioackumulering av MIT har bestämts till BCF = 2,3 l/kg (Erikson et al. 1995).

Toxicitet Kathon-CMIT/MIT
Kathon-CMIT är p.g.a. sin kloratom mer elektrofil än Kathon-MIT och har angetts vara en avsevärt mer potent biocid jämfört med Kathon-MIT (Chapman, 2006). Då de båda ingående ämnena i Kathon-CMIT/MIT regelmässigt har brukats tillsammans är ekotoxikologiska effektvärden likaså uppmätts för denna sammansatta produkt. Kroniska NOEC-värden (för ingen påvisad kronisk effekt) för Kathon-CMIT/MIT är låga för sötvattensorganismer, lägst för fisken *Oncorhynchus mykiss* på 7,4 µg/l, vilket är under tröskelvärdet för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet motsvarar (**T**) kriteriet och bör betraktas som toxiskt.

Baserat på hög akut toxicitet, med lägsta EC50-värdet uppmätt för *Selenastrum capricornutum* på 27 µg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), riskklassas Kathon-CMIT/MIT som **R50**; mycket giftigt för vattenlevande organismer.

Metaboliter
Troliga nedbrytningsmetaboliter från både CMIT och MIT är 3-(Metylamino)-3-oxopropansyra, N-metylacetamid, och malonsyra (Madsen et al., 2001). Dessa

metaboliter är inte förväntade att vara persistenta och mindre toxiska än moderföreningarna (Madsen et al., 2001).

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Den förväntade spridningen av Kathon-CMIT/MIT är från dess vitt spridda bruk som biocid och konserveringsmedel i hemprodukter och produkter för personlig omvårdnad samt från dess bruk som biocid inom industri varför utsläpp till avloppsnät och reningsverk är att förvänta. Produkten är lättrörlig vid utsläpp till mark och mycket volatil varför spridning kan förväntas. De ingående ämnena bryts dock ned snabbt varför ingen risk för kontaminering av grundvatten eller långväga transport är att förvänta.

Sammanfattning

Kathon-CMIT/MIT **detekterades inte i något prov** inom Naturvårdsverkets screeningverksamhet år 2000-2012. Rapporteringsgränsen för vatten var 1-100 µg/l, över här föreslaget riktvärde för sötvatten, samt för jord och sediment 0,05-0,1 mg/kg (SWECO Environment, 2009).

Kathon kunde inte påvisas i inkommande vatten till avloppsreningsverk eller i olika matriser vid pappersbruk, trots att det är en vanlig biocid och konserveringsmedel tillsatt i många hushållsprodukter och inom industrin som vid papperstillverkning. Detta kan förklaras med att de ingående isotiazolinonerna bryts ned snabbt.

Kathon-komponenterna CMIT och MIT har dock tidigare påträffats i Tyskland i inkommande avloppsvatten i halten 0,5 µg/l (Rafoth et al. 2007), lägre än rapporteringsgränsen här. En delförklaring till utebliven detektion av substanserna kan därför vara att mätmetodiken kan behöva förfinas.

Slutsatser

- Klormetylisotiazolinon och metylisotiazolinon, utgörande de aktiva komponenterna i biociden Kathon, har inte kunnat påvisas i några matriser i prover från svensk miljö år 2000-2012.
- Då Kathon har en spridd användning inom hem och industri relativt stora mängder kan utebliven detektion förklaras med svårighet att analysera ämnena och/eller snabb nedbrytning av de ingående substanserna.
- En utfasning för dessa ämnen som biocider är påbörjad varför ytterligare screening inte rekommenderas med nuvarande mätteknik.

Referenser

Burnett CL, Bergfeld WF, Belsito DV, Klaassen CD, Marks Jr JG, Shank RC, Slaga TJ, Snyder PW and Andersen FA, 2010. Final report of the safety assessment of methylisothiazolinone. International journal of Toxicology 29 (Supplement 3), l87S-2l3S. URL: (sidan besökt 2014-01-03). http://online.personalcarecouncil.org/ctfa-static/online/lists/cir-pdfs/PR486.PDF

Chapman JS, 2006. Antimicrobial mechanisms of selected preservatives and the bacterial response. in: Cosmetic Microbiology, a practical approach, second edition, Geis PA, ed., 181-190. Taylor & Francis Group, New York 2006.

SWECO Environment, 2009. Screening of biocides and organic halogens. Screening rapport 2008:1. Client; Swedish Environmental Protection Agency. Malmö 2009-01-28, SWECO Environment AB

EC SCCS/1521/13, opinion on methylisothiazolinone (P94), submission II (sensitisation only). The SCCS adopted this opinion at its 4th plenary meeting on 12 December 2013. URL: (sidan besökt 2014-01-10) http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_145.pdf

EC 1223/2009. REGULATION (EC) No 1223/2009 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 30 November 2009 on cosmetic products. (sidan besökt 2014-01-20) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=3&cad=rja&ved=0CEEQFjAC&url=http%3A%2F%2Feur-lex.europa.eu%2FLexUriServ%2FLexUriServ.do%3Furi%3DOJ%3AL%3A2009%3A342%3A0059%3A0209%3Aen%3APDF&ei=frDTUqfdMMXmywPO4YLwBA&usg=AFQjCNEMvC8i9Wd9vQPFp4b3FuB0msjsng

EC SCCNFP/0625/02, final, 2003. Opinion concerning methylisothiazolinone, COLIPA n° P94, adopted by the SCCNFP during the 23rd plenary meeting of 18 March 2003. The scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers. URL: (sidan besökt 2014-01-03) http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sccp/documents/out270_en.pdf

EPI System Summary: 3(2H)-Isothiazolone, 5-chloro-2-methyl-. URL: (sidan besökt 2014-01-02) http://www.perflavory.com/episys/ps1301371.html

EPI System Summary, 3(2h)-Isothiazolone,2-methyl-. URL: (sidan besökt 2014-01-02) http://www.thegoodscentscompany.com/episys/ep1301400.html USEPA, 1998. Reregistration Eligibility Decision (RED), methylisothiazolinone. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C. Office of prevention, pesticides and toxic substances, October 1998. URL: (sedan läst 2014-01-02). http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/3092.pdf

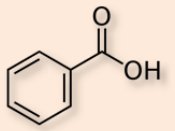
Madsen T, Buchardt Boyd H, Nylén D, Rathmann Pedersen A, Petersen GI and Simonsen Madsen F, 2001. Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. Environmental project No. 615 2001, Miljøprojekt. CETOX (Centre for Integrated Environment and Toxicology). Hørsholm, 18 December, 2000. Miljøstyrelsen, Miljø og Energiministeriet, Danmark.

Rafoth A R, Gabriela S, Dacher F & Braucha H, 2007. Analysis of isothiazolinones in environmental waters by gas chromatography–mass-spectrometry. Journal of Chromatography A, 1164 (1-2). 74-81.

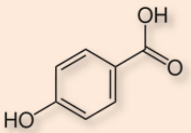
Williams TM, 2007. The mechanism of action of isothiazolone biocides. Power Plant Chemistry, 2007, 9(1) 14-22. URL: (sidan besökt 2014-01-02) http://www.ppchem.net/free/ppchem-01-2007-2.pdf

Parabener

Parabener är ämnen med antimikrobiella egenskaper som kemiskt liknar bensoesyra vilken fungerar som ett naturligt konserveringsmedel i bl.a. lingon. Vid addition av en hydroxylgrupp till bensoesyra fås parahydroxibensoesyra som via förestring av karboxylgruppen med olika derivat kan generera parabener med oliklånga alkylsubstituenter såsom; ***Metylparaben, etylparaben, propylparaben, butylparaben, heptylparaben och bensylparaben***.



Bensoesyra



Parahydroxibensoesyra

Parabener är fasta ämnen med smältpunkt mellan 70 och 130 °C. Ämnena har måttligt vattenlösligheten som minskar 10 gånger ifrån metylparaben till butylparaben, vilken dock har 100 gånger högre löslighet i olja (Kemikalieinspektionen, 2005). Parabenerna avdunstar inte då ångtrycken är låga. Den antimikrobiella styrkan ökar med ökande längd på alkylkedjan i likhet med fettlösligheten. Detta ger tillsammans en grupp konserveringsmedel med ett brett spektrum av egenskaper användbara för olika produkter. Parabener har med sina baktericida/fungicida egenskaper använts som konserveringsmedel sedan 1920-talet, delvis i livsmedel och läkemedel men framför allt i kosmetik och hygienprodukter som feta krämer, i relativt höga halter mellan 0,1 och 1 % (Kemikalieinspektionen, 2005).
De lättare mer vattenlösliga parabenerna används ofta i rengörings- och diskmedel varvid det ofta behövs hjälpkemikalier, som EDTA (komplexbildare) och fenoxietanol (ökar lösligheten), för att undvika hydrolys och inaktivering av parabenerna. Användningen av parabener registrerad i Kemikalieinspektionens produktregister var år 2011 totalt ca 32 ton varav merparten (23 ton) kom från metylparaben, följt av propylparaben (7 ton) och etylparaben (2 ton), emedan butyl-/isobutylparaben stod för en försummande andel (0,3 ton). En ökande volymtrend sågs i Sverige fram till 2006 med en topp på 96 ton parabener totalt varefter det ses en klart minskande trend i volym räknat. Dock ses att allt fler kemiska produkter som t.ex. diskmedel konserveras med parabener (Kemikalieinspektionen, 2011). I denna statistik ingår dock inte parabener i livsmedel (metyl-/etylparaben), kosmetik och läkemedel som står för en stor del av total användning. Under de senaste fem åren har en trend setts inom kosmetikabranschen mot att byta ut parabener i kosmetika och hygienprodukter mot andra konserveringsmedel till följd av debatten om parabeners eventuella hormonstörande effekters som förts (Läkemedelsverket, 2013b).

Regler/förbud

Alla parabener finns på listan över tillåtna konserveringsmedel i kosmetika och hygienprodukter (LVFS 2007:4) i enlighet med EUs kosmetikaförordning inkluderande 20 olika parabener, framförallt varianter av metylparaben, etylparaben, propylparaben och butylparaben. Högst får totalt 0,8 % parabener ingå i kosmetiska produkter och maximalt 0,4 % av en enskild paraben.
En utredning pågår f.n. inom EU av främst propyl- och butylparabens möjliga hälso- och skadeeffekter och eventuellt behov av reglering av ämnena. I Danmark

har det av försiktighetsskäl införts förbud mot propylparaben och butylparaben i produkter avsedda för barn under 3 år.

Hälsa

Parabenerna har använts under lång tid som konserveringsmedel och gett förhållandevis få allergier varför de tidigare ansetts som relativt harmlösa. I djurförsök har dock hormonstörande effekter setts av parabener, bl.a. med störning på manlig reproduktivitet av propylparaben. Därför
diskuteras och utreds särskilt propyl- och butylparaben sedan en tid inom EU för möjliga hormonstörande effekter även på människa och särskilt med möjlig skadlig påverkan på barn under tidig utveckling.
Experter anser nu att de vanligaste parabenerna, metyl- och etylparaben är säkra att använda i kosmetiska produkter men ser en osäkerhet kring propyl- och butylparabens användande varför fortsatt utvärdering pågår (Läkemedelsverket, 2013a+b).

Ackumulerbarhet och nedbrytning/miljöpåverkan

Parabenerna anses inte vara skadliga för miljön, de lagras till exempel inte upp i miljön utan bryts ner till ofarliga ämnen.
I dagsläget anser Läkemedelsverket att parabener inte utgör en fara för miljön. Detta ställningstagande grundar sig på de undersökningar som gjorts av parabenernas ekotoxikologiska egenskaper samt mätningar av förekomsten av parabener i miljön i förhållande till de mängder som skulle kunna orsaka endokrina effekter.
De parabener som används i kosmetiska produkter (och läkemedel) bryts ned snabbt i reningsverk och naturen till ämnen som inte har endokrina effekter eller andra miljöstörande egenskaper, därför är sannolikheten låg att de förekommer i större mängder eller lagras i miljön eller organismer. Detta bekräftas av undersökningar i Sverige och flera andra länder där man funnit att mängderna som förekommer i miljön och organismer är avsevärt lägre än den mängd som ger hormonstörande effekter. Parabener har dessutom förhållandevis låg akut giftighet för vattenlevande organismer.

Referenser

Kemikalieinspektionen, 2005. URL: (sidan besökt 2014-01-23) http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/hydroxibenzoater.htm#top

Kemikalieinspektionen, 2012. Parabener, senast granskad 2012-08-02. URL: (sidan besökt 2014-01-23) http://www.kemi.se/sv/Innehall/Statistik/Kortstatistik/Kortstatistik-over-amnen-och-amnesgrupper/Parabener/

Livsmedelsverket, 2013. Tillsatser i livsmedel– en faktabok http://www.slv.se/upload/dokument/markning/tillsatser/tillsatser_i_livsmedel_faktabok.pdf

LVFS 2007:4, Läkemedelverkets författningssamling, 30 mars 2007. URL: (sidan besökt 2014-01-24) http://www.lakemedelsverket.se/upload/lvfs/LVFS_2007-4.pdf

Läkemedelsverket, 2013a. Parabener som konserveringsmedel. URL: (sidan besökt 2014-01-24) http://www.lakemedelsverket.se/parabener

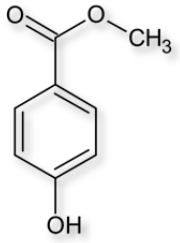
Läkemedelsverket, 2013b. Frågor och svar om parabener som konserveringsmedel i kosmetika och hygienprodukter, 2013-03-21. URL: (sidan besökt 2014-01-24) http://www.lakemedelsverket.se/malgrupp/Allmanhet/Kosmetika-och-hygienprodukter/Parabener-/Fragor-och-svar-om-parabener/

7.27 Metylparaben

Fysikaliska egenskaper

$C_8H_8O_3$

CAS#:	99-76-3
Synonym:	Metyl-4-hydroxibensoat
MW:	152,15
Eng:	Methylparaben: **methyl para**hydroxy**ben**zoate
IUPAC:	Methyl 4-hydroxybenzoate 4-hydroxybenzoic acid methyl ester
Smältpunkt:	131 °C
Kokpunkt:	270-280 °C, sönderfaller.
Vattenlöslighet:	2,5 g/l (25 °C)
Ångtryck:	3,2 x 10^{-2} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	1,96
K_{OC}:	280 ml/g
Henrys lags K_H:	2,3 x 10^{-4} Pa m^3 mol^{-1} 25 °C)
pKa:	8,4



Data från: HSDB-Methylparaben, 2007

Ämnesbeskrivning
Vitt kristallint pulver, doftlös/svag doft, lätt brännande smak.
Baktericid, fungicid.

Bakgrund/användning

Metylparaben har som baktericid/fungicid länge använts som konserveringsmedel, delvis i livsmedel och läkemedel men framför allt i kosmetik och hygienprodukter som feta krämer, i relativt höga halter mellan 0,1 och 1 % (Kemikalieinspektionen, 2005).
Metylparaben används som livsmedelstillsats för att hämma tillväxt av jäst- och mögelsvampar och får användas till; konfektyrer, ytbehandling av torkade köttvaror, tuggummi och snacks (Livsmedelsverket, 2013), och betecknas då med:

E 218: p-Hydroxibensoesyrametylester.
E 219: p-Hydroxibensoesyrametylesterns natriumsalt.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning
Metylparaben införlivades i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne för möjlig review och inklusion. Ämnet har dock inte utvärderats vidare i granskningsprogrammet och är därmed tillbakadraget från marknaden från och med 2006.

Resultat/diskussion;

Halter av metylparaben i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screening-provtagningar

Metylparaben påvisades i 41 av 92 prover (45 %), i biota, deposition, luft, slam och vatten men inte i sediment, med 100 % närvaro i deposition och närapå 100 % fynd-frekvens även i slam (tabell 7:27 a).

I **biota** identifierades metylparaben i 3 av 7 abborrprover (43 %, 1-2,5 ng/g vv), två av tre prov från urbant belastad miljö kring Stockholm samt ett prov från den diffust belastade sjön Bäsingen i Dalarna. Ingen halt av metylparaben påvisades i 3 abborrprover från bakgrundsmiljö.
I **deposition** från urban Stockholmsmiljö påvisades ämnet i alla 3 prover (1-3,4 ng/m^2/dag).
I **luft** detekterades ämnet i 3 av 6 prov (50 %), med uppvisade halter från urban miljö i Stockholm (50-70 pg/m3), emedan ingen halt sågs i bakgrundsmiljö.
I **sediment** i prover från punktkälla (4), diffust påverkad miljö (8) samt från bakgrundsmiljö (3) detekterades metylparaben inte alls.
I **slam** från avloppsreningsverk kunde däremot ämnet ses i 25 av 26 prover (96 %, 6-59 µg/kg TS).
I **vatten** påvisades metylparaben i 7 av 35 prov (20 %, 0,01-5,9 µg/l).
Precisering av vattenproverna
Från diffust påverkad miljö sågs metylparaben inte alls i 2 *inkommande ARV-vattenprov* men i *utgående ARV-vatten* i 4 av 15 prov (27 %, 10-50 ng/l). I *lakvatten från deponi* identifierades metylparaben i 1 av 6 prov (17 %, 31 ng/l).
I *ytvatten* detekterades ämnet i ett av 3 prover (33 %, 20 ng/l) från punktkälla (träimpregnering), i 1 av 6 prov (17 %, 5,9 µg/l) från diffus miljö (pumpstation avloppsvatten Gbg) men inte alls i 3 prov från bakgrundsmiljö.

Tabell 7:27 a Detektion av Metylparaben i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (Utfall: 2004-2006)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**92**	**41**	**45 %**		
Biota (*abborre*)	7	3	43 %	1-2,5	ng/g vv
Deposition	3	3	100 %	1-3,4	ng/m^2/dag
Luft	6	3	50 %	50-70	pg/m^3
Sediment	15	0	0 %		
Slam	26	25	96 %	6-59	µg/kg TS
Vatten	35	7	20 %	0,01-5,9	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för metylparaben på akvatiska organismer är relativt låg för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 34-80 mg/l (tabell 7:27 b).

Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, observerades på tre trofinivåer och varierar mellan det låga 160 µg/l för fisk, ett något högre för kräftdjur på 2,4 mg/l samt ett relativt högt värde på 21 mg/l för alger (tabell 7:27 b).
Med lägsta NOEC på 160 µg/l observerad i fisk (*Oryzias latipes*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marina miljöer föreslås för metylparaben ett gränsvärde (GV), PNEC på 16 µg/l för sötvatten respektive 1,6 µg/l marint.

Tabell 7:27 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Metylparaben**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Psuedokirchneriella subcapitata*	80	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	34	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oryzias latipes*	63	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	21	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	2,4	mg/l
NOEC-14d-Vitellogenin	Fisk	*Oryzias latipes*	160	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			16	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			1,6	µg/l

Data från: Yamamoto et al., 2011

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Vid utsläpp till luft kommer metylparaben att reagera med hydroxylradikaler resulterande i en halveringstid i atmosfären på ca 15 dagar.
Volatilisering till luft av metylparaben från jord eller ytvatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet. Hydrolys av metylparaben förväntas inte betydande. Fotolys kan ske av ämnet (HSDB-Methylparaben, 2007).
Vid utsläpp till jord förväntas metylparaben ha en viss rörlighet baserat på dess måttliga hydrofobicitet (log K_{OW} = 1,96) och K_{OC} (280 ml/g) samt en viss vattenlöslighet.
Biodegradering av metylparaben sker under aeroba förhållanden snabbt i både jord och vatten med 100 % degradering påvisat efter 6 dagar (HSDB-Methylparaben, 2007).
I vattenfas beräknas ämnet inte adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess måttliga K_{OC}-värden (HSDB-Methylparaben, 2007).
Då metylparaben bryts ned snabbt i mark och vatten är risken för spridning till yt- och grundvatten liten. [Ovan miljödata kommer om inget annat nämns från; HSDB-Methylparaben, 2007].

Metylparaben uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).
Metylparaben biokoncentreras obetydligt (BCF=6,4 l/kg) och kan inte betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i överensstämmelse med ett lågt log Kow (1,96).
Toxicitetsvärden för akut toxicitet för metylparaben ligger relativt högt, påvisande en måttlig akut risk. De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är också relativt höga. Som lägst är NOEC 0,16 mg/l, för Japansk risfisk (*Oryzias* latipes (endokrin vitellogenin-påverkan), vilket är över EU:s tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet inte motsvarar (**T**) kriteriet.

Referenser

HSDB-Methylparaben, 2007. Hazardous Substances Data Bank, Methylparaben, uppdaterad 2007-10-11. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~0bxpY6:1

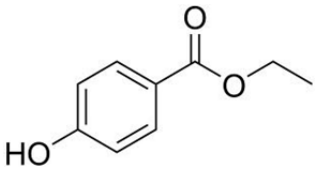
Yamamoto H, Tamura I, Hirata Y, Kato J, Kagota K, Katsuki S, Yamamoto A, Kagami Y & Tatarazako N, 2011. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. Science of the Total Environment 410-411 (2011), 102–11.

7.28 Etylparaben

Fysikaliska egenskaper

$C_9H_{10}O_3$

CAS#:	120-47-8
MW:	166,17
Synonym:	Etyl-4-hydroxibensoat
Eng:	Ethylparaben: **ethyl para**hydroxy**ben**zoate
IUPAC:	Ethyl 4-hydroxybenzoat/ 4-hydroxybenzoic acid ethyl ester
Kokpunkt:	297-298 °C, sönderfaller
Vattenlöslighet:	0,88 g/l (25 °C)
Ångtryck:	1,2 x 10^{-2} Pa (25°C)
Log K_{OW}:	2,47
K_{OC}:	162-209 ml/g, jord 119 ml/g, sediment
Henrys lags K_H:	4,8 x 10^{-4} Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	8,34



Data från: HSDB-Ethylparaben, 2007

Ämnesbeskrivning
Små färglösa kristaller eller vitt pulvervitt kristallint pulver, knappt vattenlösligt.
Baktericid, fungicid.

Bakgrund/användning

Etylparaben har som baktericid/fungicid länge använts som konserveringsmedel, delvis i livsmedel och läkemedel men framför allt i kosmetik och hygienprodukter som feta krämer, i relativt höga halter mellan 0,1 och 1 % (Kemikalieinspektionen, 2005).
Etylparaben används som livsmedelstillsats för att hämma tillväxt av jäst- och mögelsvampar och får användas till; konfektyrer, ytbehandling av torkade köttvaror, tuggummi och snacks (Livsmedelsverket, 2013), och betecknas då med:

E 214: p-Hydroxibensoesyraetylester.
E 215: p-Hydroxibensoesyraetylesterns natriumsalt.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning
Etylparaben införlivades i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne för möjlig review och inklusion. Ämnet har dock inte utvärderats vidare i granskningsprogrammet och är därmed tillbakadraget från marknaden från och med 2006.

Resultat/diskussion;

Halter av etylparaben i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

*Etylparaben påvisades i 8 av 92 prover (9 %), i deposition, slam och vatten men inte i biota, luft och sediment, med 100 % närvaro i deposition (tabell 7:28 a). I **biota** identifierades inte etylparaben i något av 7 abborrprover, varken från diffust påverkad miljö (4) eller från bakgrundsmiljö (3).*

I **deposition** från urban miljö påvisades ämnet i alla 3 prover (2,6-50 ng/m^2/dag).
I **luft** kunde etylparaben ej identifieras i 6 prover, varken från urban miljö (3) eller från bakgrundsmiljö (3).
I **sediment** detekterades etylparaben inte alls, i prover från punktkälla (4), diffust påverkad miljö (8) samt från bakgrundsmiljö (3).
I **slam** från avloppsreningsverk kunde ämnet ses i endast 1 av 26 prover (4 %, 10 µg/kg TS).
I **vatten** påvisades etylparaben i 4 av 35 prov (11 %, 0,057-190 µg/l).
Precisering av vattenproverna
Från diffust påverkad miljö sågs etylparaben inte alls i 2 *inkommande ARV-vattenprov* men i *utgående ARV-vatten* i 2 av 15 prov (13 %, 0,01/190 µg/l) varvid provet med högst halt kom från en kosmetikanläggning. I *lakvatten från deponi* identifierades etylparaben i 1 av 6 prov (17 %, 57 ng/l). I *ytvatten* detekterades ämnet inte i något av 3 prover (33 %, 20 ng/l) från punktkälla (träimpregnering), i 1 av 6 prov (17 %, 680 ng/l) från diffus miljö (pumpstation avloppsvatten Gbg) men inte alls i 3 prov från bakgrundsmiljö.

Tabell 7:28 a **Detektion av Etylparaben** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2004-2006**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**92**	**8**	**9 %**		
Biota (*abborre*)	7	0	0 %		
Deposition	3	3	100 %	2,6-50	ng/m^2/dag
Luft	6	0	0 %		
Sediment	15	0	0 %		
Slam	26	1	4 %	10	µg/kg TS
Vatten	35	4	11 %	0,057-190	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för etylparaben på akvatiska organismer är relativt låg för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 7,4-52 mg/l (tabell 7:28 b).
Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, observerades på tre trofinivåer och varierar mellan det låga 80 µg/l för fisk, ett något högre för kräftdjur på 1,6 mg/l samt ett relativt högt värde på 18 mg/l för alger (tabell 7:28 b).
Med lägsta NOEC på 80 µg/l observerad i fisk (*Oryzias latipes*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marina miljöer föreslås

för etylparaben ett gränsvärde (GV), PNEC på 8 µg/l för sötvatten respektive 0,8 µg/l marint.

Tabell 7:28 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Etylparaben**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Psuedokirchneriella subcapitata*	52	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	7,4	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oryzias latipes*	14	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	18	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,6	mg/l
NOEC-14d vitellogenin	Fisk	*Oryzias latipes*	80	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			8	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,8	µg/l

Data från: Yamamoto et al., 2011

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Vid utsläpp till luft fördelas etylparaben mellan gas- och partikelfas. I gasfas degraderas etylparaben av hydroxylradikaler resulterande i en halveringstid i atmosfären på ca 13 dagar. Partikulärt bunden etylparaben i luft försvinner via deposition.

Volatilisering till luft av etylparaben från jord eller ytvatten förväntas vara obetydlig med avseende betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet. Hydrolys av etylparaben förväntas inte betydande. Fotolys kan ske av ämnet (HSDB-Ethylparaben, 2007).

Vid utsläpp till jord förväntas etylparaben ha en viss rörlighet baserat på dess måttliga hydrofobicitet (log K_{OW} = 2,47) och K_{OC} (162-209 ml/g) samt en måttlig vattenlöslighet.

Biodegradering av etylparaben sker under aeroba förhållanden snabbt i både jord och vatten baserat på en halveringstid för degradering av ämnet påvisat i aktivt slam på ca 4-14 dagar (HSDB-Ethylparaben, 2007).

I vattenfas beräknas ämnet inte adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess måttliga K_{OC}-värden (HSDB-Ethylparaben, 2007).

Då etylparaben bryts ned snabbt i mark och vatten är risken för spridning till yt- och grundvatten liten. [Ovan miljödata kommer om inget annat nämns från; HSDB-Ethylparaben, 2007].

Etylparaben uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

Etylparaben biokoncentreras obetydligt (BCF=16 l/kg) och kan inte betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i överensstämmelse med ett måttligt log Kow (2,47).

Toxicitetsvärden för akut toxicitet för etylparaben ligger relativt högt, påvisande en måttlig akut risk. De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är också relativt höga. Som lägst är NOEC 0,08 mg/l, för Japansk risfisk (*Oryzias* latipes (endokrin vitellogenin-påverkan), vilket är över EU:s tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet inte motsvarar (**T**) kriteriet.

Referenser

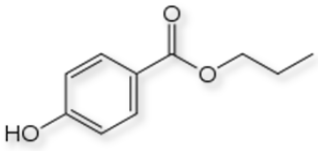
HSDB-Ethylparaben, 2007. Hazardous Substances Data Bank, Ethylparaben, uppdaterad 2007-10-11. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~mLh9Gf:1

7.29 Propylparaben

Fysikaliska egenskaper

$C_{10}H_{12}O_3$

CAS#:	94-13-3
MW:	180,20
Synonym:	Propyl-4-hydroxibensoat
Eng:	Propylparaben: **propyl para**hydroxy**ben**zoate
IUPAC:	Propyl 4-Hydroxybenzoate/ 4-hydroxybenzoic acid propyl ester
Smältpunkt:	96-97 °C
Kokpunkt:	-
Vattenlöslighet:	0,5 g/l (25 °C)
Ångtryck:	7,39 x 10^{-2} Pa (°C)
Log K_{OW}:	3,04
K_{OC}:	1 100 ml/g
Henrys lags K_H:	6,48 x 10^{-4} Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	8,2



Data från: HSDB-Propylparaben, 2007; Yamamoto et al., 2011

Ämnesbeskrivning
vitt kristallint pulver, svag doft.
Baktericid, fungicid.

Bakgrund/användning

Propylparaben har som baktericid/fungicid länge använts som konserveringsmedel, delvis i livsmedel och läkemedel men framför allt i kosmetik och hygienprodukter som feta krämer, i relativt höga halter mellan 0,1 och 1 % (Kemikalieinspektionen, 2005).

I djurförsök har dock hormonstörande effekter setts av parabener, som har estrogen effekt, och särskilt diskuteras och utreds propyl- och butylparaben sedan en tid för möjliga hormonstörande effekter även på människa och särskilt på barns tidiga utveckling.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning
Propylparaben införlivades i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne för möjlig review och inklusion. Ämnet har dock inte utvärderats vidare i granskningsprogrammet och är därmed tillbakadraget från marknaden från och med 2006.

Resultat/diskussion;

Halter av propylparaben i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screening-provtagningar

Propylparaben påvisades i 25 av 92 prover (27 %), i biota, deposition, slam och vatten men inte i luft och sediment, med hög närvarofrekvens särskilt i deposition (tabell 7:29 a).

I biota identifierades propylparaben i 2 av 7 abborrprover (29 %, 0,4 ng/g vv), i 1 av 3 prov från urbant belastad miljö kring Stockholm samt i ett prov från den diffust belastade sjön Bäsingen i Dalarna. Ingen halt av propylparaben påvisades i 3 abborrprover från bakgrundsmiljö.

I **deposition** från urban Stockholmsmiljö påvisades ämnet i 2 av 3 prov (67 %, 1,2-1,7 ng/m^2/dag).

I **luft** detekterades ämnet inte i något av 6 prov, varken från urban miljö i Stockholm eller från bakgrundsmiljö.

I **sediment** detekterades propylparaben inte alls, i prover från punktkälla (4), diffust påverkad miljö (8) samt från bakgrundsmiljö (3).

I **slam** från avloppsreningsverk identifierades ämnet i 4 av 26 prover (96 %, 3,6-10 µg/kg TS).

I **vatten** påvisades propylparaben i 17 av 35 prov (49 %, 0,011-560 µg/l).

Precisering av vattenproverna

Från diffust påverkad miljö sågs propylparaben i 2 *inkommande ARV*-vattenprov (100 %, 720-750 ng/l) och i 12 av 15 prov (80 %, 11-570 **ng**/l [11] samt 560 **µg**/l [1] i *utgående ARV*-vatten varvid provet med avvikande hög halt kom från en kosmetikanläggning. I *lakvatten* från deponi identifierades propylparaben inte i något av 6 prov. I *ytvatten* detekterades ämnet i två av 3 prover (67 %, 11-17 ng/l) från *punktkälla* (träimpregnering), i 1 av 6 prov (17 %, 3000 ng/l) från diffus miljö (pumpstation avloppsvatten Gbg) men inte alls i 3 prov från bakgrundsmiljö.

Tabell 7:29 a **Detektion av Propylparaben** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2004-2006**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**92**	**25**	**27 %**		
Biota (*abborre*)	7	2	29 %	0,4	ng/g vv
Deposition	3	2	67 %	1,2-1,7	ng/m^2/dag
Luft	6	0	0 %		
Sediment	15	0	0 %		
Slam	26	4	15 %	3,6-10	µg/kg TS
Vatten	35	17	49 %	0,011-560	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för propylparaben på akvatiska organismer är relativt låg för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 2-36 mg/l (tabell 7:29 b).

Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, observerades på tre trofinivåer och varierar mellan det låga 40 µg/l för fisk, ett något högre för kräftdjur på 1,1 mg/l samt ett relativt högt värde på 7,4 mg/l för alger (tabell 7:22 b).
Med lägsta NOEC på 40 µg/l observerad i fisk (*Oryzias latipes*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marina miljöer föreslås för propylparaben ett gränsvärde (GV), PNEC på 4 µg/l för sötvatten respektive 0,4 µg/l marint.

Tabell 7:29 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Propylparaben**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Psuedokirchneriella subcapitata*	36	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	2	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oryzias latipes*	4,9	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	7,4	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,1	mg/l
NOEC-21d-mortalitet	Fisk	*Oryzias latipes*	40	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			4	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,4	µg/l

Data från: Yamamoto et al., 2011

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Vid utsläpp till luft förväntas sig propylparaben ha affinitet enbart till gasfasen där ämnet degraderas av hydroxylradikaler resulterande i en halveringstid i atmosfären på ca 11 dagar.
Volatilisering till luft av propylparaben från jord eller ytvatten förväntas vara obetydlig med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt låga vattenlöslighet. Hydrolys av propylparaben förväntas inte betydande. Fotolys kan ske av ämnet (HSDB-Propylparaben, 2007).
Vid utsläpp till jord förväntas propylparaben ha en låg rörlighet baserat på dess måttliga hydrofobicitet (log K_{OW} = 3,04) och låga K_{OC} (1100 ml/g) samt en låg vattenlöslighet.
Biodegradering av propylparaben har beräknats att ske snabbt (ChemSpider/USEPA EPISuite - Propylparaben) i likhet med de snarlika metyl- och etylparabenerna ovan, både i jord och i vatten.
I vattenfas förväntas ämnet adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess relativt höga K_{OC}-värden (HSDB-Propylparaben, 2007).
Då propylparaben antas degraderas snabbt i mark och vatten är risken för spridning till yt- och grundvatten liten. [Ovan miljödata kommer om inget annat nämns från HSDB-Propylparaben, 2007].

Propylparaben uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).
Propylparaben biokoncentreras måttligt (BCF=44 l/kg) och kan inte betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i överensstämmelse med ett måttligt högt log Kow (3,04).
Toxicitetsvärden för akut toxicitet för propylparaben ligger relativt högt, påvisande en måttlig akut risk. De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är också relativt höga. Som lägst är NOEC 0,04 mg/l, för Japansk risfisk (*Oryzias* latipes (endokrin vitellogenin-påverkan), vilket är över EU:s tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet inte motsvarar (**T**) kriteriet.

Referenser

ChemSpider/USEPA EPISuite - Propylparaben. URL: (sidan besökt 2014-01-31) http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6907.html

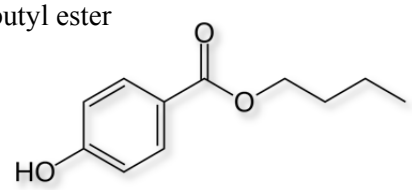
HSDB-Propylparaben, 2007. Hazardous Substances Data Bank, Propylparaben, uppdaterad 2007-10-11. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~6YUoDy:1

7.30 Butylparaben

Fysikaliska egenskaper

$C_{11}H_{14}O_3$

CAS#:	94-26-8
MW:	194,23
Eng:	Butylparaben: **butyl para**hydroxy**ben**zoate
IUPAC:	Butyl 4-hydroxybenzoate/ 4-hydroxybenzoic acid butyl ester
Smältpunkt:	68-69 °C
Vattenlöslighet:	0,21 g/l (20°C)
Ångtryck:	2,48 x 10^{-2} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	3,57
K_{OC}:	2 100 ml/g
Henrys lags K_H:	8,6 x 10^{-4} Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	8,5



Data från: HSDB-Butylparaben, 2012

Ämnesbeskrivning
Färglöst, luktlöst kristallint pulver,
Låg löslighet i vatten.
Baktericid, fungicid.

Bakgrund/användning

Butylparaben har som baktericid/fungicid länge använts som konserveringsmedel, delvis i livsmedel och läkemedel men framför allt i kosmetik och hygienprodukter som feta krämer, i relativt höga halter mellan 0,1 och 1 % (Kemikalieinspektionen, 2005).

I djurförsök har dock hormonstörande effekter setts av parabener som har estrogen effekt och särskilt diskuteras och utreds propyl- och butylparaben sedan en tid för möjliga hormonstörande effekter även på människa och särskilt på barns tidiga utveckling.

Butylparaben verkar genom att störa membrantransport via inhibering av DNA- och RNA syntes och ATPas i bakterier.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Butylparaben införlivades i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne för möjlig review och inklusion. Ämnet har dock inte utvärderats vidare i granskningsprogrammet och är därmed tillbakadraget från marknaden från och med 2006.

Resultat/diskussion;

Halter av butylparaben i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Butylparaben påvisades i 4 av 92 prover (4 %), i slam och vatten men inte i biota, deposition, luft och sediment (tabell 7:30 a).

I **biota** identifierades inte butylparaben i något abborrprov, varken från påverkad miljö eller från bakgrundsmiljö.
I **deposition** från urban miljö påvisades likaså ingen butylparaben, heller inte i luft från urban miljö eller från bakgrundsmiljö.
I **sediment** detekterades butylparaben inte alls, i prover från påverkad miljö samt från bakgrundsmiljö.
I **slam** från avloppsreningsverk identifierades ämnet i 1 av 26 prover (4 %, 63 µg/kg TS).
I **vatten** påvisades butylparaben i 3 av 35 prov (9 %, 0,045-0,28 µg/l).
Precisering av vattenproverna
Från diffust påverkad miljö sågs butylparaben i 1 av 2 *inkommande ARV*-vattenprov (50 %, 45 ng/l) och i 1 av 15 prov (7 %, 100 ng/l) i *utgående ARV*-vatten från Sandholmen ARV i Piteå. I *lakvatten* från deponi identifierades butylparaben inte i något av 6 prov. I *ytvatten* detekterades ämnet inte i 3 prov från *punktkälla* (träimpregnering), i 1 av 6 prov (17 %, 280 ng/l) från diffus miljö (pumpstation avloppsvatten Gbg) men inte alls i 3 prov från bakgrundsmiljö.

Tabell 7:30 a **Detektion av Butylparaben** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2004-2006**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**92**	**4**	**4 %**		
Biota (*abborre*)	7	0	0 %		
Deposition	3	0	0 %		
Luft	6	0	0 %		
Sediment	15	0	0 %		
Slam	26	1	4 %	63	µg/kg TS
Vatten	35	3	9 %	0,045-0,28	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för butylparaben på akvatiska organismer är relativt låg för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan1,9-9,5 mg/l (tabell 7:30 b).
Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, observerades på tre trofinivåer och varierar mellan det låga 30 µg/l för fisk och något högre på 0,8 mg/l för både kräftdjur och alger (tabell 7:30 b).
Med lägsta NOEC på 30 µg/l observerad i fisk (*Oryzias latipes*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marina miljöer föreslås för butylparaben ett gränsvärde (GV), PNEC på 3 µg/l för sötvatten respektive 0,3 µg/l marint.

Tabell 7:30 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Butylparaben**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Psuedokirchneriella subcapitata*	9,5	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,9	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oryzias latipes*	3,1	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	0,8	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,8	mg/l
NOEC-14d-vitellogenin	Fisk	*Oryzias latipes*	30	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			3	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,3	µg/l

Data från: Yamamoto et al., 2011

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Vid utsläpp till luft förväntas sig butylparaben ha affinitet enbart till gasfasen där ämnet degraderas av hydroxylradikaler resulterande i en halveringstid i atmosfären på ca 10 dagar.

Volatilisering till luft av butylparaben från jord eller ytvatten förväntas vara obetydlig med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt låga vattenlöslighet. Hydrolys av butylparaben förväntas inte betydande. Fotolys kan ske av ämnet (HSDB-Butylparaben, 2012).

Vid utsläpp till jord förväntas butylparaben ha en mycket låg rörlighet baserat på dess höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 3,57) och höga K_{OC} (2100 ml/g) samt låg vattenlöslighet.

Biodegradering av butylparaben har beräknats att ske snabbt (ChemSpider/USEPA EPISuite - Butylparaben) i likhet med de snarlika metyl- och etylparabenerna ovan, både i jord och i vatten.

I vattenfas förväntas ämnet att främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värden.

Då butylparaben bryts ned snabbt i mark och vatten är risken för spridning till yt- och grundvatten liten. [Ovan miljödata kommer om inget annat nämns från; HSDB-Butylparaben, 2012].

Butylparaben uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

Butylparaben förväntas biokoncentrera måttligt (BCF=110 l/kg) men kan inte betraktas som bioackumulerande enligt EU:s kriterium (**B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i överensstämmelse med ett måttligt högt log Kow (3,57).

Toxicitetsvärden för akut toxicitet för butylparaben ligger relativt högt, påvisande en måttlig akut risk. De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är också relativt höga. Som lägst är NOEC 0,03 mg/l, för Japansk risfisk (*Oryzias* latipes (endokrin vitellogenin-påverkan), vilket är över EU:s

tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet inte motsvarar (**T**) kriteriet.

Referenser

ChemSpider/USEPA EPISuite - Butylparaben. URL: (sidan besökt 2014-01-31) http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6916.html?rid=c43e2290-f5d6-4afe-8687-9b40fe2d3fdf

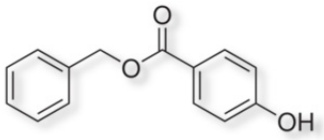
HSDB-Butylparaben, 2012. Hazardous Substances Data Bank, Butylparaben, uppdaterad 2012-03-09. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~QLnhxl:1

7.31 Bensylparaben

Fysikaliska egenskaper

$C_{14}H_{12}O_3$

CAS#:	94-18-8
MW:	228,24
Eng:	Benzylparaben: **benzyl para**hydroxy**ben**zoate
IUPAC:	Benzyl 4-hydroxybenzoate/ 4-hydroxybenzoic acid benzyl ester
Smältpunkt:	116 °C
Kokpunkt:	389 °C
Vattenlöslighet:	0,11 g/l (°C)
Ångtryck:	5,0 x 10^{-4} Pa (°C)
Log K_{OW}:	3,56
K_{OC}:	1 945-5 051 ml/g
Henrys lags K_H:	3,0 x 10^{-5} Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	8,2



Data från: IVL B1700, 2006, ChemSpider/USEPA EPISuite - Bensylparaben

Ämnesbeskrivning

Fast ämne, fint gulvitt pulver.

Bakgrund/användning

Bensylparaben har som baktericid/fungicid länge använts som konserveringsmedel, delvis i livsmedel och läkemedel men framför allt i kosmetik och hygienprodukter som feta krämer, i relativt höga halter mellan 0,1 och 1 % (Kemikalieinspektionen, 2005).

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Bensylparaben införlivades i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne för möjlig review och inklusion. Ämnet har dock inte utvärderats vidare i granskningsprogrammet och är därmed tillbakadraget från marknaden från och med 2006.

Resultat/diskussion;

Halter av bensylparaben i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screening-provtagningar

Bensylparaben påvisades i endast 1 av 92 prover (1 %), i ett vattenprov men inte i biota, deposition, luft, sediment och slam (tabell 7:31 a).

I **biota** identifierades inte bensylparaben i något abborrprov, varken från påverkad miljö eller från bakgrundsmiljö.

I **deposition** från urban miljö påvisades likaså ingen bensylparaben, heller inte i luft från urban miljö eller från bakgrundsmiljö.
I **sediment** detekterades bensylparaben inte alls, i prover från påverkad miljö samt från bakgrundsmiljö.
I **slam** från avloppsreningsverk identifierades ingen bensylparaben.
I **vatten** påvisades bensylparaben i 1 av 35 prov (3 %, 0,2 µg/l).
Precisering av vattenproverna
Från diffust påverkad miljö sågs bensylparaben inte i 2 *inkommande ARV*-vattenprov eller i 15 prov i *utgående ARV*-vatten. I *lakvatten* från deponi identifierades bensylparaben i ett av 6 prov (17 %, 200 ng/l). I *ytvatten* detekterades ämnet inte i 3 prov från *punktkälla* (träimpregnering), i 1 av 6 prov från diffus miljö vid en pumpstation för avloppsvatten i Göteborg (17 %, 200 ng/l) men inte alls i 3 prov från bakgrundsmiljö.

Tabell 7:31 a **Detektion av Bensylparaben** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2004-2006**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**92**	**1**	**1 %**		
Biota (*abborre*)	7	0	0 %		
Deposition	3	0	0 %		
Luft	6	0	0 %		
Sediment	15	0	0 %		mg/kg TS
Slam	26	0	0 %		
Vatten	35	1	3 %	0,2	µg/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för bensylparaben på akvatiska organismer är relativt låg för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 0,73-2,1 mg/l (tabell 7:31 b).

Tabell 7:31 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Bensylparaben**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Psuedokirchneriella subcapitata*	1,2	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	2,1	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oryzias latipes*	0,73	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	0,52	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,84	mg/l
NOEC-14d-vitellogenin	Fisk	*Oryzias latipes*	20	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			2	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,2	µg/l

Data från: Yamamoto et al., 2011

Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, observerades på tre trofinivåer och varierar mellan det låga 20 µg/l för fisk och något högre på 0,84 mg/l för kräftdjur och 0,52 mg/l för alger (tabell 7:31 b).
Med lägsta NOEC på 20 µg/l observerad i fisk (*Oryzias latipes*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marina miljöer föreslås för bensylparaben ett gränsvärde (GV), PNEC på 2 µg/l för sötvatten respektive 0,2 µg/l marint.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b **t** -

Vid utsläpp till luft förväntas snabbt degraderas av hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 7 h. Volatilisering till luft av bensylparaben från jord eller ytvatten förväntas vara obetydlig med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt låga vattenlöslighet.
Hydrolys av bensylparaben förväntas inte betydande.
Vid utsläpp till jord förväntas bensylparaben ha en mycket låg rörlighet baserat på dess höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 3.56) och höga K_{OC} (1 945-5 051 ml/g) samt låga vattenlöslighet.

Vid modelleringsberäkning har bensylparaben inte sets biodegradera lätt. Dess halveringstid har beräknats till 15h i luft, 30 dagar i jord, 15 dagar i vatten samt135 dagar i sediment (ChemSpider/USEPA EPISuite - Bensylparaben). I vattenfas förväntas ämnet att främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värden.

Bensylparaben uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens i jord eller vatten eller marina sediment men *däremot för sediment i sötvatten* (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment, $t_{1/2}$ >180 dagar i marina sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Denna beräkning antyder att ämnet är på gränsen till persistens i åtminstone sötvattenssediment. Dock krävs även experimentell verifiering för detta.

Bensylparaben förväntas biokoncentrera måttligt (BCF=110 l/kg) men kan inte betraktas som bioackumulerande enligt EU:s kriterium (**B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i överensstämmelse med ett måttligt högt log Kow (3,56).

Toxicitetsvärden för akut toxicitet för Bensylparaben ligger relativt högt, påvisande en måttlig akut risk. De kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är också relativt höga. Som lägst är NOEC 0,02 mg/l, för Japansk risfisk (*Oryzias* latipes (endokrin vitellogenin-påverkan), vilket är över EU:s tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet inte motsvarar (**T**) kriteriet.

Referenser

ChemSpider/USEPA EPISuite - Bensylparaben. URL: (sidan besökt 2014-01-31)
http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6912.html

Sammanfattning Parabener

Diskussion av halter i miljön påvisade vid Naturvårdsverkets screening av parabener.

I biota identifierades metylparaben i 3 prov (43 %) och propylparaben i 2 prover (29 %), i abborre från diffust påverkad miljö. Halterna av metylparaben var ca 2-6 gånger högre än av propylparaben. Ingen halt kunde dock ses av etylparaben, butylparaben eller bensylparaben.

I deposition från urban miljö påvisades metyl- och etylparaben i alla prover (3) och propylparaben i 2 prov (67 %). Halterna varierade mellan 1-50 ng/m^2/dag med högsta värdet för etylparaben.

I **luft** detekterades endast metylparaben, vid en50 % fynd-frekvens, med de närvarohaltiga proverna från urban Stockholmsmiljö (50-70 pg/m3) men ingen halt i bakgrundsmiljö.

I **sediment** identifierades inga parabener alls.

I **avloppsslam** påvisades alla parabener utom bensylparaben. Metylparaben uppvisade en mycket hög fynd-frekvens (96 %, 6-59 µg/kg TS, - median 24 µg/kg TS) emedan etyl-, propyl- och butylparaben endast uppvisade enstaka fynd. Högsta parabenhalten i slam sågs dock av butylparaben (63 µg/kg TS) i sitt enda slamprov med närvaro av ämnet (Mölntorps ARV, Hallstahammar).

I **vatten** kunde alla parabener påvisas; med högst frekvens av propylparaben (49 %) följt av metylparaben (20 %) och ett fåtal fynd av etyl- (11 %), butyl- (9 %) och bensylparaben (3 %).

Två allmänna avloppsreningsverk (ARV), Vetlanda och Landsbro, har provtagits för *både inkommande och utgående vatten*. Metyl-/etyl- och bensylparaben påvisades inte i dessa prover. Propylparaben däremot detekterades i inkommande vatten till båda verken vid relativt höga halter (0,72/0,75 µg/l) men i mycket lägre eller ej påvisbar halt (0,013/<0,01 µg/l) i utgående vatten. Butylparaben visade på samma sätt högre halt i inkommande (0,045 µg/l) jämfört med utgående vatten (0,01 µg/l) i Landsbro ARV. Tillsammans visar detta på en väl fungerande rening av parabener.

Utgående vatten från övriga 12 ARV påvisar; metylparaben i endast ett verk (Karlstad, 10 ng/l), etylparaben i 4 ARV (10-50 ng/l), propylparaben i 11 (11-570 ng/l) varav det högsta värdet från Piteå var 10 gånger högre eller mer än de andra värdena, butylparaben i endast ett ARV (100 ng/l; Piteå), samt slutligen ingen bensylparaben i något ARV.

Utgående vatten från en kosmetikafabrik har uppmätts till mycket höga halter av etylparaben (190 000 ng/l) samt propylparaben (560 000 ng/l) men inga halter av metyl-, butyl- och bensylparaben. Fabrikens utflöde renas i Borlänge ARV där inga halter sågs av etylparaben samt en mycket låg halt av propylparaben (16 ng/l) vilket ytterligare visar på en god rening av parabener i ARV.

I *lakvatten från deponi* identifierades; metylparaben i 1 prov (17 %, 31 ng/l), etylparaben i 1 prov (17 %, 57 ng/l), i propyl- och butylparaben inte alls, men i bensylparaben i ett prov (17 %, 200 ng/l).

I prov från *punktkälla (träimpregnering)* påvisades; metylparaben i ett prov (33 %, 20 ng/l), propylparaben i 2 prov (67 %, 11-17 ng/l), emedan etyl-, butyl- och bensylparaben inte påvisades alls.
I *ytvatten från diffust påverkad miljö* påvisades; metyl-, etyl-, propyl- samt butylparaben i 1 prov vardera (17 %) från en pumpstation i Göteborgs avloppsvattensnät till respektive halter på 5 900/680/3000/280 ng/l. Bensylparaben påvisades inte alls. I *vatten från bakgrundssjöar* påvisades inte paraben alls.

Ekotoxikologiska effektnivåer

Toxicitetsvärden för akut toxicitet för parabenerna ligger alla relativt högt med nivåer på mg-halter (tabell 7- Parabener:1), påvisande en måttlig akut risk; Alger uppvisar EC50 på 1,2-80 mg/l, Kräftdjur EC50 på 2,1-34 mg/l samt fisk 0,73-63 mg/l. En klar trend ses med högre toxicitet (= lägre effektvärden) ju längre alkylkedjor ämnena har. De kroniska NOEC-värdena, där ingen kronisk effekt är påvisad, ligger också relativt högt; NOEC för alger på 0,52-21 mg/l, NOEC för kräftdjur på 0,84-2,4 mg/l. Lägst är NOEC med hänsyn till endokrin vitellogenin-påverkan för Japansk risfisk (*Oryzias* latipes) med värden mellan 20-160 µg/l.
Vid beräkning av gränsvärden i sötvatten baserat på effektvärden är gränsvärdena låga för alla parabener med 16 µg/l för metylparaben och en successiv minskning av gränsvärdena till som lägst 2 µg/l för bensylparaben (tabell 7- Parabener:1). Detta visar på ämnenas miljöskadlighet samt ökande toxicitet med ökad kedjelängd.

Tabell 7- Parabener:1 Urval av ekotoxikologiska effektnivåer samt gränsvärden för **samtliga Parabener** i Naturvårds-verkets screeningverksamhet 2000-2013.

Ändpunkt	Organ-ism	Latinskt namn	Halt					Enhet
			Metyl-paraben	Etyl-paraben	Propyl-paraben	Butyl-paraben	Bensyl-paraben	
Sötvatten akut								
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Psuedokirchneriella subcapitata*	**80**	**52**	**36**	**9,5**	**1,2**	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	**34**	**7,4**	**2**	**1,9**	**2,1**	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oryzias latipes*	**63**	**14**	**4,9**	**3,1**	**0,73**	mg/l
Sötvatten kroniskt								
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	**21**	**18**	**7,4**	**0,80**	**0,52**	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	**2,4**	**1,6***	**1,1***	**0,80**	**0,84**	mg/l
NOEC-14d-vitellogenin	Fisk	*Oryzias latipes*	**160**	**80***	**40***	**30**	**20**	µg/l
Gränsvärden								
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			**16**	**8**	**4**	**3**	**2**	µg/l

Data från: Se de individuella ämnesbeskrivningarna ovan.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Volatilisering till luft förväntas obetydlig för samtliga parabener som alla har lågt ångtryck samt låga Henrys lags konstanter (tabell 7- Parabener:2). Vid eventuellt direktutsläpp förväntas parabenerna att snabbt degraderas av fotoinducerade hydroxylradikaler. Hydrolys beräknas vara utan betydelse medan en viss fotolys kan ske.

Vid utsläpp till jord förväntas en fallande rörlighet från måttlig för metyl- och etylparaben, låg för propylparaben samt mycket låg för butyl- och bensylparaben, i enlighet med ämnenas vattenlöslighet, organiska affinitet samt hydrofobicitet (tabell 7- Parabener:2).

Biodegradering av alla parabener sker relativt snabbt både i jord och i vatten. I vattensystem förväntas metyl- och etylparaben ha affinitet för vattenfasen medan propyl-, butyl- och bensylparaben förutspås att främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment. Då parabenerna bryts ned snabbt i mark och vatten är risken för spridning till yt- och grundvatten liten.

Parabenerna kan inte generellt betraktas som persistenta eller bioackumulerande. då de inte uppfyller EU:s kriterienorm för persistens i jord eller vatten. Däremot beräknas halveringstider i sötvattenssediment för parabener ligga kring gränsen för persistens i åtminstone sötvattenssediment (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment, $t_{1/2}$ >180 dagar i marina sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Dock krävs även experimentell verifiering för detta.

Tabell 7 - Parabener:2 Fysikaliska parametrar samt halveringstider för degradering i miljön för samtliga Parabener i Naturvårdsverkets screeningverksamhet år 2000-2013.

Fysikalisk Parameter	Enhet	*Metyl-paraben*	*Etyl-paraben*	*Propyl-paraben*	*Butyl-paraben*	*Bensyl-paraben*
Vattenlöslighet	g/l	2,5	0,88	0,5	0,21	0,11
Ångtryck	Pa	$3,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$7,4 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-4}$
Log K_{OW}	-	1,96	2,47	3.04	3,57	3,56
K_{OC}	ml/g	280	162-209	1 100	2 100	1 945
Henrys lags K_H	Pa m^3 mol^{-1}	$2,3 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-5}$
pKa	-	8,4	8,3	7,9	8,5	8,2
BCF akvatiskt	l/kg	6,4	16	44	110	110
Halveringstider för parabener i miljön						
$t_{1/2}$-jord	dagar	30	30	30	17	30
$t_{1/2}$-vatten	dagar	15	15	15	9	15
$t_{1/2}$-sediment	dagar	135	135	135	78	135
$t_{1/2}$-luft	dagar	1	0,8	0,8	0,7	0,6

Data från: HSDB-database; 2006; ChemSpider

Hälsa

Parabenerna har använts under lång tid och gett förhållandevis få hälsoproblem. I djurförsök har dock på senare tid hormonstörande effekter setts av parabener, bl.a. med störning på manlig reproduktivitet.
En gräns för dagligt intag av samlad metyl- och etylparaben har satts till 0-10 mg/kg kv/dag setts av bl.a. propyl paraben.
För propylparaben har ingen nedre gräns kunnat bestämmas då inget NOAEL konstaterats endast ett LOAEL vid 10 mg/kg kv/dag där reducerad spermieproduktion observerats i råtta (Andersen FA, 2008)

Slutsatser

- Metyl- och propylparaben påträffades i fisk i hög frekvens, dock i mycket låga halter, långt under möjliga effektvärden vid födointag av fisk. De övriga parabenerna sågs inte i fisk. En fortsatt övervakning av metyl- och propylparaben i fisk rekommenderas.
- I luft detekterades endast metylparaben, i urban miljö. I urban deposition påvisades metyl-, etyl- och propylparaben frekvent, visande på dessa parabeners möjliga luftspridning. En fortsatt övervakning av metylparaben i urban luft samt metyl-, etyl- och propylparaben i urban deposition rekommenderas.
- Ingen anrikning av parabener påvisades i sediment.
- I avloppsslam påvisades alla parabener utom bensylparaben. Metylparaben uppvisade en mycket hög fynd-frekvens emedan etyl-, propyl- och butylparaben endast uppvisade enstaka fynd. En fortsatt övervakning av alla parabener utom bensylparaben rekommenderas.
- I vatten kunde alla parabener påvisas, med högst frekvens av propylparaben följt av metylparaben men endast ett fåtal fynd av etyl-, butyl- och bensylparaben.
- I ingående vatten till allmänna avloppsreningsverk (ARV) har propyl och butylparaben uppmätts i höga halter men i mycket lägre eller ej påvisbar halt i utgående vatten vilket visar på en väl fungerande rening av parabener. En fortsatt övervakning av parabener i ingående ARV-vatten rekommenderas.
- I utgående vatten från avloppsreningsverk har metylparaben endast påvisats i ett verk, etylparaben i en tredjedel av verken, propylparaben i alla ARV utom ett med ett mycket högt värde från Piteå, butylparaben i endast ett verk (Piteå) men ingen bensylparaben i något ARV. En fortsatt övervakning av alla parabener, utom bensylparaben, i utgående ARV-vatten rekommenderas
- Utloppet från en kosmetilafabrik uppvisade mycket höga halter av etylparaben och propylparaben men efter rening i ARV sågs inga halter av etylparaben samt en mycket låg halt av propylparaben vilket ytterligare visar på en god rening av parabener i ARV.

- I lakvatten från deponi identifierades metyl-, etyl- och bensylparaben i ett av sex prover samt propyl- och butylparaben inte alls. En fortsatt övervakning av parabener i lakvatten rekommenderas
- Vid träimpregneringsanläggningar påvisades metyl- och propylparaben i hög frekvens emedan etyl-, butyl- och bensylparaben inte påvisades alls. . En fortsatt övervakning av parabener vid punktkällor rekommenderas
  I ytvatten från diffust påverkad miljö påvisades; metyl-, etyl-, propyl- samt butylparaben i 1 av sex prover men bensylparaben inte alls. I ytvatten från bakgrundssjöar påvisades ingen halt av parabener. En fortsatt övervakning av parabener, utom bensylparaben, i ytvatten från påverkad miljö rekommenderas.
- Parabener har påvisats i alla matriser utom sediment. Fynd-frekvenserna har varit högst i fisk, urban luft och deposition samt avloppsslam. Dock har halterna påvisats under möjliga effektvärden varför anledning till oro är liten. Dock inger misstanken om hormonpåverkande effekter av parabenerna anledning till fortsatt hög uppmärksamhet.

Referenser

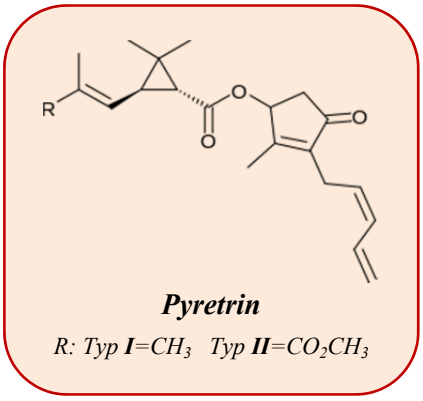
Andersen FA, 2008. Director, Cosmetic Ingredient Review. Final amended report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isopropylparaben, butylparaben, isobutylparaben and benzylparaben as used in cosmetic products, 2008. International Journal of Toxicology, 27(suppl. 4):1-82, 2008.

Pyretroider

Pyretriner/Pyretroider

Pyretriner

Pyretriner är naturligt förekommande insekticider som utvinns från flera krysantemumväxter (släktet *Chrysanthemum* alt. *Tanacetum*, tidigare *Pyrethrum*), särskilt dalmatinerkrage/gråkrage/pyrethrumblomma (*Chrysanthemum cinerariifolium,* använd till *”äkta dalmatiskt insektspulver”*) samt rosenkrage/rosenmarguerit (*Chrysanthemum coccineum*, använd till "persiskt insektspulver").



Pyretrin

*R: Typ **I**=CH_3 Typ **II**=CO_2CH_3*

Ämnena är estrar av krysantemumsyra (Pyretrin I, Cinerin I, och Jasmolin I) och estrar av pyretrinsyra (Pyretrin II, Cinerin II, och Jasmolin II). Pyretrinerna är kraftfulla insekticider som slår mot nervsystemen i alla insekter. Pyretrinerna verkar också ha en viss repellerande effekt på insekter även vid icke-letala doser. Pyretriner har ersatt tidigare använda insekticider som förbjudits; klororganiska föreningar (t.ex., DDT, Lindan) och organiska fosforföreningar (Malation, Paration, m.fl.). Pyretriner biodegraderas lätt, är icke-persistenta och ej giftiga för däggdjur varför de varit populära. Dock fotolyseras de snabbt varför ämnena behöver reappliceras ofta för att vidhålla sin effekt.

Syntetiska pyretroider

Syntetiska pyretroider hör till de mest utbredda insekticiderna idag som ersättare för tidigare använda organiska fosforföreningar som förbjudits samt för de ljuskänsliga pyretrinerna. Pyretroider, tillverkade genom kemisk modifiering av pyretriner, är mer stabila mot fotolys än dessa samt har högre toxicitet.
De delas upp i typ I och typ II-pyretroider varvid typ I saknar en α-cyanogrupp bunden till fenoxibenzyl, vilken typ II har (Schleier III JJ & Peterson RKD, 2011).

Pyretroiderna är nervgifter och båda typerna påverkar nervsignaler genom påverkan av centrala och perifera nervers natriumkanaler. Typ II pyretroider påverkar dessutom nervsignalen genom påverkan av neurotransmittorn GABA (NPIC 1998) och har i allmänhet en upp till 10 gånger högre giftverkan än typ I-pyretroider (Bloomquist, 2013).

Den utbredda användningen av pyretroider har lett till stor exponering av pyretroider. Pyretroid-metaboliter har uppmätts i urin hos stora delar av USA:s och Tysklands befolkning och en ökning är att förvänta med ökad användning av ämnena. Intag via dieten är den främsta exponeringsvägen för pyretroider men även hushållsdamm har visats som en stor exponeringskälla (Meeker et al., 2009)

Referenser

ATSDR, 2003. Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids. U.S. Department of health and human services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2003. URL: (sidan besökt 2014-02-04) http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp155.pdf

Bloomquist JR, 2013. Insecticides: Chemistries and Characteristics. in Radcliffe's IPM World Textbook (Radcliffe EB and Hutchison WD, eds.). University of Minnesota.. URL: http://ipmworld.umn.edu/chapters/bloomq.htm

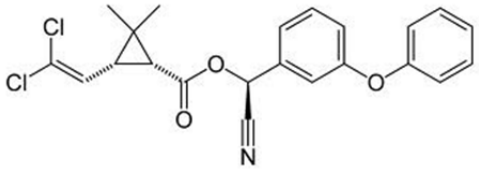
Meeker JD, Barr DB, Hauser R, 2009. Pyrethroid insecticide metabolites are associated with serum hormone levels in adult men. URL: (sidan besökt 2014-02-04) http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0890623809000021#

7.32 Cypermetrin

Fysikaliska egenskaper

$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

CAS#:	52315-07-8
MW:	416,3
Synonym:	Cypermetrin cis:trans/40:60
Eng:	Cypermethrin
IUPAC:	(*RS*)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (*1RS,3RS;1RS,3SR*)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
Smältpunkt:	41,2-47,3°C
Kokpunkt:	>200°C; sönderfaller.
Vattenlöslighet:	4,0 x 10^{-3} mg/l (20°C)
Ångtryck:	6 x 10^{-7} Pa (25°C)
Log K_{OW}:	5,3-5,6 (25°C)
K_{OC}-jord:	80 653-574 360 ml/g
K_{OC}-sediment:	527 000 ml/g
Henrys lags K_H:	2.4 x 10^{-02} Pa m^3 mol^{-1} (20°C)
pKa:	-



Data från: EU AR Cypermethrin, 2013; HSDB-Cypermethrin, 2012; IUPAC fp

Ämnesbeskrivning
Gulbrun viskös vätska med mild doft. Insekticid.

Bakgrund/användning

Cypermetrin är en mag- och kontaktverkande insekticid tillhörande gruppen syntetiska pyretroider av typ II och påverkar insekters nervsystem via störning av centrala och perifera nervers signaltransduktion vid påverkan av natriumkanaler samt neurotransmittorn GABA.
Ämnet har tre kirala centra och består av åtta optiska isomerer; fyra racemiska par enantiomerer. Av de åtta isomererna har två visats inneha nästan all toxicitet, 1R-cis-alphaS and 1R-trans-alphaS (Liu et al., 2004 & 2005). Alfacypermetrin, CAS#: 6737530-8, består av 1R-cis-alphaS/1R-cis-alphaR-racematet.
Cypermetrin används som biocid mot flugor, myror och andra krypande insekter inom- och utomhus, mot flugor på betesgående djur samt som träskyddsmedel (KemI PB).
Cypermetrin används också som växtskyddsmedel mot skadeinsekter i jordbruk, trädgårdsodling samt skogsbruk. På grund av kraftiga stormar i Sverige bl.a. år 2005 och 2006 ökade användningen av cypermetrin i skogsbruket för behandling av stormfällt obarkat virke som ersättning för det år 2000 utfasade permetrinet. Under åren 2006-2008 steg den totala användningen i Sverige enligt Kemikalieinspektionens produktregister till ca 2,5 ton/år, med volymmässigt dominerande användning inom jordbruk, för att därefter minska till <100 kg år 2011.

Regler/förbud

Godkänt som växtskyddsmedel inom EU 2006 (EC SANCO/4333/2000 final, 2005).

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Godkänd	**PT**	
år 2013	8	Träskyddsmedel
Förbud	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
år 2011		
Review	18	Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur
pågår (jan 2013)		

Cypermetrin klassificeras i EU med riskfraserna:

R 20	Farligt vid inandning
R 22	Farligt vid förtäring
R 37	Irriterar andningsorganen
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Resultat/diskussion;

Halter av cypermetrin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Cypermetrin påvisades i endast 5 av 372 prover (1 %), i mark och vatten men inte i biota, sediment och slam (tabell 7:32 a).

I **biota**-prov från stare och daggmask, alla från bakgrundslokaler, återfanns ingen halt av cypermetrin.

Mark provtogs invid 3 bakgrundssjöar och vid ett antal punktkällor/påverkade områden som; timmerupplag, barrträdsplantskolor, träupplag och villaträdgårdar. Cypermetrin återfanns i 2 av 39 prover (5,1 %), från mark nära timmerupplag, i halterna 0,15 och 0,39 mg/kgTS.

Tabell 7:32 a **Detektion av Cypermetrin** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2006-2013**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**372**	**5**	**1 %**		
Biota	17	0	0 %		
stare/daggmask	*8/9*				
Mark	39	2	5 %	0,15-0,39	mg/kgTS
Sediment	16	0	0 %		µg/kg TS
Slam	2	0	0 %		mg/kgTS
Vatten	298	3	1 %	100-450	ng/l

Sediment med 3 prov från bakgrund och 13 från punktkällor/påverkad miljö påvisade ingen halt av ämnet.

I **slam** från reningsverk och färgfabrik sågs heller ingen närvaro av cypermetrin.

I **vatten** som provtogs påvisades substansen i 3 av 298 prover (1,0 %), 2 från *dagvatten* från villaträdgårdar (2008), med halterna 100 och 450 ng/l samt ett prov från *kustvatten* (2012-2013) på 190 ng/l. Av övriga prover var 25 från ren bakgrund medan resten var från både från punktkälla och från diffust och urbant påverkad miljö.

Halter av cypermetrin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets nationella och regionala övervakning av bekämpningsmedel

Cypermetrin påvisades i endast 1 av 2 378 prover (0,4 ‰), i ett ytvattenprov men inte i övrigt vatten, sediment luft och regn (tabell 7:32 b).

Inom övervakningen av pesticider i framförallt jordbruksmark kunde cypermetrin detekteras i endast 1 av 2 378 prover (Tabell 7:32 b). Detta prov med cypermetrin påvisat var ett ytvattensprov från år 2008 med låg halt (60 ng/l) från Skivarpsån i Skåne.

Tabell 7:32 b Detektion av Cypermetrin i prover från Naturvårdsverkets miljöövervakning av bekämpningsmedel år 2000-2011 (Utfall: 2002-2011)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**2 378**	**1**	0,4 ‰		
Ytvatten	1 454	1	0,7 ‰	60	ng/l
Grundvatten	570	0	0 %		
Dricksvatten	15	0	0 %		
Sediment	111	0	0 %		
Luft	32	0	0 %		
Regn	196	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Cypermetrin har en hög akut toxicitet för sötvattensorganismer, med EC/LC-50 mellan 0,0013-1,4 µg/l i fisk och kräftdjur i sötvatten och 0,13-2,86 µg/l i marint vatten. Alger uppvisar dock inte samma känslighet utan visar effektnivåer över lösligheten av cypermetrin i vatten (tabell 7:32 c). En mycket hög kronisk toxicitet orsakas av cypermetrin i fisk och kräftdjur med NOEC mellan 0,009-0,03 µg/l i sötvatten och 0,0041 µg/l marint. NOEC för påverkan av organismer i jord varierar mellan 5,2-52 mg/kgTS.

Vid godkännandet av cypermetrin som träskyddsmedel inom EU:s biocidförordning beräknades ett $PNEC_{SÖTVATTEN}$ för ämnet till 1,0 ng/l grundat på lägsta kroniska NOEC funnen hos fisken *Pimephales promelas* (0,01µg/l) delat med en säkerhetsfaktor på 10. På liknande vis bestämdes $PNEC_{JORD}$ för cypermetrin till 0,1 mg/kgTS baserat på en kronisk NOEC för daggmasken *Eisenia foetida* på5,2mg/kgTS delat med en säkerhetsfaktor på 50.

Ett riktvärde för cypermetrin i svenska ytvatten är satt till 0,2 ng/l (Kemikalieinspektionen, 2004). Detta riktvärde är baserat på ett akut toxicitetsvärde, LC50 på 0,016 µg/l, uppmätt för färskvattenräkan *Palaemonetes pugio*, med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 100.

Cypermetrin har nyligen införts som ett prioriterat ämne inom EU:s ramdirektiv för vatten (Directive 2013/39/EU, amending WFD 2000/60/EG samt 2008/105/EC). Det lägsta kroniska NOEC-värdet är 4,1 ng/l för den marina hinnkräftan *Acartia tonsa.* I betraktande av mycket låga akuta effektvärden har en säkerhetsfaktor på 50 tillämpats för sötvatten respektive 500 för marin miljö och gränsvärden satts för årligt genomsnitt $EQS\text{-}AA_{SÖTVATTEN}$ till 0,08 ng/l samt $EQS\text{-}AA_{SÖTVATTEN}$ till 0,008 ng/l.

Det lägsta akuta effektvärdet är sett för märlkräftan *Gammarus pulex* med EC50 på 1,3 ng/l. Emellertid finns det många effektdata att tillgå och en statistisk modellering med SSD-distribution har utförts. Från denna analys har man angett HC5, den koncentration av cypermetrin som påverkar endast 5 % av arterna, till 5,8 ng/l. Efter tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 i sötvatten och 100 för marin miljö. har maximalt EQS-$MAC_{SÖTVATTEN}$ satts till 0,6 ng/l och EQS-$MAC_{HAVSVATTEN}$ till 0,06 ng/l (Directive 2013/39/EU, 2013).

Tabell 7:32 c Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Cypermetrin**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut			*Överstiger lösligheten i vatten	
EC50-96h	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	>33*	µg/l
EC50-48h	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,4	µg/l
EC50-96h-immob	Märlkräfta	*Gammarus pulex*	0,0013	µg/l
LC50-96h Fisk	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	1,04	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-96h	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	>33*	µg/l
NOEC-21d-tillväxt	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,009	µg/l
NOEC-28d-yngel överlevnad/längd/vikt	Fisk	*Pimephales promelas*	0,01	µg/l
Marint akut				
EC50-96h	Hinnkräfta	*Acartia tonsa*	0,13	µg/l
EC50-96h	Fisk	*Cyprinodon variegatus*	2,86	µg/l
Marint kroniskt				
NOEC-32d	Hinnkräfta	*Acartia tonsa*	0,0041	µg/l
Jord				
EC50	Daggmask	*Eisenia foetida*	>100	mg/kgTS
NOEC-8v-reprod	Daggmask	*Eisenia foetida*	5,2	mg/kgTS
NOEC-kvävemineralisering	Mikroorganismer		52	mg/kg vv
Gränsvärden				
Biocid EU-$PNEC_{SÖTVATTEN}$			1	ng/l
Biocid EU-$PNEC_{JORD}$			33	ng/kgTS
WFD $AA_{SÖTVATTEN}$			0,08	ng/l
WFD $MAC_{SÖTVATTEN}$			0,6	ng/l
WFD AA_{MARINT_VATTEN}			0,008	ng/l
WFD MAC_{MARINT_VATTEN}			0,06	ng/l

Data från: WFD EQS 2013; EU Biocid AR 2013; EnvAg EQS 2002 & 2007

Hälsorisker

Farligt vid inandning och förtäring samt irriterar andningsorganen.
In vitro-försök har påvisat endokrin påverkan av pyretroida insekticider på manlig reproduktivitet och i försök på råtta har cypermetrin-intag minskat halterna av testosteron, FSH och LH samt orsakat abnormalitet av sädesledare och påverkan på spermier (Elbetieha et al., 2001;Liu et a., 2006).
I en nylig humanstudie av män har tydliga samband indikerats mellan pyretroid-metaboliter funna i urin, 3PBA och cis- och trans-CDDA, och påverkan på serum-

nivåer av könshormonerna FSH, LH, inhibin B och testosteron (Meekera et al, 2009).
Dessa resultat indikerar en allvarlig hormonstörande effekt av cypermetrins metaboliter vilket behöver undersökas vidare för ytterligare validering. Resultaten inger dock skäl till oro i beaktande av en ökad användning av pyretroider som pesticider och en därmed ökad exponering för allmänheten.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P B T -

Vid utsläpp till jord förväntas cypermetrin inte ha någon rörlighet baserat på dess höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 5,3-5,6) och starka inbindning till organiskt material indikerat av dess mycket höga K_{OC}-värden. Volatilisering till luft av cypermetrin från fuktig eller torr jord eller vatten kan heller inte antas vara betydande med avseende på ämnets mycket låga vattenlöslighet, låga ångtryck samt låga Henrys lags konstant.
Cypermetrin bryts i aerob miljö ned relativt snabbt i jord med halveringstider mellan 6-24 dagar vid 20°C och 52 dagar vid 10°C. Vid anaeroba förhållanden ökar halveringstiden till 46 dagar vid 20°C och 87 dagar vid 12°C. Cis-cypermetrin bryts ned långsammare än trans-cypermetrin (Regulation EU/528/2012, 2013).
Vid utsläpp till vatten förväntas cypermetrin adsorbera i mycket hög grad till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess mycket höga K_{OC}-värden och låga vattenlöslighet, och därmed utarmas i vattenfasen. Halveringstiden för cypermetrin är: I hela vatten/sediment-systemet 4-10 dagar vid 20°C och 7-18 dagar vid 12°C; I sediment 11-14 dagar vid 20°C och 21-27 dagar vid 12°C; I vatten 0,5 dagar vid 20°C och 0,95 dagar vid 12°C. [Ovan miljödata kommer om inget annat nämns från; HSDB-Cypermethrin, 2012].

Cypermetrin uppfyller inte fullt ut EU:s kriteriekrav för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Däremot biodegraderas inte ämnet lätt (EC/SANCO, 2005; (Regulation EU/528/2012, 2013) och uppfyller därmed screeningkriteriet och kan därmed betraktas som potentiellt persistent (ECHA-REACH, 2012).

Cypermetrin biokoncentreras måttligt i fisk med BCF mellan 375-1 204 l/kg och uppfyller inte fullt ut EU:s kriterium för bioackumulering (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA/REACH, 2012). Däremot innebär ämnets höga log Kow = 5.3-5.6 uppfyllande av det s.k. screeningkriteriet för bioackumulering (kriterium **B**: log K_{OW} >4.5, ECHA-REACH, 2012) och bör därmed betraktas som potentiellt bioackumulerande.

Kroniska NOEC (för ingen påvisad kronisk effekt) för cypermetrin är mycket låga för sötvattensorganismerna *Pimephales promelas* (0,01 µg/l) och *Daphnia magna* (0,009 µg/l), vilket är långt under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) varför cypermetrin motsvarar kriteriet och bör betraktas som toxiskt.
Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), med EC50-värde uppmätt för *Daphnia magna* på 0,4 µg/l och ännu lägre för märlkräftan *Gammarus pulex* på 0,0013 µg/l kombinerat med låg vattenlöslighet, log K_{OW}-

värde >3 samt BCF >100 l/kg, riskklassas cypermetrin som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Metaboliter
Cypermethrin bryts i jord ned till tre primära metaboliter, fenoxibensoesyra (3PBA) samt cis- och transformerna av 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2- dimethylcyclopropanecarboxylic acid (CDCVC/TDCVC el. cis-DCCA/trans-DCCA). Metaboliterna till cypermetrin är persistenta (DT50> 40 dagar) (EU/528/2012; HSDB-Cypermethrin, 2012). DCVC-metaboliterna har vidare låga beräknade log Kow på 2,6 och BCF kring 37 l/kg och förväntas inte vara bioackumulerande (EU/528/2012, 2013). Dessa metaboliter har även visat mycket låg toxicitet för fisk, kräftdjur och alger mot cypermetrin jämfört med moderämnet (SANCO/4333/2000 2005). DCVC-metaboliterna till cypermetrin kan därför klassas som persistenta men ej bioackumulerande eller toxiska.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Cypermetrins sprids till miljön från dess användning som insekticid: Kring jordbruksmark, plantskolor och i dagvatten från villaträdgårdar; Vid anläggningar för träbehandling och färgtillverkning och -beredning; Kring deponier för byggavfall samt vid timmerlagringsplatser.
Ett mycket lågt ångtryck och lågt K_H indikerar att cypermetrin har låg potential att övergå till luft från mark och vatten. Vid besprutning kan vinddrift leda till viss adsorption till den partikulära fasen i atmosfären varifrån den sen nedfaller. Rörligheten i mark är mycket liten och affiniteten stark till organiskt och partikulär materia men mycket liten till vattenfasen varför risken av grundvattenkontamination är liten.

Sammanfattning

Cypermetrin **återfanns i mycket låg frekvens** (1,3 %) av alla prov insamlade inom Naturvårdsverkets screeningprogram mellan 2000-2013 och **enbart i mark och vattenprover**.
Det bör dock påpekas att då cypermetrin är mycket toxiskt är gränsvärdena mycket låga för ämnet och de tillgängliga analysmetoderna har en kvantifieringsgräns för cypermetrin som ofta ligger över satta gränsvärden. Ett behov att förbättra analyserna finns därför (Törneman et al., 2014)
I biota (stare och daggmask), sediment och slam detekterades inte ämnet.
I mark påträffades cypermetrin i ca 5 % av proven (2 st.). Ingen halt påträffades i bakgrund men vid timmerupplag detekterades halter på 0,15 och 0,39 mg/kgTS. Dessa halter överstiger $PNEC_{JORD}$ (0,1 mg/kgTS) med riskfaktorer RF = 1,5-3,9. Där cypermetrin påträffades i ytlig jord (0-10 cm) förekom ämnet inte i djupare jord (10-20 cm) över rapporteringsgränsen. Detta indikerar att läckage inte ägt rum, vilket överensstämmer med ämnets förväntade låga rörlighet utifrån dess höga Koc värden. De uppmätta halterna av cypermetrin i jord indikerar att de kan ge upphov till negativa effekter på markmiljön. Fynd-frekvensen för cypermetrin i jord var dock mycket låg med hänsyn till att många av proven kom från punktkällor belas-

tade för substansen. Cypermetrin-behandling vid dessa platser utfördes troligtvis ca 6-8 månader före provtagningen (SWECO, 2008). Med en aerob halveringstid på 6-52 dagar (EU AR, 2013) var möjligen koncentrationerna av cypermetrin högre på fler platser närmare tidpunkten för applicering av ämnet.
I vattenprover påvisades cypermetrin i knappt 1 % (3st.) av tagna prov, i dagvatten från villaträdgårdar 2008 med halterna 100 ng/l och 450 ng/l samt i ett kustvattenprov 2013 på 190 ng/l, men inte i de övriga övervägande antalet prover från punktkällor/urban miljö eller i prover från bakgrundsmiljö.
Med AA-EQS$_{SÖTVATTEN}$ på 0,08 ng/l, rekommenderat av EU:s vattendirektiv innebär de uppmätta halterna av cypermetrin i dagvatten en riskfaktor för den akvatiska miljön på RF=1250-5625. De påträffade halterna av cypermetrin i dagvatten från hus/trädgårdar är oroande höga och visar att användning av insekticider inom hushåll kan vara en viktig källa för spridning av cypermetrin till miljön. Substansen späds dock ut väsentligt i recipientvatten eller behandlas i avloppsreningsverk med betydligt minskad risk. Kustvattenprovet med påvisat cypermetrin uppvisar med AA-EQS$_{MARINT_VATTEN}$ på 0,008 ng/l en ekotoxisk riskfaktor för akvatiskt liv på RF=23 750, i beaktande av vattendirektivets riskfaktor för cypermetrin i havsvatten på 0,008 ng/l.

Undersökningar tyder på att det inte är cypermetrin som är bundet till partikulärt material i vatten som orsakar toxiciteten utan den mycket lilla fraktionen cypermetrin som är löst i vattnet (Fojut et al, 2012).

Cypermetrin har **inom Naturvårdsverkets reguljära miljöövervakning av bekämpningsmedel/pesticider i jordbruksmark mellan 2000-2011 påträffats i ett enda prov** (fynd-frekvens ca en halv promille), från ytvatten, med låg halt av cypermetrin dock innebärande en riskfaktor på 750.
Cypermetrin har tidigare påträffats i endast spårbara koncentrationer i sediment från vattendrag i närheten av lagringsplatser för timmer (Goedkoop & Kreuger, 2006).

Slutsatser

- Cypermetrin återfanns i endast ett fåtal av alla prov inom Naturvårdsverkets screeningprogram mellan 2000-2013 och enbart i mark och vattenprover. För att säkerställa resultaten behövs analysmetoderna om möjligt förfinas då kvantifieringsgränser ofta ligger över gränsvärden för effekt.
- Färgindustrier, lagringsplatser för impregnerat virke, deponier dagvatten från fr.a. villaträdgårdar tycks vara de några av de viktigaste spridningskällorna för cypermetrin till miljön.
- Cypermetrin bör förutom fortsatt reguljär miljöövervakning även vara en möjlig kandidat för vidare screening. Dels för att de funna halterna i ytjord nära timmerlagringsplatser var över möjliga effektnivåer och dels för att cypermetrin återfanns i hälften av dagvattenproverna från villaträdgårdar. Vidare screening skulle kunna fokusera på användning i villaträdgårdar.
- Provtagning närmare tiden för behandling av timmer kunde vara lämplig inom miljöövervakning av bekämpningsmedel om cypermetrin-behandling av fällt timmer fortgår.

- Cypermetrin bryts ned relativt snabbt men dess metaboliter är identifierade som persistenta och har indikerats som hormonstörande med påverkan av manlig reproduktivitet varför dessa metaboliter kan behöva närmare undersökning och eventuell human screening.

Referenser

Cole S, Young W & Kanda R, 2002. Proposed environmental quality standards for cypermethrin and flumethrin in water. R&D Technical Report P2-115/TR5. Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol BS32 4UD. URL: http://www.salmon-trout.org/pdf/SD_EA_(2002).pdf

Crane M, Johnson I, Sorokin N, Atkinson C and Hope S-J (2007). Preconsultation report: Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: cypermethrin. Environment Agency for England and Wales. Science Report: SC040038/SR SNIFFER Report: WFD52 (vii) URL: http://a0768b4a8a31e106d8b0-50dc802554eb38a24458b98ff72d550b.r19.cf3.rackcdn.com/scho0407blvy-e-e.pdf

ECHA, REACH, 2012. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.11: PBT Assessment version 1.1., Guidance for the implementation of REACH. Reference: ECHA-12-G-24-EN, November 2012.

EG/2000/60. EUROPAPARLAMENTETS OCH RÅDETS DIREKTIV 2000/60/EG av den 23 oktober 2000 om upprättande av en ram för gemenskapens åtgärder på vattenpolitikens område.

Elbetieha A, Da'as SI, Khamas W & Darmani H, 2001. Evaluation of the toxic potentials of cypermethrin pesticide on some reproductive and fertility parameters in the male rats. Archives of Environmental Contamination Toxicology 2001(41): 522–528. [PubMed: 11598791]

EC, SANCO/4332/2000, 2005. Review report for the active substance cypermethrin finalised in the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 15 February 2005 in view of the inclusion of cypermethrin in Annex I of Directive 91/414/EEC. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-general. Directorate D - Food Safety: production and distribution chain, D3 - Chemicals, Contaminants and Pesticides. Cypermethrin, SANCO/4333/2000 final, 15 February 2005. URL: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_cypermethrin.pdf)

EU, 2013. Regulation **EU/528/2012** concerning the making available on the market and use of biocidal products, 2013. Evaluation of active substances. Assessment Report. Cypermethrin cis:trans/40:60, Product-type 8 (Wood Preservative), 12 July 2013, Belgium. URL: https://circabc.europa.eu/d/d/workspace/SpacesStore/2a9e841c-ed61-4922-93fc-f8b2d61742a2/Cypermethrin%20(assessment%20report%20as%20finalised%20on%2012.07.13).pdf

Fojut TL, Palumbo AJ & Tjeerdema RS, 2012. Aquatic Life Water Quality Criteria Derived via the UC Davis Method: II. Pyrethroid Insecticides 51-104. In; Aquatic Life Water Quality Criteria for Selected Pesticides Series: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 216. Tjeerdema, Ronald S. (Ed.) 2012, XI, Springer New York Dordrecht Heidelberg London. URL: http://www.springer.com/cda/content/document/cda_downloaddocument/9781461422594-c1.pdf?SGWID=0-0-45-1287738-p174267799

Goedkoop W & Kreuger J, 2006. Övervakning av biologiska effekter i vattendrag vid användning av insektsmedel på stormfällt timmer i sydsvenska skogar. Rapport 2006:22. Institutionen för miljöanalys, SLU, Uppsala.

HSDB-Cypermethrin, 2012. Hazardous Substances Data Bank, Cypermethrin, uppdaterad 2012-02-14. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~LKrnAH:1

Kemikalieinspektionen, 2008. Sammanställning av protokoll om riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten, version: 2008-04-29. http://www.kemi.se/Documents/Bekampningsmedel/Vaxtskyddsmedel/Protokoll_riktvarden_vaxtskyddsmedel.pdf

Liu W, Gan JJ, Qin S, 2005. Separation and aquatic toxicity of enantiomers of synthetic pyrethroid insecticides. Chirality. 2005;17 Suppl:S127-33.

Liu P, Song X, Yuan W, Wen W, Wu X, Li J, et al., 2006. Effects of cypermethrin and methyl parathion mixtures on hormone levels and immune functions in Wistar rats. Archives of Toxicology 2006 (80):449–57. [PubMed: 16496128] Meekera JD, Barrb DB & Hauser R, 2009. Pyrethroid insecticide metabolites are associated with serum hormone levels in adult men. Reproductive Toxicology 27 (2009) 155–160. URL: http://ac.els-cdn.com/S0890623809000021/1-s2.0-S0890623809000021-main.pdf?_tid=a9e2c782-3d9d-11e3-851f-00000aacb35e&acdnat=1382723492_8957e180af7a117873b3eff1cb31fe4c

Naturvårdsverket (2009). Vilka halter av miljöfarliga ämnen hittar vi i miljön? Resultat från miljöövervakningens screeningprogram 2006-2008. Rapport 6301: 70-72. URL: http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/978-91-620-6301-6.pdf

NPIC, National Pesticide Information Center 1998. Pyrethrins & Pyrethroids, fact sheet. National Pesticide Telecommunications Network. URL: http://npic.orst.edu/factsheets/pyrethrins.pdf

Schleier III JJ & Peterson RKD, 2011. Pyrethrins and pyrethroid insecticides. in RSC Green Chemistry No. 11, Green Trends in Insect Control (López O & Fernández-Bolaños JG, eds.), pp 94-131. Royal Society of Chemistry. URL: http://www.afpmb.org/sites/default/files/pubs/dwfp/publications/FY11/Schleier_Peterson_2011.pdf

SWECO Environment. Screening Rapport 2008:1. Screening of biocides and organic halogens, SWECO Environment AB, Malmö 2009-01-28, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, Naturvårdsverket.

Törneman N, Hallgren P & Bjarke M, 2013. Occurrence of additional WFD priority substances in Sweden. Screening Report 2013 SWECO environment, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, Naturvårdsverket.

WFD-Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013, amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC, as regards priority substances in the field of water policy. URL: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=EN

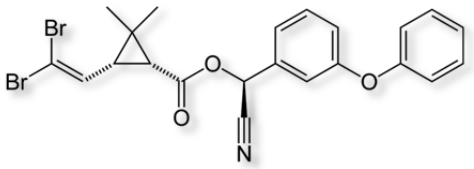
WFD 2000/60/EG

WFD amendment - 2008/105/EC

7.33 Deltametrin

Fysikaliska egenskaper

$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$



CAS#:	52918-63-5
MW:	505,2
Eng:	Deltamethrin
IUPAC:	(*S*)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (*1R,3R*)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate
Smältpunkt	98,1-99,4°C
Kokpunkt:	245-320°C, sönderfaller före kokning.
Vattenlöslighet:	< 5µg/l at (pH 6,2, 20°C)
Ångtryck:	1.24 x 10-8 Pa (25°C)
Log K_{OW}:	4,6 (pH 7, 20°C)
K_{OC}:	204 000-577 000 ml/g
Henrys lags K_H:	1,25 x 10^{-03} Pa m3 mol^{-1} (25°C)
pKa:	-

Data från: EU AR Deltamethrin; Keml PB

Ämnesbeskrivning
Gråvitt pulver, luktlös/svag doft.
Insekticid.

Bakgrund/användning

Deltametrin är en mag- och kontaktverkande insekticid tillhörande gruppen syntetiska pyretroider av typ II. Ämnet påverkar insekters nervsystem via störning av centrala och perifera nervers signaltransduktion vid påverkan av natriumkanaler samt neurotransmittorn GABA.

Biocidprodukter med deltametrin är avsedda för användning mot krypande och flygande insekter inomhus som kackerlackor, flugor och skadeinsekter samt mot myror utomhus. Användning inomhus får även ske mot träskadeinsekter vid sanering av hus och genom bestrykning på antikviteter av trä.

Som växtskyddsmedel används deltametrin även mot skadeinsekter inom jordbruk, trädgårdsodling, på prydnadsväxter utomhus och mot insekter och kvalster på betesgående nötkreatur. På grund av kraftiga stormar i Sverige bl.a. år 2005 och 2006 ökade användningen av deltametrin i skogsbruket för behandling mot insektsangrepp på stormfällt obarkat virke som ersättning för det år 2000 utfasade permetrinet.

År 2002 registrerades i Sverige enligt Kemikalieinspektionen ca 900 kg deltametrin/år i produktregistret samt ca 600 kg av ämnet i bekämpningsmedelsregistret. År 2008 är ca 400 kg deltametrin registrerat i produktregistret men inget som bekämpningsmedel varefter inga mängder är tillgängliga.

Regler/förbud

Deltametrin är godkänt som växtskyddsmedel inom EU, 1 november 2003-31 oktober 2013, (EG 2003/5/EG, 2003; Review EC/6504/VI/99, 2002)
Ett svenskt riktvärde för ytvatten är föreslaget av Kemikalieinspektionen (2008) till PNEC= 2 ×10-7mg/l (0,25 ng/l).

EU:s biocidförordning	**PT** = Produkttyp definierad i förordningen
Godkänd	PT
år 2013	**18** Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur

Deltametrin klassificeras i EU med riskfraserna:

R 23	Giftigt vid inandning
R 25	Giftigt vid förtäring
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer. Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Resultat/diskussion;

Halter av deltametrin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Deltametrin påvisades inte i något av 153 prover, från biota och vatten (tabell 7:33 a).

I **biota** kunde inte deltametrin identifieras varken i stare eller i daggmask, med alla prover från bakgrundsmiljö.
I **vatten** kunde heller inte deltametrin påvisas trots ett stort antal prover (136).
Precisering av vattenproverna
Proverna kom från *dagvatten* (30), *grundvatten* (6), *utgående avloppsvatten* (7), samt *ytvatten* - med påverkan från urban miljö (29), punktkälla (46) samt från bakgrundsmiljö (18).

Tabell 7:33 a **Detektion av Deltametrin** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2006-2010**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**153**	**0**	**0 %**		
Biota:	17	0	0 %		
(stare/daggmask)	*(8/9)*				
Vatten	136	0	0 %		

Halter av deltametrin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets nationella och regionala övervakning av bekämpningsmedel

Deltametrin påvisades i endast 1 av 2 331 prover (0,4 ‰), i ett ytvattenprov men inte i övrigt vatten, sediment, luft eller regn (tabell 7:33 b).

Inom övervakningen av pesticider framförallt i jordbruksmark kunde deltametrin detekteras i endast 1 av 2 331 prover (Tabell 7:33 b). Detta var ett ytvattensprov från Halland med låg halt (95 ng/l)

Tabell 7:33 b Detektion av Deltametrin i prover från Naturvårdsverkets miljöövervakning av bekämpningsmedel 2000-2011 (Utfall: 2002-2011)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**2 331**	**1**	0,4 ‰		
Ytvatten	1 418	1	0,7 ‰	95	ng/l
Grundvatten	559	0	0 %		
Dricksvatten	15	0	0 %		
Sediment	111	0	0 %		
Luft	32	0	0 %		
Regn	196	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Deltametrin har en hög akut toxicitet för sötvattensorganismer, med EC/LC-50 mellan 0,0003-0,56 µg/l i fisk och kräftdjur (tabell 7:33 c). Alger uppvisar dock inte samma känslighet utan visar effektnivåer över lösligheten av deltametrin i vatten. En mycket hög kronisk toxicitet orsakas av ämnet i fisk, mygglarv och kräftdjur med NOEC mellan 0,0035- < 0,032 µg/.

Vid det nyliga godkännandet av deltametrin som insektsmedel inom EU:s biocidförordning beräknades ett $PNEC_{SÖTVATTEN}$ för ämnet till 0,7 µg/l. Detta grundades på det lägsta kroniska NOEC funnen hos fjädermygglarven *Chironomus riparius* på 3,5 ng/ delat med en säkerhetsfaktor på 5. Ur detta värde beräknades även ett PNEC för sediment med hjälp av jämviktsfördelningsmetoden (Directive 98/8/EC, 2011). Ett $PNEC_{JORD}$ för deltametrin har angetts till 0,075 mg/kg vv baserat på ett NOEC för hoppstjärtar på 0,75 mg/kg vv och en säkerhetsfaktor på 10.

Tabell 7:33 c Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Deltametrin**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Chlorella vulgaris*	> 470*	µg /l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,56	µg /l
LC50-96hmortalitet	Märlkräfta	*Gammarus fasciatus*	0,0003	µg /l
LC50-96hmortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	0,26	µg /l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	1250*	µg /l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,0041	µg /l
NOEC-21d-reprod	Märlkräfta	*Gammarus pulex*	0,009	µg /l
NOEC-28d	Fjädermygglarv	*Chironomus riparius*	0,0035	µg /l
NOEC-28d	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	< 0,032	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,7	ng/l
$PNEC_{SEDIMENT}$			6,2	µg/kg vv
$PNEC_{JORD}$			0,075	mg/kg vv

Data från: Directive 98/8/EC, 2011; WHO Deltamethrin, 2012; Kemi, 2008)
*Osäkra värden då koncentrationerna är långt över ämnets löslighet i vatten.

Deltametrin har visat hög akut giftighet för bin med en LD50-kontakt (48 h) = 1.5 ng/bi (EG, Direktiv 2003/5/EG, 2003).
Deltametrin har låg giftighet för däggdjur och fåglar (KemI PB, 1997). Växter påverkas inte av ämnet och tar inte upp ämnet med rötterna eller transporterar det.

Hälsorisker

Vid oralt intag metaboliserar däggdjur och fåglar snabbt deltametrin och ämnet försvinner på kort tid via exkretion. Deltametrin har visats besitta hög akut och toxicitet för råtta vid oralt intag/inhalering (LD50: 87 mg/kg kv; LC50: 0.6 mg/l) med dåligt allmäntillstånd och neurotoxicitet som följd. Vid inhalering noterades även irritation av hud och ögon samt påverkan av lungor och lymfkörtlar (Directive 98/8/EC, 2011).
Vid upprepade orala doser av deltametrin sågs både vid kortvarig och vid kronisk behandling av försöksdjur primärt neurotoxiska skador men även leverskador (Directive 98/8/EC, 2011).
På människa har hudirritation rapporterats vid tillverkning/spridning av ämnet samt vid långvarig kontakt magsmärtor, illamående, yrsel och i svåra fall kramper (Kemikalieinspektionen PB, 1997).
Ingen allvarlig hälsorisk för människa befaras vid rekommenderad användning.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P B T -

Vid utsläpp till jord förväntas deltametrin inte ha någon rörlighet baserat på dess höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 4,6) och starka inbindning till organiskt material indikerat av dess mycket höga K_{OC}-värden på 204 000-577 000 ml/g.
Volatilisering till luft av deltametrin från jord kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets mycket låga vattenlöslighet samt låga ångtryck. Möjligen kan en viss volatilisering ske från vatten då dess Henrys lags konstant är måttlig.

Deltametrin bryts i aerob miljö ned relativt snabbt i jord med halveringstider mellan 11-27 dagar vid 25°C och 31-74 dagar vid 12°C (Directive 98/8/EC, 2011). Vid anaeroba förhållanden ökar halveringstiden till 32-105 dagar vid 25°C (EG, Direktiv 2003/5/EG, 2003).
Inget uppmätt värde för degradering av deltametrin finns att tillgå. Men vid utsläpp till vatten förväntas deltametrin adsorbera i mycket hög grad till suspenderade partiklar, sediment samt biota, baserat på dess mycket höga K_{OC}-värden och låga vattenlöslighet, och därmed utarmas i vattenfasen. Därför har värden uppmätta för vatten/sedimentsystem tillämpats som i huvudsak applicerbara på persistenskriteriet för sedimentfasen (Directive 98/8/EC, 2011). Halveringstiden för deltametrin har i två olika vatten/sedimentsystem med olika komposition uppmätts till 45 och 141 dagar respektive vid 20 °C och 85 och 267 dagar respektive vid 12 °C.

Deltametrin uppfyller inte EU:s kriteriekrav för persistens i jord (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord; t1/2 >120 dagar i sediment eller t1/2 > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).
I vatten/sedimentsystem sågs: I ett system en halveringstid på 45/85 dagar vid 20°C respektive 12°C; I ett annat system på 141/267 dagar vid 20°C respektive 12°C. I första fallet uppfylls inte persistenskravet i sediment vid någon temperatur

medan det i andra fallet uppfylls med råge vid båda temperaturerna samt vid den lägre temperaturen även kriteriet för mycket persistent **vP** (kriterium **vP**: $t_{1/2}$ >180 dagar i sediment). Vatten/sedimentsystemen betraktas båda som representativa, de olika utfallen beror högst troligt på varierande komposition av material och mikroorganismer (Directive 98/8/EC, 2011). Vidare biodegraderas deltametrin inte lätt (Directive 98/8/EC, 2011) och uppfyller därmed screeningkriteriet för **P** och kan därmed sammantaget betraktas som potentiellt persistent (ECHA-REACH, 2012).

Deltametrin biokoncentreras i fisk *(Lepomis macrochirus*) med en BCF på 1 400 l/kg och visar därmed en potential att bioackumulera men uppfyller inte fullt ut EU:s REACH-kriterium för bioackumulering (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA/REACH, 2012). Däremot innebär ämnets höga log Kow = 4.6 uppfyllande av det s.k. screeningkriteriet för bioackumulering (kriterium **B**: log K_{OW} >4.5, ECHA-REACH, 2012) och bör därmed betraktas som potentiellt bioackumulerande.

Kroniska NOEC (för ingen påvisad kronisk effekt) för deltametrin är mycket låga för sötvattensorganismer t.ex. *Daphnia magna* på 0,0041 µg /l, långt under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) varför deltametrin motsvarar kriteriet och bör betraktas som toxiskt.

Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), med LC/EC50-värden mellan 0,0003-0,56 µg/l i fisk och kräftdjur kombinerat med mycket låg vattenlöslighet, log K_{OW}-värde >3 samt BCF >100 l/kg, riskklassas deltametrin som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Metaboliter

Den primära nedbrytningsprodukten från deltametrin är cis-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylic acid (Br_2CA). Metaboliten Br_2CA bryts ned snabbare än moderföreningen, har högre rörlighet samt är mindre toxiskt än deltametrin (fisk: $LC50_{-96h}$ = 10,4 mg/l; *Daphnia*: $EC50_{-48h}$ = 84,9 mg/l).

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Deltametrin sprids från sin användning som biocid främst inomhus vid bekämpning av skadeinsekter men även vid myrbekämpning ute. Substansen sprids som växtskyddsmedel till jordbruksmark, trädgårdar och skog. Ämnet har mycket låg rörlighet i jord och växter samt omvandlas snabbt under de flesta förhållanden. Den relativt höga bioackumuleringsförmågan skulle dock kunna orsaka problem i syrefattiga och sterila miljöer. Detta kan ske i viss mark och i sjöars bottensediment då exponeringen, p.g.a. långsammare nedbrytning, blir långvarig för djurlivet där. Det är därför särskilt viktigt att sjöar och vattendrag inte förorenas. Även material från byggnader som sanerats mot insektsangrepp och deponeras kan hamna i mark i kall och syrefri miljö och därmed kvarstå som ett hot mot maskar (BCF i daggmask har beräknats till 483 l/kg, Directive 98/8/EC, 2011) och annan markfauna.

Sammanfattning

Deltametrin har inom Naturvårdsverkets screeeningprogram 2000-2012 **inte detekterats i ett enda prov**. Proven kom i liten del från biota i bakgrund (stare/daggmask) men fr.a. från ytvatten från både bakgrund, diffust påverkad urban miljö och från punktkällor.
Inom den reguljära miljöövervakningen av bekämpningsmedel/pesticider i jordbruksmark mellan 2000-2011 påträffades ämnet i ett enda prov, från ytvatten (fynd-frekvens av totalt provantal = ca en halv promille). I grundvatten, dricksvatten, sediment, luft och regn påvisades inte deltametrin
Ytvattenprovet med detekterad deltametrin uppvisade en till synes låg koncentration på 90 ng/l. Då ämnet är mycket toxiskt för vattenlevande organismer utom växter innebär denna halt dock en riskfaktor på PEC/PNEC = 136

Slutsatser

- Bekämpning av skadeinsekter inom- och utomhus, deponi av sanerat byggmaterial samt användning inom jord-och skogsbruk är de naturliga källorna till deltametrin i miljön.
- Deltametrin har dock under de sista ca 10 årens screening och miljöövervakning (totalt 2484 prover) endast påträffats i ett ytvattensprov från Halland. Detta provs halt överskred EU:s föreslagna gränsvärde för vatten 136 gånger vilket är oroande högt i sig men dock ett undantag.
- Deltametrin rör sig inte nämvärt i mark och fördelar sig främst till sedimentfasen i akvatisk miljö. Ämnet bryts ned relativt snabbt och dess metaboliter degraderas snabbare och har låg toxicitet varför ingen oro för långvarig påverkan av miljön föreligger.
- Då ämnet har en bredspektrumverkan på insekter med hög akut toxicitet på t.ex. pollinerande insekter som bin bör halterna hållas låga och behandling ske specifikt och begränsat i rum. I jordbruk bör inte besprutning ske i höga doser och under grödans blomning eller intill vattenmiljöer. Inom skogsbruket bör behandling ske så att allmänheten uppmärksammas på behandlat virke och borttransport bör i möjligaste mån ske snabbt.
- Ämnet utgör således inget problem i Sverige och vidare screening rekommenderas ej utanför reglerad miljöövervakning eller vid regionalt belastade platser.

Referenser

EG, Direktiv 2003/5/EG, 2003. Kommissionens Direktiv 2003/5/EG av den 10 januari 2003 om ändring av rådets direktiv 91/414/EEG för att införa deltametrin som verksamt ämne. URL: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:008:0007:0009:SV:PDF

EC AR Deltamethrin, 2011. European Commission, Directive 98/8/EC, 2011, concerning the placing biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report Deltamethrin, Product-type 18, (Insecticides). Finalised in the Standing Committee on Biocidal Products at its meeting on 6 May 2011 in view of its inclusion in Annex I to Directive 98/8/EC. URL: http://www.shema.gov.rs/media/204202/deltamethrin.pdf

EC, 504/VI/99-final, 2002. Deltamethrin, 17 October 2002. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-general. Directorate E – Food Safety: plant health, animal health and welfare, international questions E1 - Plant health. URL: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=activesubstance.ViewReview&id=60

kemikalieinspektionen PB, 1997. Deltametrin; produktblad för bekämpningsmedel. URL: http://apps.kemi.se/bkmregoff/bkmblad/Deltamet.pdf

Kemikalieinspektionen, 2008. Sammanställning av protokoll om riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten.

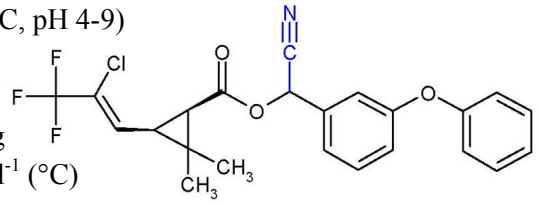
WHO specifications and evaluations for public health pesticides, 2012. Deltamethrin, (S)-a-cyano-3-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl) 2,2dimethylcyclopropanecarboxylate. URL: http://www.who.int/whopes/quality/Deltamethrin_eval_specs_WHO_November_2012.pdf

7.34 Lambda-cyhalotrin

Fysikaliska egenskaper

$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$

CAS#:	91465-08-6
MW:	449,9
IUPAC:	*En blandning (1:1) av stereoisomererna;* (*S*)/(*R*)-α-cyano-3-fenoxibensyl-(*Z*)-(*1R,3R*)-3-(2-klor-3,3,3-trifluorprop-1-enyl)-2,2-dimetylcyklopropankarboxylat
Smältpunkt:	49,2 °C
Kokpunkt:	275 °C, sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	4-5 x 10^{-3} mg/l (20 °C, pH 4-9)
Ångtryck:	2 x 10-7 Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	7,0
K_{OC}:	70 100-724 000 ml/g
Henrys lags K_H:	1.8 x 10-2 Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	-



Data från: EC-AR lambda-cyhalotrin, 2011

Ämnesbeskrivning

vitt/gulvit fast ämne, doftlöst.

Bakgrund/användning

Lambda-cyhalotrin är en syntetisk pyretroid av typ II.
Cyhalotrin består av en blandning av flera olika isomerer och två av dessa utgör lambda-cyhalotrin. Lambda-cyhalotrin tillverkas från cyhalotrin genom kristallisering av det mest aktiva enantiomer-paret.
Lambda-cyhalotrin används mot skadeinsekter i jordbruk och trädgårdsodling samt är vanligt för att skydda skogsplantor mot snytbaggeskador. Ämnet används även mot skadeinsekter i djurbesättningar, på sjukhus, i industrier, bostäder och förråd. Ämnet har mag- och kontaktverkan och påverkar insekternas nervsystem. Lambda-cyhalotrin har liksom vissa andra pyretroider en repellerande effekt.
År 2011 registrerades i Sverige enligt Kemikalieinspektionens produktregister 400 kg lambda-cyhalotrin.

Regler/förbud

Lambda-cyhalotrin är godkänt år 2000 i EU som växtskyddsmedel. Används idag i Sverige mot skadeinsekter på barrträdsplantor samt mot skadeinsekter i odlingar. Ämnets användning är begränsad och ej tillåten vid användning på blommande gröda eller där bin aktivt söker föda, för att skydda bin och andra pollinerande insekter, samt under viss tid före skörd (Kemikalieinspektionens bekämpningsmedelsregister, 2014).

Som biocid är lambdacyhalotrin tillåtet för användning mot skadeinsekter, som husflugor i djurbesättningar och hönsfarmer och kackerlackor i industrier, restauranger, förråd, allmänna lokaler och hem.

EU:s biocidförordning	**PT** = Produkttyp definierad i förordningen
Godkänd	**PT**
år 2013	**18** Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur

Lambda-cyhalotrin klassificeras i EU med riskfraserna:

R 21 Farligt vid hudkontakt
R 25 Giftigt vid förtäring
R 26 Mycket giftigt vid inandning
R 28 Mycket giftigt vid förtäring
R 50/53 Mycket giftigt för vattenlevande organismer/
Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Resultat/diskussion;

Halter av lambda-cyhalotrin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Lambda-cyhalotrin påvisades inte i något av 17 biotaprover (tabell 7:34 a).

Lambda-cyhalotrin provtogs i 17 **biota**-prover från stare (8) och daggmask (9), alla från bakgrundslokaler, varvid ingen halt av ämnet påvisades.

Tabell 7:34 a **Detektion av Lambda-cyhalotrin** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2006-2010**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Halter	Enhet
Alla	**17**	**0**		
Biota:	17	0		
Stare/Daggmask	*8/9*	*0/0*		

Halter av lambda-cyhalotrin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets nationella och regionala övervakning av bekämpningsmedel

Lambda-cyhalotrin påvisades inte i något av 1 922 prover, i varken vatten, sediment, luft eller regn (tabell 7:34 b).

Inom övervakningen av pesticider framförallt i jordbruksmark kunde lambda-cyhalotrin inte detekteras i något av 1 922 prover (Tabell 7:34 b), i varken vatten, sediment, luft eller regn.

Tabell 7:34 b **Detektion av Lambda-cyhalotrin** i prover från Naturvårdsverkets miljöövervakning av bekämpningsmedel 2000-2011 (**Utfall**: **2000-2010**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**1 922**	**0**	**0 %**		
Ytvatten	1 290	0	0 %		
Grundvatten	481	0	0 %		
Dricksvatten	8	0	0 %		
Sediment	111	0	0 %		
Luft	32	0	0 %		
Regn	196	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Lambda-cyhalotrin har en hög akut toxicitet för sötvattensorganismer, med EC/LC-50 mellan 0,0019-0,078 µg/l i kräftdjur och fisk (tabell 7:34 c). En mycket hög kronisk toxicitet orsakas av ämnet i fisk och kräftdjur med NOEC mellan 0,00198-0,031 µg/l. Alger uppvisar dock inte samma känslighet utan visar både akuta och kroniska effektnivåer långt över lösligheten av lambda-cyhalotrin i vatten.
Ett gränsvärde i ytvatten för lambda-cyhalotrin är föreslaget till 0,0002 µg/l baserat på lägsta NOEC för kräftdjuret *Hyalella azteca* på 0,0019 µg/l delat med en säkerhetsfaktor på 10 (EC-AR lambda-cyhalotrin, 2011).

Lambdacyhalotrin har mycket hög giftighet akvatiskt liv och bioackumuleras i hög grad. Ämnets höga affinitet för organiskt material minskar dess tillgänglighet i vatten men en anrikning i syrefattiga sediment kan ske av både lambda-cyhalotrin och dess hydroxylerade form och utgöra en risk, särskilt för bentiska organismer. Giftigheten av lambda-cyhalotrin för fågel är låg liksom för daggmask och mark-mikrobiota. Bin har visat stor känslighet för ämnet vid laboratorieförsök men inte i fält. Lambdacyhalotrin är en bredverkande insekticid och är toxiskt även för nyttoinsekter.

Tabell 7:34 c Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Lambda-cyhalotrin**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	>130	µg /l
EC50-96h-immob	kräftdjur	*Gammarus pulex*	0,0066-0,022	µg/l
EC50-48h-immob	kräftdjur	*Hyalella azteca*	0,0019	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Leuciscus idus*	0,078	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-96h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	460	µg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,00198	µg/l
NOEC-300d-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	0,031	µg/l
Sediment				
EC50-48h	Fjädermygglarv	*Chironomus riparius*	0,5-5	µg/l
NOEC-28d	Fjädermygglarv	*Chironomus riparius*	0,015	µg/l
NOEC-28d	Fjädermygglarv	*Chironomus riparius*	93	µg/kg vv
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,0002	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,00002	µg/l
$PNEC_{SEDIMENT}$			0,014-0,93	µg/kg vv
$PNEC_{JORD}$			0,017-2.9	µg/kg vv

Data från: EC-AR lambda-cyhalotrin, 2011; WHO lambda-cyhalothrin 2013, van Leeuwen et al., 2008

Hälsorisker

Hos människa kan hudkontakt ge upphov till en brännande och stickande känsla i ansiktet samt utslag på händerna. I djurförsök har vid hudupptag en medelhög observerats med LD50 på 632 mg/kg i råtta.
Vid oralt intag är ämnet påvisat med hög akut giftighet med LD50 på 56 mg/kg för råtta. För människa har ett acceptabelt dagligt intag, ADI satts till 0,02 mg/kg kv dag för lambda-cyhalotrin och ett gränsvärde för dricksvatten till 0,1 µg/l i EU (Kemikalieinspektionen PB?).
Vid inandning har lambda-cyhalotrin mycket hög toxicitet med LC50 på 0,08 mg/l för råtta.
Vid längre behandlingar av djur för ämnet har effekter på centrala nervsystemet och minskad kroppsviktsökning observerats.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p B T -

Vid utsläpp till luft fördelar sig lambda-cyhalotrin mellan gas- och partikelfas. I gasfas degraderas etylparaben av hydroxylradikaler ($t_{1/2}$ = 12 h) och av ozon ($t_{1/2}$ = 7 dagar). Partikulärt bunden lambda-cyhalotrin i luft försvinner via deposition. Ämnet är inte mottagligt för direkt fotolys.

Vid utsläpp till jord förväntas lambda-cyhalotrin vara orörligt baserat på ämnets mycket höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 7,0) och starka inbindning till organiskt material indikerat av dess mycket höga K_{OC}-värden på 70 100-724 000 ml/g. Volatilisering till luft av lambda-cyhalotrin från jord förväntas inte ske med avseende på ämnets låga ångtryck. Volatilisering från vattenytor och fuktig jord är möjlig med avseende på lambda-cyhalotrins relativt höga Henrys lags konstant men ämnets låga vattenlöslighet och mycket höga adsorption till jord, partiklar och sediment försvagar volatiliseringen till att vara försumbar (HSDB-Cyhalothrin, 2012).
Medan volatilisering och hydrolys har liten påverkan sker viss nedbrytning genom biodegradering. I jord bryts lambda-cyhalotrin ned i aerob miljö med halveringstider på 4-12 veckor (HSDB-Cyhalothrin, 2012).

I vatten är lambda-cyhalotrin stabilt mot hydrolys vid pH 5-7 men hydrolyseras vid pH 9 med en halveringstid på 7 dagar. Vid utsläpp till vatten förväntas det extremt hydrofoba lambda-cyhalotrinet adsorbera i mycket hög grad till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess mycket höga log K_{OW} samt K_{OC}-värden och låga vattenlöslighet, och därmed utarmas i vattenfasen.
Halveringstiden för lambda-cyhalotrin i vatten i hela vatten/sediment-system har i laboratoriestudier observerats på ca 3h representerande ämnets adsorption till partiklar och sediment. halveringstiden för degradering av ämnet i hela vatten/sediment-system har beräknats till 12-21 dagar vid 20 °C och till 32 dagar vid 12 °C (EC-AR lambda-cyhalotrin, 2011). En kraftig, i princip irreversibel, adsorption till makrofytiska växter påvisades också i vattensystem påvisande vattenväxters vikt för lambda-cyhalotrins öde.
Lambda-cyhalotrin uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).
Lambda-cyhalotrin biokoncentreras kraftigt i fisk med uppmätt BCF

på 2 240 l/kg i karpfisk och mellan 4 299-4 982 l/kg i *Pimephales promelas* (EC-AR lambda-cyhalotrin, 2011) och uppfyller därmed EU:s REACH-kriterium för bioackumulering (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA/REACH, 2012). Detta stämmer även väl med ämnets mycket höga log Kow = 7,0.

Kroniska NOEC (för ingen påvisad kronisk effekt) för lambda-cyhalotrin är mycket låga för sötvattensorganismer, t.ex. 0,00198 µg /l för *Daphnia magna*, långt under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) varför lambda-cyhalotrin mer än väl motsvarar kriteriet och bör betraktas som mycket toxiskt.

Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), med LC/EC50-värden mellan 0,0019-0,078 µg/l i fisk insekter och kräftdjur, kombinerat med mycket låg vattenlöslighet, log K_{OW}-värde >3 samt BCF >100 l/kg, riskklassas lambda-cyhalotrin som R50/53; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Metaboliter

Lambda-cyhalotrin bryts ned via ringhydroxylering och klyvning av esterbandet. Den hydroxylerade formen av lambda-cyhalotrin adsorberar starkt till jord är mest resistent och kan kvarstå i jord som en ”sink”. De primära nedbrytningsprodukterna från lambda-cyhalotrin är fenoxibensoesyra (PBA) och cyklopropansyra vilka besitter hög rörlighet. Moderföreningen lambda-cyhalotrin räknas dock jämfört med sina metaboliter som den enda föreningen med toxikologisk betydelse då metaboliterna har mycket lägre toxicitet.
I fisk uppvisade cyklopropansyra ett LC50-96h på >10,8 mg/l och i *Daphnia* magna EC50-48h på 105 mg/l för cyklopropansyra samt 85 mg/l för fenoxibensoesyra.

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Lambda-cyhalotrin binds hårt till jord och rörligheten i marken är mycket låg. Nedbrytningen i jorden är relativt måttlig. Viss spridning i miljön kan genom partikelbunden ytavrinning och efter aerosolbehandling av skadeinsekter genom vindtransport och deposition. En anrikning i syrefattigt sediment kan ske av både lambda-cyhalotrin och dess hydroxylerade form.

Sammanfattning

I Naturvårdsverkets screeningverksamhet 2000-2013 undersöktes halten av lambda-cyhalotrin i **daggmask och stare** varvid ***inga* halter kunde påvisas**. Inom den reguljära miljöövervakningen av bekämpningsmedel/pesticider **i jordbruksmark mellan 2000-2011 påträffades ämnet inte heller, i varken ytvatten, grundvatten, dricksvatten, sediment, luft eller regn**. Tilläggas bör att luft och regnprover hade spårvärden av ämnet i relativt hög frekvens men under en relativt hög detektionsgräns. Detta kan innebära att toxiska halter på ekotoxikologiska effektnivåer inte kan fångas upp på grund av analysteknikens begränsning.

Slutsatser

- Bekämpning av skadeinsekter inomhus och i djurbesättningar samt användning inom jord-och skogsbruk är de naturliga källorna till lambda-cyhalotrin i miljön.
- Lambda-cyhalotrin har dock under de sista ca 10 årens screening och miljöövervakning (totalt 1939 prover) inte påträffats alls i varken biota, vatten, eller sediment.
- Lambda-cyhalotrin är svårrörligt i mark och läcker inte till grundvatten. Ämnet fördelar sig främst till sedimentfasen i akvatisk miljö. Ämnet bryts ned relativt snabbt varför ingen oro för långvarig påverkan av miljön föreligger.
- Ämnet utgör således inget problem i Sverige och vidare screening rekommenderas ej utanför reglerad miljöövervakning eller vid regionalt belastade platser.

Referenser

EC-AR lambda-cyhalothrin, 2011. Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report lambda-cyhalothrin Product-type 18 (Insecticide), May 2011. Annex I - Sweden. Finalised in the Standing Committee on Biocidal Products at its meeting on May 6, 2011 in view of its inclusion in Annex I to Directive 98/8/EC. http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_91465-08-6_PT18_en.pdf

FAO-Cyhalothrin, 2013. FAO specifications and evaluations for agricultural pesticides lambda-cyhalothrin, a reaction product comprising equal quantities of: (S)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (Z)-(1R,3R)-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl) 2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate and (R)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (Z)-(1S,3S)-3-(2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate. Food and Agricultural Organization of the United Nations, January 2013. URL: (sidan besökt 2014-02-16) http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/lambda13.pdf

HSDB-Cyhalothrin, 2012. Hazardous Substances Data Bank, last updated 2012-02-14. URL: (sidan besökt 2014-02-18) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~bccNVI:1

Kemikalieinspektionens bekämpningsmedelsregister, 2014. URL: (sidan besökt 2014-02-14). http://webapps.kemi.se/BkmRegistret/Kemi.Spider.Web.External/Aemne#3361c215-e511-4ebe-58de-879eece36af0

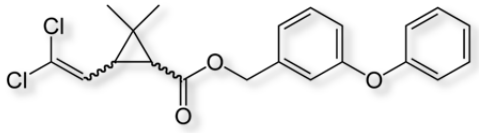
van Leeuwen LC, Vos JH & Mensink BJWG, 2008. Environmental risk limits for lambda-cyhalothrin. RIVM, Letter report 601716001/2008. URL: (sidan läst 2014-02-20) http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601716001.pdf

7.35 Permetrin

Fysikaliska egenskaper

$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$

CAS#:	52645-53-1
MW:	391,3
Synonym:	3-phenoxybenzyl (*1RS,3RS;1RS,3SR*)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
IUPAC:	3-Phenoxybenzyl(*1RS*)-cis,trans-3-(2,2-dichlorovinyl) -2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
Smältpunkt:	34,5 °C
Kokpunkt:	200 °C
Vattenlöslighet:	5,5 x 10^{-3} mg/l (20 °C)
Ångtryck:	2,9 x 10^{-6} Pa (°C)
Log K_{OW}:	6,1 (pH 7, 25°C)
K_{OC}:	16 400 - 550 000 ml/g
Henrys lags K_H:	0,19 Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	-



Data från: Imgrund, 2003; IUPAC footprint DB; HSDB-Permethrin, 2010

Ämnesbeskrivning
Från Färglösa kristaller till brunfärgad vätska, doftlös.
Insekticid

Bakgrund/användning

Permetetrin är en mag- och kontaktverkande insekticid tillhörande gruppen syntetiska pyretroider av typ I. Ämnet påverkar insekters nervsystem via störning av centrala och perifera nervers signaltransduktion vid påverkan av natriumkanaler. Ämnet har två kirala centra i cyklopropan-ringen och består av fyra optiska isomerer; två racemiska par enantiomerer, ofta kallade trans-permetrin respektive cis-permetrin.

Permetrin har sedan ca 1980 varit ett vanligt växtskyddsmedel i Sverige mot skadeinsekter på barrträdsplantor, särskilt snytbaggar vilka efter DDT-förbudet ökade sin skadeverkan stort. Behandlingen med permetrin var omfattande, med både doppning av ungplantor och luftbesprutning, med en topp under 1990-talet. Permetrinet uppvisade dock hälsoeffekter på skogsarbetares hud och slemhinnor och uppvisade fall av massdöd av fisk. Ett förbud av ämnet har fattats i EU för användning efter 2003 (SLU-Snytbagge, 2012).

Permetrin används som malskyddsmedel, konserveringssmedel vid skinn/läderindustri, vid tryckimpregnering av trä och inom jordbruk t.ex. mot bitande och stickande insekter på häst.

Permetrin används även som insekts-repellerande medel på kläder. T.ex. behandlas nya arméuniformer även i dag i fr.a. USA och Storbritannien med permetrin. Svenska utlandsuniformer har tidigare behandlats med permetrin emedan inlandsuniformer haft förbud mot detta (SVD, 2012) vilket troligen nu ändras med en ny

biocidförordning i EU från 2013 med hårdare regler kring produkter med tillsatta biocider.
Permetrin har även används även som läkemedel för behandling av t.ex. hårlöss och skabb-kvalster men denna användning är f.n. stoppad för människor men tillåten för hundar.
1994-2002 registrerades i Sverige enligt Kemikalieinspektionen >5 ton permetrin/år med en topp år 1998 på 9,0 ton. År 2011 var kvantiteten permetrin i produktregistret ca 500 kg varav 200 kg registrerades som ”Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur”, enstaka produkter som träskyddsmedel samt 300 kg registrerade inom jordbruk.

Regler/förbud

Permetrin förbjöds som växtskyddsmedel i EU år 2000 med utfasning senast år 2003 (EC, 2000/817).

EU:s biocidförordning **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	**PT**	
år 2008	19	Avskräckande och tilldragande medel
år 2009	2	Desinfektionsmedel och övriga biocidprodukter för privat användning och för användning inom den offentliga hälso- och sjukvården
	3	Hygienbiocidprodukter för veterinärverksamhet
	5	Desinfektionsmedel för dricksvatten
år 2011	22	Balsamerings- och konserveringsvätskor
Review	8	Träskyddsmedel
pågår	9	Konserveringsmedel för fibrer, läder, gummi och polymeriserade material
(januari 2013)	18	Insekticider, akaricider och bekämpningsmedel mot andra leddjur

Permetrin klassificeras i EU med riskfraserna:

R 20/22	Farligt vid inandning och förtäring
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer/ Kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön

Resultat/diskussion;

Halter av permetrin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Permetrin påvisades inte i något av 82 prover, i varken biota, mark, sediment, slam eller vatten (tabell 7:35 a).

I **biota** kunde inte permetrin identifieras varken i stare eller i daggmask, med alla prover från bakgrundsmiljö.
Mark-prover påvisade heller ingen halt varken i bakgrund (3) eller punktkälla, som timmerupplag.
Sediment med 3 prov från bakgrund och 12 från punktkälla (trälager/färgfabrik) påvisade ingen halt av ämnet.
I **slam** från reningsverk och färgfabrik sågs heller ingen närvaro av permetrin
I **vatten** kunde heller inte permetrin påvisas trots ett stort antal prover (42).

Vattenproverna kom *från ingående avloppsvatten* (2), *utgående avloppsvatten* (7), samt *ytvatten* - med diffus påverkan (3), från punktkälla (29) samt från bakgrundsmiljö (1).

Tabell 7:35 a **Detektion av Permetrin** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall**: **2006-2010**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Halter	Enhet
Alla	**82**	**0**		
Biota (*stare/daggmask*)	17	0		
Mark	6	0		
Sediment	15	0		
Slam	2	0		
Vatten	42	0		

Halter av permetrin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets nationella och regionala övervakning av bekämpningsmedel

Permetrin påvisades i endast 1 av 1 904 prover (0,5 ‰), i ett sedimentprov men inte i övrigt vatten, sediment, luft eller regn (tabell 7:33 b).

Inom övervakningen av pesticider framförallt i jordbruksmark kunde permetrin detekteras i endast 1 av 1 904 prover (Tabell 7:35 b). I 1 av 36 sedimentprover (3%) påvisades permetrin. Detta var ett sedimentprov från en å i Skånes jordbrukslandskap år 2005, med en halt på 120 mg/kg TS. Detta prov uppvisar en riskfaktor, RF, på ca 30 x för toxisk effektpåverkan på akvatisk biota.

Tabell 7:35 b **Detektion av Permetrin** i prover från Naturvårdsverkets miljöövervakning av bekämpningsmedel 2000-2011 (**Utfall**: **2002-2011**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**1 904**	**1**	0,5 ‰		
Ytvatten	1 185	0	0		
Grundvatten	452	0	0 %		
Dricksvatten	15	0	0 %		
Sediment	36	1	3 %	120	mg/kg TS
Luft	32	0	0 %		
Regn	184	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Permetrin har en hög akut toxicitet för sötvattensorganismer, med EC/LC-50 mellan 0,63-2,0 µg/l i kräftdjur och fisk (tabell 7:35 c). Alger uppvisar dock inte samma känslighet utan visar effektnivåer långt över lösligheten av permetrin i vatten. En mycket hög kronisk toxicitet orsakas av ämnet i fisk, sländlarv och kräftdjur med NOEC mellan 0,029-1 µg/l.

Nyligen föreslogs en sänkning av gränsvärdet i ytvatten för permetrin från 10 till 1 ng/l (UKTAG, 2012) inom ramen för EU:s vattendirektivprogram (i egenskap av

en Annex VIII substans = övervakat förorenande ämne men ej uppförd på den s.k. priotitetslistan).
Detta gränsvärde för årligt genomsnitt (EQS-AA), grundas på ett akut LC50 effektvärdet för majsländelarven *Hexagenia bilineata* på 0,1 µg/l delat med en säkerhetsfaktor på 100 (WFD UKTAG, 2012) emedan en säkerhetsfaktor på 10 gav ett gränsvärde för maximalt tillåten koncentration (MAC-EQS) på10 ng/l.
Ett PNEC har också beräknats/föreslagits för permetrin i sediment till 4 µg/kg TS, utgående från ett NOEC observerad för fjädermygglarv (*Chironomus riparius) på 0,4 mg/kg TS* samt en säkerhetsfaktor på 100 (WFD UKTAG, 2012).
Permetrin uppvisar likt andra syntetiska pyretroider en låg toxicitet för fåglar och däggdjur men mycket hög toxicitet för vissa akvatiska organismer. I akvatiska system är den akuta faran direkt vid utsläpp till systemet störst varefter faran snabbt minskas då ämnet snabbt binds starkt till sedimentfasen varmed biotillgängligheten minskas (Imgrund, 2003). Ämnet klassas också som mycket toxiskt för honungsbin med ett uppvisat LD50 (48h) på 0,05 µg/bi, samt andra insekter utöver avsedda målorganismer.

Tabell 7:35 c Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Permetrin**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	>160	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,63	µg/l
EL50-96h-mortalitet	Majslända	*Hexagenia bilineata*	0,1	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	2,0	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	160	µg/l
NOEC-28d-mortalitet	Bäckslända	*Pteronarcys dorsata*	0,029	µg/l
NOEC-40d-mortalitet	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1	µg/l
NOEC-32d-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	0,66	µg/l
Sediment-sötvatten				
NOEC>20d-utveckling	Fjäder-mygglarv	*Chironomus riparius*	0,4	mg/kgTS
Gränsvärden				
WFD EQS-AA =GV_{VATTEN}, årligt genomsnitt			1	ng/l
WFD MAC-EQS=GV_{VATTEN}, maximalt tillåten koncentration			10	ng/l
$PNEC_{SEDIMENT-SÖTVATTEN}$			4,0	µg/kg TS

Data från: WFD UKTAG, 2012

Hälsorisker

Däggdjur är generellt mindre känsliga mot permetrin än insekter och kallblodiga djur då mammaliers natriumkanaler är mindre påverkbara beroende av större kroppsstorlek samt effektivare metabolism. Däggdjur bryter i allmänhet ned permetrin innan nervpåverkan hinner ske. Katter har dock visat sig ha svårare att metabolisera ämnet varför de ibland förgiftas av misstag vid behandling med preparat avsedda för insektsangrepp på hund.

Förtäring eller inandning av permetrin kan hos människa irritera luftvägarna och ge andningssvårigheter, magsmärtor, illamående, huvudvärk, yrsel och i svåra fall kramper (Toynton et al., 2009).
Ämnet är vidare misstänkt sensitiserande för hud med möjlig risk för allergi samt är misstänkt att kunna inneha hormonstörande effekter (WFD UKTAG, 2012)
I USA är permetrin klassat som ”möjligt cancerogen för människa vid oralt intag” baserat på försök i råtta och mus där lung- och lever-tumörer inducerats av permetrin påvisats (USEPA-HED Permethrin, 2009).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P B T -

Vid utsläpp till luft fördelar sig permetrin mellan gas- och partikelfas. I gasfas degraderas etylparaben av hydroxylradikaler ($t_{1/2}$ = 10 h) och av ozon ($t_{1/2}$ = 49 dagar). Partikulärt bunden permetrin i luft försvinner via deposition.
Vid utsläpp till jord förväntas permetrin vara orörligt baserat på ämnets mycket höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 6,1) och starka inbindning till organiskt material indikerat av dess mycket höga K_{OC}-värden på 16 400 - 550 000 ml/g.
Volatilisering till luft av permetrin från jord förväntas inte ske med avseende på ämnets låga ångtryck. Volatilisering från vattenytor och fuktig jord möjlig med avseende på permetrins relativt höga Henrys lags konstant men ämnets låga vattenlöslighet och mycket höga adsorption till jord, partiklar och sediment försvagar volatiliseringen till att vara försumbar (HSDB-Permethrin, 2010).

Biodegradering och fotolys är betydande nedbrytningsvägar medan volatilisering och hydrolys har liten påverkan. I jord bryts permetrin relativt snabbt ned i aerob miljö med halveringstider <28 dagar, snabbare för trans- än cis-isomeren. Vid anaeroba förhållanden ökar halveringstiden till 32-34 dagar för trans-permetrin och >64 dagar för cis-permetrin. I fält har halveringstider för permetrin observerats mellan 6-106 dagar (HSDB-Permethrin, 2010).
I vatten är permetrin stabilt mot hydrolys vid pH 5-7 men hydrolyseras vid pH 9 med en halveringstid på 50 dagar. Fotolys har observerats vara främsta degraderingsvägen för permetrin i vatten med halveringstider mellan 20-33 dagar för trans- resp. cis-permetrin i sötvatten och 14 dagar i havsvatten (HSDB-Permethrin, 2010).
Vid utsläpp till vatten förväntas det extremt hydrofoba permetrinet adsorbera i mycket hög grad till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess mycket höga log K_{OW} samt K_{OC}-värden och låga vattenlöslighet, och därmed utarmas i vattenfasen. > 95 % av permetrinet har observerats i sedimentfas efter 48 h efter tillsats av ämnet. Halveringstider för permetrin i hela vatten/sediment-systemet har observerats mellan 4-26 dagar; I sediment mellan 103-125 dagar (HSDB-Permethrin, 2010). Det har setts att permetrin adsorberat till sediment i vissa fall kan finnas kvar över ett år (Irmgrund, 2003).

Permetrin uppfyller inte EU:s kriteriekrav för persistens i jord eller vatten (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord; t1/2 > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Studier på sediment visar generellt halveringstider strax under eller tange-

rande persistenskravet men även i vissa undersökningar över ett år, klart över gränsen för persistens. Ämnet kan därför betraktas som potentiellt persistent (t1/2 >120 dagar i sediment; ECHA-REACH, 2012).

Permetrin biokoncentreras måttligt i fisk med uppmätt BCF på 480 l/kg i *Cyprinodon variegatus* och 560-750 l/kg i *Oncorhynchus mykiss* (HSDB-Permethrin, 2010), men uppfyller inte EU:s REACH-kriterium för bioackumulering (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg; ECHA/REACH, 2012). Däremot innebär ämnets höga log Kow = 6,1 uppfyllande av det s.k. screeningkriteriet för bioackumulering (kriterium **B**: log K_{OW} >4.5, ECHA-REACH, 2012) och bör därmed betraktas som potentiellt bioackumulerande.

Kroniska NOEC (för ingen påvisad kronisk effekt) för permetrin är mycket låga för sötvattensorganismer t.ex. 0,1 µg/l för majsländelarven *Hexagenia bilineata*, långt under tröskelvärdet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) varför permetrin motsvarar kriteriet och bör betraktas som toxiskt.

Baserat på hög akut toxicitet (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002), med LC/EC50-värden mellan 0,1-2 µg/l i fisk insekter och kräftdjur, kombinerat med mycket låg vattenlöslighet, log K_{OW}-värde >3 samt BCF >100 l/kg, riskklassas permetrin som **R50/53**; mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Metaboliter

De primära nedbrytningsprodukterna från permetrin är fenoxibensoesyra (PBA) och diklorvinylsyra (DCVA). Dock betraktas moderföreningen permetrin som den enda föreningen med toxikologisk betydelse för växter, djur och dricksvatten (USEPA-RED-Permethrin, 2007). I analogi med cypermetrin (se ovan, sektion 7.8) med likartad struktur förväntas inte nedbrytningsprodukterna från permetrin ha toxikologisk betydelse för akvatisk miljö. I tidiga undersökningar har man dock påvisat ekotoxicitet för permetrin på cyanobakterien *Anabaena inaequalis* och sett att dess nedbrytningsprodukter var avsevärt mer toxiska än permetrin i sig, med EC50 på 2-6 mg/ l. (Stratton & Corke, 1982).

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Permetrin sprids till miljön från dess användning som insekticid som dock är mycket begränsad idag med endast ett medel för hästar samt tre för träimpregnering registrerade i Sverige. Tidigare användning som lus- och skabbmedel, samt inom skogsbruk är avslutad.

Vid utsläpp till jord är risken för läckage till grundvatten mycket liten p.g.a. ämnets orörlighet. Ämnet bryts ned relativt snabbt i jord.

Ett mycket lågt ångtryck och hög lipofilicitet indikerar att permetrin har låg potential att övergå till luft från mark och vatten. Vid besprutning kan vinddrift leda till viss adsorption till den partikulära fasen i atmosfären varifrån den sen nedfaller. Vid direktutsläpp till vattenmiljö från t.ex. reningsverk binder ämnet snabbt och starkt in till sedimentfasen där det visat sig kunna vara relativt persistent.

Sammanfattning

Permetrin **återfanns inte alls i något av alla prov** inom Naturvårdsverkets screeningprogram mellan 2000-2012 i varken biota (stare och daggmask), mark, sediment, slam eller vatten.

Permetrin har inom Naturvårdsverkets reguljära miljöövervakning av bekämpningsmedel/pesticider i jordbruksmark mellan 2000-2011påträffats i ett enda prov (fynd-frekvens ca en halv promille), från sediment, med en relativt hög halt av permetrin. Detta enstaka prov från 2005 visar troligen restvärden från de sista tillåtna utsläppen under 2003 och borde inte oroa längre.

Slutsatser

- Bekämpning av skadeinsekter inom- och utomhus, behandling av läder och tyg, samt tidigare användning inom jord-och skogsbruk är de naturliga källorna till permetrin i miljön.
- Permetrin har dock under de sista ca 10 årens screening och miljöövervakning (totalt 1986 prover) endast påträffats i ett sedimentprov från Skånes jordbrukslandskap taget år 2005. Detta provs halt överskred EU:s föreslagna gränsvärde för sediment 30 gånger vilket är oroande högt i sig men dock ett undantag och dessutom nära i tid till den sista tillåtna användningen av ämnet inom jordbruk.
- Permetrin rör sig inte nämvärt i mark och läcker inte till grundvatten. Ämnet fördelar sig främst till sedimentfasen i akvatisk miljö. Ämnet bryts ned relativt snabbt varför ingen oro för långvarig påverkan av miljön föreligger idag i ljuset av dess pågående utfasning.
- Ämnet utgör således inget problem i Sverige och vidare screening rekommenderas ej utanför reglerad miljöövervakning eller vid regionalt belastade platser.

Referenser

EC, 2000/817. COMMISSION DECISION of 27 December 2000 concerning the non-inclusion of permethrin in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance *(notified under document number C(2000) 4140)* (Text with EEA relevance) (2000/817/EC) URL: (sidan läst 2014-02-05) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:332:0114:0115:EN:PDF

HSDB-Permethrin, 2010. Hazardous Substances Data Bank, Permethrin, uppdaterad 2010-09-07. URL: (sidan besökt 2014-02-11) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~ypLmyv:1

Imgrund H, 2003. Environmental Fate of Permethrin. Environmental Monitoring Branch, Department of Pesticide Regulation, 1001 I Street, Sacramento, CA 95814, January 28, 2003. URL: (sidan besökt 2014-02-03) http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/permethrin.pdf

SLU-Snytbagge, 2012. Snytbaggen - biologi och aktuell forskning. SLU, Institutionen för ekologi, Uppsala, Sweden. URL: (sidan besökt 2014-02-13) http://www2.ekol.slu.se/snytbagge/kemisk.php

Stratton G & Corke C, 1982. Toxicity of the insecticide permethrin and some degradation products towards algae and cyanobacteria. Department of Environmental Biology, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada N1G 2W1 Environmental Pollution Series A Ecological and Biological 01/1982; 29(1):71-80.

SVD, 2012. Soldater bär giftiga uniformer, 30 oktober. URL: (sidan besökt 2014-02-13) http://www.svd.se/nyheter/inrikes/soldater-bar-giftiga-uniformer_7625770.svd

Toynton K, Luukinen B, Buhl K and Stone D, 2009. Permethirn Technical Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. URL: (sidan besökt 2014-02-12) http://npic.orst.edu/factsheets/Permtech.pdf

UKTAG, 2012. Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: permethrin (For consultation). by: Water Framework Directive - United Kingdom Technical Advisory Group (WFD-UKTAG), May 2012. URL: (sidan besökt 2014-02-12) http://www.wfduk.org/sites/default/files/Media/Permethrin%20-%20UKTAG.pdf

USEPA-RED Permethrin, 2009. Reregistration Eligibility Decision (RED) for permethrin, revised May 2009. United States Environmental Protection Agency (7508P). Prevention, Pesticides and Toxic Substances 738-R-09-306, May 2009. URL: (sidan läst 2014-02-12) http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDs/permethrin-red-revised-may2009.pdf

USEPA-HED Permethrin, 2009. Sixth revision of the HED chapter of the Reregistration Eligibility Decision Document (RED), dated April 1, 2009. United States Environmental Protection Agency. Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances Case No.: 2510, May 2009. URL: (sidan läst 2014-02-13) http://www.regulations.gov/api/contentStreamer?objectId=09000064809c2d0d&disposition=attachment&contentType=pdf

B: Biocider - Rodenticider

Rodenticider är biocider avsedda att döda gnagare. Dessa är försiktiga i sina matvanor och avsmakar först ny föda försiktigt och återkommer efter mer om de inte blivit sjuka. Därför måste en effektiv rodenticid vara både smak- och doftlös samt ha en försenad effekt i sin giftverkan.

De vanligast använda rodenticiderna är antikoagulanter vilka förhindrar blodet att levra sig. De är kroniska, döden inträffar 1-2 veckor efter intag av letal dos, och definieras som första generationens (multipeldos-) eller andra generationens (enkeldos-) antikoagulanter.
Antikoagulanter verkar genom att blockera vitamin K-cykeln vilket resulterar i oförmåga att producera essentiella koagulationsfaktorer, fr.a. faktor II (protrombin) och faktor VII (prokonvertin). Utöver störningen av koagulering orsakar rodenticider skador på kapillärer och därmed diffusa inre blödningar. Djuret blir törstigt och söker efter vatten och utmattas gradvis över flera dagar och dör slutligen genom blodförlust.
Rodenticider delas upp i kumariner/4-hydroxi-kumariner och 1,3-indandioner.
I kemikalieinspektionens produktregister fanns år 2012 rodenticider registrerade med 49 produkter med totalt <100 kg volym (Kemikalieinspektionen 2012).

Första generationens antikoagulanter:
warfarin och **kumatetralyl** (kumariner/4-hydroxikumariner) ofta kallade warfariner.
Difacinon och **klorofacinon** (1,3-indanioner) är mer svårklassificerade men räknas i allmänhet hit.
Första generationens antikoagulanter har i allmänhet kort elimineringstid, administreras i höga koncentrationer (0,005-0,1 %) vid fler tillfällen för att uppnå letal dos samt har relativt låg toxicitet.

Andra generationens antikoagulanter:
Brodifakum, bromadiolon, difenakum och flokumafen (kumariner/4-hydroxikumariner).
Många gnagare har utvecklat tolerans mot första generationens antikoagulantia och man behöver därför använda de mer potenta andragenerationsmedlen.
Dessa har mycket högre toxicitet, administreras i lägre koncentrationer (0,001-0,005 %) och uppnår letal verkan vid en enkel dos och kallas ibland superwarfariner.

Referenser

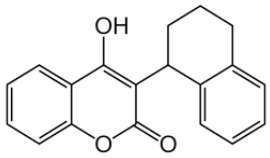
Kemikalieinspektionen 2012, försålda kvantiteter av bekämpningsmedel 2012 http://www.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/Statistik/ForsaldaBKM/forsalda_bkm_2012.pdf

7.36 Kumatetralyl

Fysikaliska egenskaper

$C_{19}H_{16}O_3$

CAS#:	5836-29-3
MW:	292,3
Eng:	Coumatetralyl
IUPAC:	4-Hydroxy-3-[(1RS)-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl]coumarin (coumarin = 1-benzopyran-2-one)
Smältpunkt:	172-176 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	4,8 mg/l (20°C, pH 5) 460 mg/l (20°C, pH 7) 4,65 g/l (20°C, pH 9)
Ångtryck:	$9{,}1 \times 10^{-9}$ Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	3,46
K_{OC}:	1 800
Henrys lags K_H:	$5{,}9 \times 10^{-9}$ Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	4,75



Data från: HSDB-Coumatetralyl, 2003; EC AR-Coumatetralyl, 2009

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, färg- och doftlösa kristaller
Rodenticid, 1:a genarationens antikoagulant, hydroxikumarin.

Bakgrund/användning

Kumatetralyl är en rodenticid, en första-generationens antikoagulant, av hydroxikumarin-typ. Ämnet förhindrar blodet att levra sig och orsakar inre blödningar varvid döden inträffar 1-2 veckor efter intag av flera doser av ämnet.

Ämnet har varit godkänt som rodenticid i Sverige sedan 1968. År 2004 fanns 6 produkter med <100 kg verksamma ämnen innehållande kumatetralyl registrerat i Kemikalieinspektionens bekämpningsmedelsregister.
år 2014 finns 2 produkter registrerade, mot råttor och möss.

Regler/förbud

EU kommissionen har godkänt kumatetralyl som rodenticid (EG 2009/85). Särskilda riskbegränsande åtgärder krävs för att begränsa risken för primär och sekundär exponering på människor, icke-måldjur och miljön. Med anledning av ämnets identifierade risker är kumatetralyl godkänt under endast fem år med avsikt på en ny jämförande riskbedömning innan dess upptagande förnyas.

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Godkänd	**PT**	
år 2011	14	Rodenticider

Kumatetralyl är föreslaget (EC AR-Coumatetralyl, 2009) att klassificeras i EU med riskfraserna:

R 24	Giftigt vid hudkontakt
R 26/28	Mycket giftigt vid inandning och förtäring
R 48/23/24/25	Giftigt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning, hudkontakt och förtäring
R 52/53	Skadligt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vatten miljön
R 61	Kan ge fosterskador

Resultat/diskussion;

Halter av kumatetralyl i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Kumatetralyl återfinns i 12 av 90 prover (13 %), inte i mark, sediment, slam eller vatten utan enbart i biota, framförallt i rödräv och till mindre del även i rovfåglar (tabell 7:36 a).

I **biota** identifierades kumatetralyl i 12 av 46 prover (26 %, 0,66-520 ng/g vv) från muskel (tidiga berguvsprover och fisk) och lever (tabell 7:36 a).
I rödräv från Uppland (8), Hälsingland (1) samt Gotland (1) påvisades ämnet i 7 av 10 leverprover (70 %, 0,9-520 ng/g vv).
Prov från ugglor och falkar hade ett spritt geografiskt ursprung runt Sverige.
Kumatetralyl detekterades i berguv (3 av 18 prover, 17 %, 2,5-120 ng/g vv), i kattuggla (1 av 3 prov, 33 %, 5,7 ng/g vv), i tornfalk (1 av 7 prov, 14 %, 0,66 ng/g vv) men inte i hornuggla (2 prov).
Berguv provtogs dock både i muskel och lever: fynd i muskel sågs i 1 av 9 prov (11 %, 2,5 ng/g vv) medan fynd i lever påvisades i 2 av 9 prov (22 %, 15-120 ng/g vv). Detta visar att kumatetralyl upplagras i lever i mycket högre grad än i muskel.
Ingen halt av kumatetralyl påvisades i 5 abborr-prov (3 från urban miljö i Stockholm, 1 från bakgrundssjö i Västergötland, 1 från bakgrund i Östersjön). Inte heller i 1 sill-prov från västkustsbakgrund kunde ämnet påvisas.
I **mark** identifierades ingen kumatetralyl vid 8 punktkällor (parkmiljö) i Stockholm (5) och Göteborg (2) samt vid en bakgrundssjö (1).
I **sediment** detekterades kumatetralyl inte alls, varken i urbana prover (3) eller i bakgrundssjöar (2).
I **avloppsslam** från avloppsreningsverk identifierades ämnet inte alls i slamprover tagna vid avloppsreningsverk (7) samt i dagvattensslam från Göteborg (3).
I **vatten** kunde ingen kumatetralyl påvisas i 21 prov.
Precisering av vattenproverna
Från diffust påverkad miljö togs 5 *inkommande* vattenprov och 5 *utgående ARV*-vattenprov. I *dagvatten* från urban miljö i Stockholm och Göteborg togs 5 prov. *Ytvatten* provtogs i 3 bakgrundssjöar samt i 3 prover från urban miljö i Stockholm.

Tabell 7:36 a **Detektion av Kumatetralyl** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2008-2012**)

Matris	Latin	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla		**90**	**12**	**13 %**		
Biota:		46	12	26 %	0,66-520	ng/g vv
Rödräv	*Vulpes vulpes*	*10*	*7*	*70 %*	*0,9-520*	*ng/g vv*
Berguv	*Bubo bubo*	*18*	*3*	*17 %*	*2,5-120*	*ng/g vv*
Hornuggla	*Asio otus*	*2*	*0*	*0 %*		
Kattuggla	*Strix aluco*	*3*	*1*	*33 %*	*5,7*	*ng/g vv*
Tornfalk	*Falco tinnunculus*	*7*	*1*	*14 %*	*0,66*	*ng/g vv*
Abborre/Sill	*Perca fluviatalis/ Clupea harengus*	*5/1*	*0*	*0 %*		
Mark		8	0	0 %		
Sediment		5	0	0 %		
Slam		10	0	0 %		
Vatten		21	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för kumatetralyl på akvatiska organismer är måttlig för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan >14-53 mg/l (tabell 7:36 b). Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, observerades på tre trofinivåer och varierar mellan det mycket låga 5,0 µg/l för fisk, ett något högre på 100 µg/l för kräftdjur samt ett relativt högt värde på 5,6 mg/l för alger (tabell 7:36 b).
Med lägsta NOEC på 5,0 µg/l observerad i fisk (*Oncorhynchus mykiss*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marina miljöer föreslås för kumatetralyl ett gränsvärde (GV), PNEC på 0,5 µg/l för sötvatten respektive 0,05 µg/l marint.

Tabell 7:36 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Kumatetralyl**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	>18	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	>14	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	53	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	5,6	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,10	mg/l
NOEC-21d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	5,0	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,5	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,05	µg/l

Data från: EC AR-Coumatetralyl, 2009.

Hälsorisker

Biocidprodukter med kumatetralyl som används som rodenticid förväntas inte medföra någon risk för människor, med undantag för förgiftningsolyckor med barn. För icke-måldjur har en risk identifierats men för närvarande anses dock klorofacinon vara nödvändigt av folkhälso- och hygienskäl (EG 2009/99).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b T -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas kumatetralyl existera i den partikulära fasen av atmosfären varifrån ämnet kan utfalla som deposition (HSDB-Coumatetralyl, 2003).
Volatilisering till luft av kumatetralyl från jord eller ytvatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet.

Vid utsläpp till jord förväntas kumatetralyl ha en låg rörlighet baserat på dess höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 3,46) och höga K_{OC} **(**1 800 ml/g) samt måttliga vattenlöslighet. Ämnet har ett pKa på 4,75, indikativt för att kumatetralyl delvis är dissocierat till sin anjon i miljön, och ej starkt bundet till organiskt material.
Kumateralyl är stabilt mot hydrolys
Aerob degradering av kumatetralyl i jord är 38-44% efter en månad och 60-61% efter ett år (EC AR-Coumatetralyl, 2009).

I vattenfas beräknas ämnet främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värde (HSDB-Coumatetralyl, 2003). En relativt snabb fotolys i vatten av kumatetralyl har påvisats med en halveringstid mellan några timmar till en dag (EC AR-Coumatetralyl, 2009).
Kumatetralyl uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).
Kumatetralyl biokoncentreras obetydligt i fisk (*Lepomis macrochirus*, BCF=11 l/kg; EC AR-Coumatetralyl, 2009) och kan inte betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i överensstämmelse med ett måttligt högt log Kow (3,46).

Toxicitetsvärden för akut toxicitet för kumatetralyl ligger relativt högt, påvisande en måttlig akut risk. Kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är påvisade på tre olika trofinivåer med lägst NOEC för fisk (Oncorhynchus mykiss) på 5,0 µg/l vilket är under EU:s tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet motsvarar (**T**) kriteriet.

Baserat på måttligt hög akut toxicitet, med LC50 för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 53 mg/l (LC/EC50 > 10 till ≥100 mg/l) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas kumatetralyl som **R 52/53**; Skadligt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Referenser

EC AR-Coumatetralyl, 2009. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report Coumatetralyl, Product-type 14 (Rodenticides), 20 February 2009, RMD - DK. URL: (sidan besökt 2014-05-03) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_5836-29-3_PT14_en.pdf

EG 2009/85. KOMMISSIONENS DIREKTIV 2009/85/EG av den 29 juli 2009 om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 98/8/EG i syfte att ta upp kumatetralyl som ett verksamt ämne i bilaga I till direktivet. URL: (sidan besökt 2014-06-01) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0085&from=EN

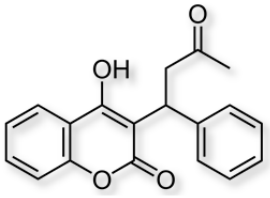
HSDB-Coumatetralyl, 2003. Hazardous Substances Data Bank, Coumatetralyl, uppdaterad 2003-10-15. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~jDT4UP:1

7.37 Warfarin

Fysikaliska egenskaper

$C_{19}H_{16}O_4$

CAS#:	81-81-2
MW:	308,3
Eng:	Warfarin
IUPAC:	4-Hydroxy-3-[(1RS)-3-oxo-1-phenylbutyl]**coumarin** (**coumarin** = 1-benzopyran-2-one)
Smältpunkt:	161 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	4,9 mg/l (20 °C, pH 4,1) 267 mg/l (20 °C, pH 7,1) 66 g/l (20 °C, pH 9.1)
Ångtryck:	1,5 x 10^{-5} Pa (22 °C)
Log K_{OW}:	2,7
K_{OC}:	701-918
Henrys lags K_H:	2,8 x 10^{-4} Pa m^3 mol^{-1} (22 °C)
pKa:	5,19 (20 °C)



Data från: HSDB-Warfarin, 2009; EC AR-Warfarin, 2009

Ämnesbeskrivning
Fast form, kristallint, vitt till färglöst.
Rodenticid, 1:a genarationens antikoagulant, hydroxikumarin.

Bakgrund/användning

Warfarin är en rodenticid, en första-generationens antikoagulant, av hydroxikumarin-typ. Ämnet förhindrar blodet att levra sig och orsakar inre blödningar varvid döden inträffar 1-2 veckor efter intag av flera doser av ämnet.

Ämnet har varit godkänt som rodenticid i Sverige sedan 1968. År 2004 fanns 11 produkter med <100 kg verksamma ämnen innehållande warfarin registrerat i Kemikalieinspektionens bekämpningsmedelsregister.
Från februari år 2014 finns inga produkter innehållande warfarin registrerade för bruk i Sverige.

Regler/förbud

EU kommissionen har godkänt warfarin som rodenticid (EU 2010/11). Särskilda riskbegränsande åtgärder krävs för att begränsa risken för primär och sekundär exponering på människor, icke-måldjur och miljön. Med anledning av ämnets identifierade risker är warfarin godkänt under endast fem år med avsikt på en ny jämförande riskbedömning innan dess upptagande förnyas.

EU:s biocidförordning	**PT** = Produkttyp definierad i förordningen
Godkänd	**PT**
år 2011	**14** Rodenticider

Warfarin är föreslaget (EC AR-Warfarin, 2009) att klassificeras i EU med riskfraserna:

R 26/27/28	Mycket giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring
R 48/23/24/25	Giftigt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning, hudkontakt och förtäring
R 52	Skadligt för vattenlevande organismer
R 61	Kan ge fosterskador

Resultat/diskussion;

Halter av warfarin i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Warfarin återfanns i 5 av 30 biota-prover (17 %), i rödräv men inte i rovfåglar (tabell 7:37 a).

Warfarin har enbart provtagits i **biota** och identifierades i 5 av 30 leverprover (17 %, 3,3-170 ng/g vv), med halter påvisade i räv men ej i uggla och falk (tabell 7:37 a). I rödräv från Uppland (8), Hälsingland (1) samt Gotland (1) påvisades ämnet i 5 av 10 prover (50 %, 3,3-170 ng/g vv).

Prov från ugglor och falkar med geografisk spridning runtom i Sverige innehöll ingen warfarin i berguv (8), hornuggla (2), kattuggla (3) eller tornfalk (7).

Tabell 7:37 c Detektion av Warfarin i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (Utfall: 2012)

Matris	Latin	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla		**30**	**5**	**17 %**		
Biota:		30	5	17 %	3,3-170	*ng/g vv*
Rödräv	*Vulpes vulpes*	*10*	*5*	*50 %*	*3,3-170*	*ng/g vv*
Berguv	*Bubo bubo*	*8*	*0*	*0 %*		
Hornuggla	*Asio otus*	*2*	*0*	*0 %*		
Kattuggla	*Strix aluco*	*3*	*0*	*0 %*		
Tornfalk	*Falco tinnunculus*	*7*	*0*	*0 %*		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för warfarin på akvatiska organismer är måttlig för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 65- >105 mg/l (tabell 7:37 b). Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, observerades på tre trofinivåer och varierar mellan de relativt låga värdena för kräftdjur på 59 µg/l och för alger på 73 µg/l samt det högre värdet på 2,0 mg/l för fisk.(tabell 7:37 b).

Med lägsta NOEC på 59 µg/l observerad i kräftdjur (*Daphnia magna*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marina miljöer föreslås för warfarin ett gränsvärde (GV), PNEC, på 6 µg/l för sötvatten respektive 0,6 µg/l marint.

Tabell 7:37 a Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Warfarin**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	>83	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	>105	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	65	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus capricornutum*	0,073*	mg/l
NOEC-21d-reprod	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,059	mg/l
NOEC-21d-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	2	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			6	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,6	µg/l

Data från: EC AR-Warfarin, 2009; *Dupont produktblad Warfarin, 2010

Hälsorisker

Biocidprodukter med warfarin som används som rodenticid förväntas inte medföra någon risk för människor, med undantag för förgiftningsolyckor med barn. För icke-måldjur har en risk identifierats men för närvarande anses dock warfarin vara nödvändigt av folkhälso- och hygienskäl (EU 2010/11).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Vid utsläpp till luft fördelar sig warfarin mellan gas- och partikelfas. I gasfas degraderas etylparaben av hydroxylradikaler ($t_{1/2}$ = 2,4 h). Partikulärt bunden warfarin i luft försvinner via deposition (HSDB-Warfarin, 2003).
Volatilisering till luft av warfarin från jord eller ytvatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet.

Vid utsläpp till jord förväntas warfarin ha en låg rörlighet baserat på dess relativt höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 2,7) och höga K_{OC} (701-918 ml/g) samt måttliga vattenlöslighet. Warfarin bryts i jord ned via biodegradering om än långsamt med en påvisad nedbrytning i aktivt slam på endast 13 % efter 28 dagar (HSDB-Warfarin, 2003). Vid höga koncentrationer av ämnet i jord (550 mg/kg) har man sett warfarin brytas ned mycket långsamt med en halveringstid på ca 150 dagar. Detta har dock setts bero på inhibering av jord-mikroorganismer och vid mer relevanta warfarin-koncentrationer (5 mg/kg) har en snabbare nedbrytning observerats med en halveringstid kring 53 dagar. Ämnet bryts inte ned i anaerob miljö (EC AR-Warfarin, 2009).

Ämnet är stabilt mot hydrolys och fotolys. I vattenfas beräknas ämnet främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värde (HSDB-Warfarin, 2003).
Warfarin uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

Warfarin biokoncentreras obetydligt i fisk (*Oncorhynchus mykiss*, BCF=22 l/kg; EC AR-Warfarin, 2009) och kan inte betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012) i överensstämmelse med ett måttligt högt log Kow (3,46).

Toxicitetsvärden för akut toxicitet för warfarin ligger relativt högt, påvisande en måttlig akut risk. Kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är påvisade på tre olika trofinivåer med lägst NOEC för kräftdjur (*Daphnia magna*) på 0,059 mg/l vilket är över EU:s tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet inte motsvarar (**T**) kriteriet.

Baserat på måttligt hög akut toxicitet, med LC50 för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 65 mg/l (LC/EC50 > 10 till ≥100 mg/l) samt att ämnet är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas warfarin som **R 52**; Skadligt för vattenlevande organismer.

Referenser

Dupont produktblad Warfarin, 2010. Material Safety Data Sheet WARFARIN, Revision Date 12/16/2010 Ref. 130000000646, DUPONT. URL: (sidan besökt 2014-05-23) http://www.hmdb.ca/system/metabolites/msds/000/001/525/original/Warfarin_MSDS.pdf?1368653709

EC AR-Warfarin, 2009. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report Warfarin, Product-type 14 (Rodenticides), September 2009, Annex I - Ireland. URL: (sidan besökt 2014-05-03) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_81-81-2_PT14_en.pdf

EU 2010/11. KOMMISSIONENS DIREKTIV 2010/11/EU av den 9 februari 2010 om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 98/8/EG för att ta upp warfarin som ett verksamt ämne i bilaga I till direktivet. URL: (sidan besökt 2014-06-01) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0011&from=EN

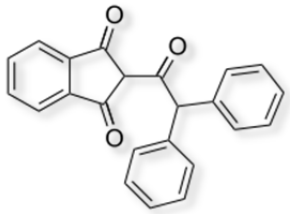
HSDB-Warfarin, 2003. Hazardous Substances Data Bank, Warfarin, uppdaterad 2009-04-16. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~IVA1U4:1

7.38 Difacinon (Difenadion)

Fysikaliska egenskaper

$C_{23}H_{16}O_3$

CAS#:	82-66-6
MW:	340,4
Synonym:	Difenadion
Eng:	Diphacinone, Diphenadione
IUPAC:	2-(Diphenylacetyl)indan-1,3-dione
Smältpunkt:	141-145 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller vid 338 °C
Vattenlöslighet:	0,3 mg/l (°C)
Ångtryck:	1,37 x 10^{-8} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	4,3
K_{OC}:	5 000
Henrys lags K_H:	1,52 x 10^{-5} Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	(°C)



Data från: HSDB-Diphenadione, 2003

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, kristallint gulvitt pulver.
Rodenticid, 1:a generationens, 1,3-indanion.

Bakgrund/användning

Difacinon är en rodenticid, en första-generationens antikoagulant, av inandion-typ. Ämnet förhindrar blodet att levra sig och orsakar inre blödningar varvid döden inträffar 1-2 veckor efter intag av flera doser av ämnet.

Inga produkter innehållande rodenticiden difacinon finns registrerade i Kemikalieinspektionens produktregister från 1992 och fram till idag.

Regler/förbud

Difacinon införlivades i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne inom produkttyp 14 för möjlig review och inklusion. Ämnet har dock inte utvärderats vidare i granskningsprogrammet och är därmed tillbakadraget från marknaden från och med 2006 (EG 1048/2005).

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Förbud	**PT**	
år 2006	14	Rodenticider

Difacinon klassificeras i EU med riskfraserna:

R 28	Mycket giftigt vid förtäring
R 48/23/24/25	Giftigt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning, hudkontakt och förtäring

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av difacinon i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Difacinon kunde inte påvisas i något av 60 prover (tabell 7:38 a), i varken biota, mark, sediment, slam eller vatten (tabell 7:38 a).

I **biota** sågs ingen halt av difacinon varken i 10 berguvsprov (9 muskel/1 lever, med ursprung runtom Sverige), 5 abborr-prov (3 från urban miljö i Stockholm, 1 från bakgrundssjö i Västergötland, 1 från bakgrund i Östersjön) eller i 1 sill-prov (västkusten).
I **mark** identifierades ingen difacinon vid 8 punktkällor (parkmiljö) i Stockholm (5) och Göteborg (2) samt vid en bakgrundssjö (1).
I **sediment** detekterades ämnet inte alls, varken i urbana prover (3) eller i bakgrundssjöar (2).
I **avloppsslam** från avloppsreningsverk identifierades difacinon inte alls i slamprover tagna vid avloppsreningsverk (7) samt i dagvattensslam från Göteborg (3).
I **vatten** kunde ingen difacinon påvisas i 21 prov.
Precisering av vattenproverna
Från diffust påverkad miljö kom 5 *inkommande* vattenprov och 5 *utgående ARV*-vattenprov. Från *dagvatten* från urban miljö i Stockholm och Göteborg kom 5 prov. *Ytvatten* provtogs i 3 bakgrundssjöar samt i 3 prover från urban miljö i Stockholm.

Tabell 7:38 d Detektion av Difacinon i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (Utfall: 2008-2009)

Matris	Latin	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla		**60**	**0**	**0 %**		
Biota:		16	0	0 %		
Berguv	*Bubo bubo*	*10*	*0*	*0 %*		
Abborre/Sill	*Perca fluviatalis/ Clupea harengus*	*5/1*	*0*	*0 %*		
Mark		8	0	0 %		
Sediment		5	0	0 %		
Slam		10	0	0 %		
Vatten		21	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Endast ett fåtal ekotoxikologiska akvatiska effektvärden finns att tillgå för difacinon. Akuta LC50 för warfarin i fisk är måttliga 2,8 mg/l och EC50 för kräftdjur 1,8 mg/l (tabell 7:38 b).
Inga kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC finns att tillgå.
Med lägsta akuta värde på 1,8 mg/l observerat i kräftdjur (*Daphnia magna*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 1000 för sötvatten och 10 000 för marina miljöer föreslås för difacinon ett gränsvärde (GV), PNEC, på 2 µg/l för sötvatten respektive 0,2 µg/l marint.

Tabell 7:38 a Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Difacinon**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,8	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	2,8	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			2	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,2	µg/l

Data från: IUPAC Pesticides Properties Database - Diphacinone, 2013

Hälsorisker

Biocidprodukter med difacinon som används som rodenticid förväntas inte medföra någon risk för människor, med undantag för förgiftningsolyckor med barn. Ämnet är dock ej tillåtet längre.

Ackumulerbarhet och nedbrytning - p b t -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas difacinon existera i den partikulära fasen av atmosfären varifrån ämnet kan utfalla som deposition
Volatilisering till luft av difacinon från jord eller ytvatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet.

Vid utsläpp till jord förväntas difacinon ha en mycket låg rörlighet baserat på dess höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 4,3) och höga K_{OC} (5000 ml/g) samt måttliga vattenlöslighet.

I vatten hydrolyseras difacinon snabbt, på <24 h vid pH 4, och bryts snabbt ned i vatten av solljus. I vattenfas beräknas ämnet främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värde (ovan från: HSDB-Diphenadione, 2003).
Difacinon uppfyller inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012).

Difacinon har ett beräknat BCF på 56 l/kg; (HSDB-Diphenadione, 2003) och kan inte betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012).

Det finns endast få ekotoxikologiska effektvärden att tillgå för difacinon. Akuta LC50 för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) är 2,8 mg/l och EC50 för kräftdjur (*Daphnia magna*) är 1,8 mg/l. Dessa värden är relativt höga, påvisande en måttlig akut risk. Dock, inga kroniska NOEC-värden (för ingen påvisad kronisk effekt) är påvisade varför ämnet ej kan klassificeras med avseende på toxicitet (med EU:s tröskelvärde för toxicitet (**T**) på 0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på en relativt hög akut toxicitet, med LC50 för kräftdjur (*Daphnia magna*) på 1,8 mg/l (LC/EC50 > 1 till ≤10 mg/l) riskklassas difacinon som **R 51**; Giftigt för vattenlevande organismer.

Referenser

EG 1048/2005. KOMMISSIONENS FÖRORDNING (EG) nr 1048/2005 av den 13 juni 2005 om ändring av förordning (EG) nr 2032/2003 om andra fasen av det tioåriga arbetsprogram som avses i artikel 16.2 i Europaparlamentets och rådets direktiv 98/8/EG om utsläppande av biocidprodukter på marknaden. URL: (sidan besökt 2014-06-01) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32005R1048&qid=1401648457849&from=EN n

HSDB-Diphenadione, 2003. Hazardous Substances Data Bank, Diphenadione, uppdaterad 2003-10-15. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~IVA1U4:1

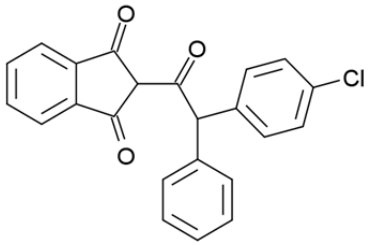
IUPAC Pesticides Properties Database - Diphacinone, uppdaterad 2013-08-13. URL: (sidan besökt 2014-05-24) http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/98.htm

7.39 Klorofacinon

Fysikaliska egenskaper

$C_{23}H_{15}ClO_3$

CAS#:	3691-35-8
MW:	374,8
Eng:	Chlorophacinone
IUPAC:	2-[(RS)-2-(4-Chlorophenyl)-2-phenylacetyl]indan-1,3-dione
Smältpunkt:	138 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller <250 °C
Vattenlöslighet:	1 mg/l (20 °C, pH 4)
	344 mg/l (20 °C, pH 7)
	476 mg/l (20 °C, pH 10)
Ångtryck:	1,0 x 10^{-7} Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	5,5
K_{OC}:	125 000
Henrys lags K_H:	3,74873 x 10^{-7} Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	3,4 (25 °C)



Data från: HSDB-Chlorophacinone, 2012. EC AR-Chlorophacinone, 2009

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, blekgula kristaller.
Rodenticid, 1:a generationens antikoagulant, 1,3-indanion.

Bakgrund/användning

Klorofacinon är en rodenticid, en första-generationens antikoagulant av inandion-typ. Ämnet förhindrar blodet att levra sig och orsakar inre blödningar varvid döden inträffar 1-2 veckor efter intag av flera doser av ämnet.

Ämnet godkändes först år 1970 i men förbjöds i Sverige från år 1974. Ett förnyat godkännande för 6 nya produkter innehållande klorofacinon mot råttor och möss har nu utfärdats av Kemikalieinspektionen från år 2014.

Regler/förbud

EU kommissionen har godkänt klorofacinon som rodenticid (EG 2009/EG). Särskilda riskbegränsande åtgärder krävs för att begränsa risken för primär och sekundär exponering på människor, icke-måldjur och miljön. Med anledning av ämnets identifierade risker är klorofacinon godkänt under endast fem år med avsikt på en ny jämförande riskbedömning innan dess upptagande förnyas.

EU:s biocidförordning — **PT** = Produkttyp definierad i förordningen

Godkänd	**PT**	
år 2011	14	Rodenticider

Klorofacinon är föreslaget (EC AR-Chlorophacinone, 2009) att klassificeras i EU med riskfraserna:

R 26/27/28	Mycket giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring
R 48/23/24/25	Giftigt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning, hudkontakt och förtäring
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön
R 61	Kan ge fosterskador

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av klorofacinon i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Klorofacinon kunde inte påvisas i något av 60 prover, i varken biota, mark, sediment, slam eller vatten (tabell 7:39 a).

I **biota** sågs ingen halt av klorofacinon varken i 10 berguvsprov (9 muskel/1 lever, med ursprung runtom Sverige), 5 abborr-prov (3 från urban miljö i Stockholm, 1 från bakgrundssjö i Västergötland, 1 från bakgrund i Östersjön) eller i 1 sill-prov (västkusten).

I **mark** identifierades ingen klorofacinon vid 8 punktkällor (parkmiljö) i Stockholm (5) och Göteborg (2) samt vid en bakgrundssjö (1).

I **sediment** detekterades ämnet inte alls, varken i urbana prover (3) eller i bakgrundssjöar (2).

I **avloppsslam** från avloppsreningsverk identifierades klorofacinon inte alls i slamprover tagna vid avloppsreningsverk (7) samt i dagvattensslam från Göteborg (3).

I **vatten** kunde ingen klorofacinon påvisas i 21 prov.

Precisering av vattenproverna

Från diffust påverkad miljö kom 5 *inkommande* vattenprov och 5 *utgående ARV*-vattenprov. Från *dagvatten* från urban miljö i Stockholm och Göteborg kom 5 prov. *Ytvatten* provtogs i 3 bakgrundssjöar samt i 3 prover från urban miljö i Stockholm.

Tabell 7:39 e Detektion av Klorofacinon i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (Utfall: 2008-2009)

Matris	Latin	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla		**60**	**0**	0		
Biota		16	0	0		
Berguv	*Bubo bubo*	*10*	*0*	*0*		
Abborre/Sill	*Perca fluviatalis/ Clupea harengus*	*5/1*	*0*	*0*		
Mark		8	0	0		
Sediment		5	0	0		
Slam		10	0	0		
Vatten		21	0	0		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för klorofacinon på akvatiska organismer är relativt hög för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 0,45- 1,7 mg/l (tabell 7:39 b). Endast ett kroniskt värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå, för alger på 0,72 mg/l.
Med lägsta akuta värde på 0,45 mg/l observerat i kräftdjur (*Daphnia magna*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 1000 för sötvatten och 10 000 för marina miljöer föreslås för klorofacinon ett gränsvärde (GV), PNEC, på 0,5 µg/l för sötvatten respektive 0,05 µg/l marint.

Tabell 7:39 a Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Klorofacinon**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	1,7	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,64	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	0,45	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	0,72	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,5	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,05	µg/l

Data från: EC AR-Chlorophacinone, 2009.

Hälsorisker

Biocidprodukter med klorofacinon som används som rodenticid förväntas inte medföra någon risk för människor, med undantag för förgiftningsolyckor med barn. För icke-måldjur har en risk identifierats men för närvarande anses dock klorofacinon vara nödvändigt av folkhälso- och hygienskäl (EG 2009/99).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b t -

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas klorofacinon existera i den partikulära fasen av atmosfären varifrån ämnet kan utfalla som deposition.
Volatilisering till luft av klorofacinon från jord eller ytvatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet.

Vid utsläpp till jord förväntas klorofacinon ha en mycket låg rörlighet baserat på dess höga hydrofobicitet (log K_{OW} = 5,5) och höga K_{OC} (125 000 ml/g) samt måttliga vattenlöslighet. Aerob degradering av klorofacinon i jord har en halveringstid på 47 dagar vid 25 °C och 128 dagar vid 10 °C (EC AR-Chlorophacinone, 2009).

I vatten är klorofacinon stabilt mot hydrolys men bryts snabbt ned av direkt solljus med en halveringstid på 37 min. I vattenfas beräknas ämnet främst adsor-

bera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värde (HSDB-Chlorophacinone, 2012). Dock förväntas ämnet ej migrera till vattenfasen.

Klorofacinon uppfyller med en halveringstid i jord på 47 dagar inte EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Inga uppgifter finns för nedbrytning i vattenfasen. Dock har ämnet setts inte vara lätt biodegraderbart och att vara stabilt mot hydrolys varför det uppfyller EU:s screeningkriterium för persistens och kan betraktas som potentiellt persistent.

Klorofacinon har ett relativt högt beräknat BCF på 490 l/kg; (HSDB-Chlorophacinone, 2012) men kan inte betraktas som klart bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012).

Det finns endast få ekotoxikologiska effektvärden att tillgå för klorofacinon. Akuta LC50 för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) är 0,45 mg/l och EC50 för kräftdjur (*Daphnia magna*) är 0,64 mg/l. Dessa värden är relativt låga, påvisande en hög akut risk. Endast ett kroniskt NOEC-värde (för ingen påvisad kronisk effekt) är påvisat, för mikroalgen *Pseudokirchneriella subcapitata,* på 0,72 mg/l vilket är över EU:s tröskelvärde för toxicitet varför ämnet ej kan klassificeras som toxiskt (med EU:s tröskelvärde för toxicitet (**T**) på 0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012).

Baserat på hög akut toxicitet, med LC50 för fisk på 0,45 mg/l (LC/EC50 <1 mg/l) samt att ämnet inte antas vara lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering samt att log K_{OW} >3,0 riskklassas klorofacinon som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön. Dock förväntas ämnet ej att spridas till akvatisk miljö p.g.a. dess orörlighet i mark där ämnet appliceras.

Referenser

EC AR-Chlorophacinone, 2009. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report Chlorophacinone, Product-type 14 (Rodenticides), 20 February 2009**,** Annex I - Spain. URL: (sidan besökt 2014-05 03) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_3691-35-8_PT14_en.pdf

EG 2009/99. KOMMISSIONENS DIREKTIV 2009/99/EG av den 4 augusti 2009 om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 98/8/EG för att ta upp klorofacinon som ett verksamt ämne i bilaga I till direktivet. URL: (sidan besökt 2014-06-01) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0099&from=EN

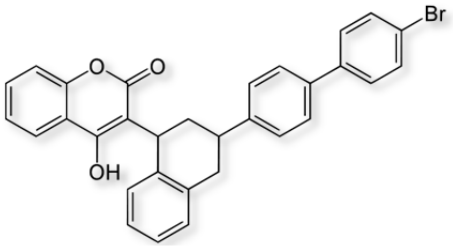
HSDB-Chlorophacinone, 2012. Hazardous Substances Data Bank, Chlorophacinone, uppdaterad 2012-02-23. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~Dr1Zbi:1

7.40 Brodifakum

Fysikaliska egenskaper

$C_{31}H_{23}BrO_3$

CAS#:	56073-10-0
MW:	523,4
Eng:	Brodifacoum
IUPAC:	3-[(1*RS*,3*RS*;1*RS*,3*SR*)-3-(4'-Bromobiphenyl-4-yl)-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl]-4-hydroxycoumarin (coumarin = 1-benzopyran-2-one)
Smältpunkt:	201-205 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller vid 232 °C
Vattenlöslighet:	0,24 mg/l (20 °C)
Ångtryck:	<1,33 x 10^{-10} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	8,5
K_{OC}:	7 500 000
Henrys lags K_H:	5,5 x 10^{-8} Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	(°C)



Data från: HSDB-Brodifacoum, 2012; EC AR-Brodifacoum, 2009

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, vitt pulver.
Rodenticid, 2:a generationens antikoagulant, hydroxikumarin.

Bakgrund/användning

Brodifakum är en rodenticid, en andra-generationens antikoagulant av hydroxikumarin-typ. Ämnet förhindrar blodet att levra sig och orsakar inre blödningar varvid döden inträffar 1-2 veckor efter intag av en enkel dos av ämnet.

Ämnet har varit registrerat från år 1991 i Sverige. År 2004 fanns 2 produkter med <100 kg verksamma ämnen innehållande brodifakum registrerat i Kemikalieinspektionens bekämpningsmedelsregister och år 2014 finns 4 produkter registrerade, mot råttor och möss.

Regler/förbud

EU kommissionen har godkänt brodifakum som rodenticid (EU 2010/10). Särskilda riskbegränsande åtgärder krävs för att begränsa risken för primär och sekundär exponering på människor, icke-måldjur och miljön. Med anledning av ämnets identifierade risker och dess egenskaper, som kan göra det långlivat, bioackumulerande och giftigt, eller mycket långlivat och mycket bioackumulerande, är brodifakum godkänt under endast fem år med avsikt på en ny jämförande riskbedömning innan dess upptagande förnyas.

EU:s biocidförordning	**PT** = Produkttyp definierad i förordningen
Godkänd	**PT**
år 2011	**14** Rodenticider

Brodifakum är föreslaget (EC AR-Brodifacoum, 2009) att klassificeras i EU med riskfraserna:

R 26/27/28	Mycket giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring
R 43	Kan ge allergi vid hudkontakt
R 48/23/24/25	Giftigt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning, hudkontakt och förtäring
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön
R 61	Kan ge fosterskador

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av brodifakum i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Brodifakum återfanns i 4 av 167 prover (2 %), inte i mark, sediment, slam eller vatten utan enbart i biota, framförallt i kattuggla och till mindre del även i berguv (tabell 7:40 a).

I **biota** identifierades brodifakum i 4 av 46 prover (9 %, 2,8-4,2 ng/g vv) från muskel och lever (tabell 7:40 a).
I rödräv påvisades ingen brodifakum, i 10 prover från Uppland (8), Hälsingland (1) samt Gotland (1).
Prov från ugglor och falkar hade ett spritt geografiskt ursprung runt Sverige. Brodifakum detekterades i berguv (2 av 18 prover, 11 %, 3,9-4,2 ng/g vv) och i kattuggla (2 av 3 prov, 67 %, 2,8-3,1 ng/g vv), men inte i hornuggla (2 prov) eller i tornfalk. Ingen halt av brodifakum påvisades heller i 5 abborr-prov (3 från urban miljö i Stockholm, 1 från bakgrundssjö i Västergötland, 1 från bakgrund i Östersjön) eller i 1 sill-prov från västkusten.
I **mark** identifierades ingen brodifakum i 8 punktkällor (parkmiljö) i Stockholm (5) och Göteborg (2) samt vid en bakgrundssjö (1).
I **sediment** detekterades brodifakum inte alls, varken i urbana prover (3) eller i bakgrundssjöar (2).
I **avloppsslam** från avloppsreningsverk identifierades ämnet inte alls i slamprover tagna vid avloppsreningsverk (7) samt i dagvattensslam från Göteborg (3).
I **vatten** kunde ingen brodifakum påvisas i 98 prov.
Precisering av vattenproverna
Från diffust påverkad miljö kom 5 *inkommande* vattenprov och 5 *utgående ARV*-vattenprov. Från *dagvatten* från urban miljö i Stockholm och Göteborg kom 5 prov. *Ytvatten* provtogs i 3 bakgrundssjöar samt i 80 prover från urban miljö runtom i Sverige både limniska och kustnära.

Tabell 7:40 f **Detektion av Brodifakum** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2008-2013**)

Matris	Latin	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla		**167**	**4**	**2 %**		
Biota:		46	4	9 %	2,8-4,2	ng/g vv
Rödräv	*Vulpes vulpes*	*10*	*0*	*0 %*		
Berguv	*Bubo bubo*	*18*	*2*	*11 %*	*3,9-4,2*	*ng/g vv*
Hornuggla	*Asio otus*	*2*	*0*	*0 %*		
Kattuggla	*Strix aluco*	*3*	*2*	*67 %*	*2,8-3,1*	*ng/g vv*
Tornfalk	*Falco tinnunculus*	*7*	*0*	*0 %*		
Abborre/Sill	*Perca fluviatalis/ Clupea harengus*	*5/1*	*0/0*	*0 %*		
Mark		8	0			
Sediment		5	0			
Slam		10	0			
Vatten		98	0			

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för brodifakum på akvatiska organismer är hög för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 40-250 µg/l (tabell 7:40 b).
Inget kroniskt värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå för brodifakum.
Med lägsta akuta värde på 40 µg/l observerat i fisk (*Oncorhynchus mykiss*) och alger (*Selenastrum capricornutum*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 1000 för sötvatten och 10 000 för marina miljöer föreslås för brodifakum ett gränsvärde (GV), PNEC, på 40 ng/l för sötvatten respektive 4 ng/l marint.

Tabell 7:40 a Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Brodifakum**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	40	µg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	250	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	40	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			40	ng/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			4	ng/l

Data från: EC AR-Brodifacoum, 2009.

Hälsorisker

Biocidprodukter med brodifakum som används som rodenticid förväntas inte medföra någon risk för människor, med undantag för förgiftningsolyckor med barn. En risk för icke-måldjur och miljön har identifierats. Målgruppen gnagare är dock skadedjur och betraktas som en fara för folkhälsan och det är inte fastställt att det

finns lämpliga alternativ till brodifakum som är lika effektiva och mindre skadliga för miljön (EU 2010/10).

Ackumulerbarhet och nedbrytning **- P B T -**

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas brodifakum existera i den partikulära fasen av atmosfären varifrån ämnet kan utfalla som deposition (HSDB-Brodifacoum, 2012).
Volatilisering till luft av brodifakum från jord eller ytvatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet.

Vid utsläpp till jord förväntas brodifakum vara orörligt baserat på dess mycket höga både hydrofobicitet (log K_{OW} = 8,5) och K_{OC} **(**7 500 000 ml/g) samt måttliga vattenlöslighet.
Aerob degradering av brodifakum i jord har en halveringstid på 157 dagar (HSDB-Brodifacoum, 2012).

Brodifakum är stabilt mot hydrolys. I vattenfas beräknas ämnet främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värde (HSDB-Brodifacoum, 2012). En relativt snabb fotolys i ytvatten av brodifakum har påvisats med en halveringstid på mindre än en dag (EC AR-Brodifacoum, 2009). Brodifakum uppfyller EU:s kriterienorm för persistens i jord (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Inga uppgifter finns på ämnets nedbrytning i vatten och sediment men med hänsyn till brodifakums långsamma nedbrytning i jord kan ämnet anses vara potentiellt persistent. Brodifakums orörlighet i mark innebär också att ämnet ej förväntas nå vatten och sediment.

Brodifakum har ej uppmätts för BCF i fisk men beräknat BCF är 570 l/kg (HSDB-Brodifacoum, 2012) varför ämnet inte kan betraktas som klart bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012). Dock är screeningkriteriet (log K_{OW} >4,5) klart uppfyllt för ämnet med ett mycket högt log K_{OW} = 8,5 och brodifakum kan därför betraktas som potentiellt bioackumulerande.

Effektvärden för akut akvatisk toxicitet för brodifakum är låga, påvisande en hög akut risk. Inga kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är påvisad för ämnet varför EU:s tröskelvärde för toxicitet (NOEC <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) ej direkt kan tillämpas. Dock uppfyller brodifakum EU:s screeningkriterium för de akuta effektvärdena där fisk (*Oncorhynchus mykiss*, LC50 = 0,04 mg/l) samt alger (Selenastrum capricornutum, EC50 = 0,04 mg/l) båda understiger screeningkriteriet (LC50/EC50 <0,1 mg/l; ECHA/REACH, 2012), varför ämnet kan betraktas som potentiellt toxiskt (**T**).

Baserat på hög akut toxicitet, med LC50/EC50 för fisk och alger på 0,04 mg/l (LC/EC50 <1 mg/l) samt att ämnet inte antas vara lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering samt att log K_{OW} >3,0 riskklassas brodifakum som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.
Dock förväntas ämnet ej att spridas till akvatisk miljö p.g.a. dess orörlighet i mark där ämnet appliceras.

Referenser

EC AR-Brodifacoum, 2009. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report Brodifacoum, Product-type 14 (Rodenticides), 7 September 2009, Annex I - Italy. URL: (sidan besökt 2014-05 03) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_56073-10-0_PT14_en.pdf

EU 2010/10. KOMMISSIONENS DIREKTIV 2010/10/EU av den 9 februari 2010 om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 98/8/EG för att ta upp brodifakum som ett verksamt ämne i bilaga I till direktivet. URL: (sidan besökt 2014-06-01) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32010L0010&from=EN

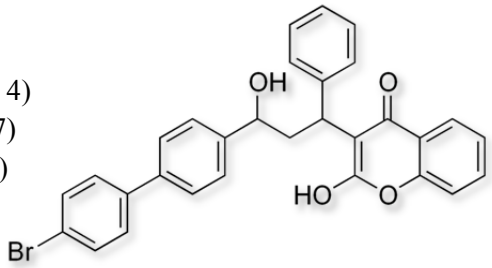
HSDB-Brodifacoum, 2012. Hazardous Substances Data Bank, Brodifacoum, uppdaterad 2012-02-23. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~V42pKE:1

7.41 Bromadiolon

Fysikaliska egenskaper

$C_{30}H_{23}BrO_4$

CAS#:	28772-56-7
MW:	527,4
Eng:	Bromadiolone
IUPAC:	3-[(1*RS*,3*RS*;1*RS*,3*SR*)-3-(4'-Bromobiphenyl-4-yl)-3-hydroxy-1-phenylpropyl]-4-hydroxy**coumarin** (**coumarin** = 1-benzopyran-2-one)
Smältpunkt:	200-210 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	0,099 mg/l (20 °C, pH 4) 18.4 mg/l (20 °C, pH 7) 1,23 g/l (20 °C, pH 10)
Ångtryck:	2.13×10^{-8} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	4,1(20 °C, pH 7)
K_{OC}:	210 000
Henrys lags K_H:	5,6 x 10^{-5} Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa1/ pKa2:	4,5/9,1



Data från: HSDB-Bromadiolone, 2003; EC AR-Bromadiolone, 2008

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, vitt-gulvitt pulver.
Rodenticid, 2:a generationens antikoagulant, hydroxikumarin.

Bakgrund/användning

Bromadiolon är en rodenticid, en andra-generationens antikoagulant av hydroxikumarin-typ. Ämnet förhindrar blodet att levra sig och orsakar inre blödningar varvid döden inträffar 1-2 veckor efter intag av en enkel dos av ämnet.

Ämnet har varit registrerat från år 1984 i Sverige. År 2004 fanns 7 produkter med <100 kg verksamma ämnen innehållande bromadiolon registrerat i Kemikalieinspektionens bekämpningsmedelsregister och år 2014 finns 12 produkter registrerade, mot råttor och möss.

Regler/förbud

EU kommissionen har godkänt bromadiolon som rodenticid (EG 2009/92). Särskilda riskbegränsande åtgärder krävs för att begränsa risken för primär och sekundär exponering på människor, icke-måldjur och miljön. Med anledning av ämnets identifierade risker och dess egenskaper, som kan göra det långlivat, bioackumulerande och giftigt, eller mycket långlivat och mycket bioackumulerande, är bromadiolon godkänt under endast fem år med avsikt på en ny jämförande riskbedömning innan dess upptagande förnyas.

EU:s biocidförordning	**PT** = Produkttyp definierad i förordningen
Godkänd	**PT**
år 2011	**14** Rodenticider

Bromadiolon är föreslaget (EC AR-Bromadiolone, 2008) att klassificeras i EU med riskfraserna:

R 26/27/28	Mycket giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring
R 48/23/24/25	Giftigt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning, hudkontakt och förtäring
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön
R 61	Kan ge fosterskador

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av bromadiolon i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Bromadiolon återfanns i 22 av 167 prover (13 %), inte i mark, sediment, slam eller vatten utan enbart i biota, framförallt i rödräv men även till stor del i rovfåglar (tabell 7:41 a).

I **biota** identifierades bromadiolon i 22 av 46 prover (48 %, 0,9-1 100 ng/g vv) från muskel och lever.
I rödräv påvisades ämnet i 9 av 10 prover (90 %, 0,9-1 100 ng/g vv) från Uppland (8), Hälsingland (1) samt Gotland (1).
Prov från ugglor och falkar hade ett spritt geografiskt ursprung runt Sverige. Bromadiolon detekterades i berguv (8 av 18 prover, 44 %, 3,2-22 ng/g vv), i hornuggla (1 av 2 prov, 50 %, 24 ng/g vv), i kattuggla (1 av 3 prov, 33 %, 9,2 ng/g vv) och i tornfalk (3 av 7 prov, 43 %, 1,1-870 ng/g vv).
Ingen halt av bromadiolon påvisades i 5 abborr-prov (3 från urban miljö i Stockholm, 1 från bakgrundssjö i Västergötland, 1 från bakgrund i Östersjön). Inte heller i 1 sill-prov från västkustsbakgrund kunde ämnet påvisas.
I **mark** identifierades ingen bromadiolon i 8 punktkällor (parkmiljö) i Stockholm (5) och Göteborg (2) samt vid en bakgrundssjö (1).
I **sediment** detekterades bromadiolon inte alls, varken i urbana prover (3) eller i bakgrundssjöar (2).
I **avloppsslam** från avloppsreningsverk identifierades ämnet inte alls i slamprover tagna vid avloppsreningsverk (7) samt i dagvattensslam från Göteborg (3).
I **vatten** kunde ingen bromadiolon påvisas i 98 prov.
Precisering av vattenproverna
Från diffust påverkad miljö kom 5 *inkommande* vattenprov och 5 *utgående ARV*-vattenprov. Från *dagvatten* från urban miljö i Stockholm och Göteborg kom 5 prov. *Ytvatten* provtogs i 3 bakgrundssjöar samt i 80 prover från urban miljö runtom i Sverige både limniska och kustnära.

Tabell 7:41 g Detektion av Bromadiolon i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (Utfall: 2008-2013)

Matris	Latin	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla		**167**	**22**	**13 %**		
Biota:		46	22	48 %	0,9-1 100	ng/g vv
Rödräv	*Vulpes vulpes*	*10*	*9*	*90 %*	*0,9-1 100*	*ng/g vv*
Berguv	*Bubo bubo*	*18*	*8*	*44 %*	*3,2-22*	*ng/g vv*
Hornuggla	*Asio otus*	*2*	*1*	*50 %*	*24*	*ng/g vv*
Kattuggla	*Strix aluco*	*3*	*1*	*33 %*	*9,2*	*ng/g vv*
Tornfalk	*Falco tinnunculus*	*7*	*3*	*43 %*	*1,1-870*	*ng/g vv*
Abborre/Sill	*Perca fluviatalis/ Clupea harengus*	*5/1*	*0/0*	*0 %*		*ng/g vv*
Mark		8	0			
Sediment		5	0			
Slam		10	0			
Vatten		98	0			

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för bromadiolon på akvatiska organismer är relativt hög för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 0,17- 8 mg/l (tabell 7:41 b).
Inget kroniskt värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå för bromadiolon.
Med lägsta akuta värde på 0,17 mg/l observerat i alger (*Scenedesmus subspicatus*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 1000 för sötvatten och 10 000 för marina miljöer föreslås för bromadiolon ett gränsvärde (GV), PNEC, på 0,2 µg/l för sötvatten respektive 0,02 µg/l marint.

Tabell 7:41 a Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Bromadiolon**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	0.17	mg/l
LC50-48h-mortalitet	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	2,0	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	8	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,2	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,02	µg/l

Data från: EC AR-Bromadiolone, 2008.

Hälsorisker

Biocidprodukter med bromadiolon som används som rodenticid förväntas inte medföra någon risk för människor, med undantag för förgiftningsolyckor med barn. En risk för icke-måldjur och miljön har identifierats. Målgruppen gnagare är dock skadedjur och betraktas som en fara för folkhälsan och det är inte fastställt att det

finns lämpliga alternativ till bromadiolon som är lika effektiva och mindre skadliga för miljön (EG 2009/92).

Ackumulerbarhet och nedbrytning **- P B T -**

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas bromadiolon existera i den partikulära fasen av atmosfären varifrån ämnet kan utfalla som deposition (HSDB-Bromadiolone, 2003).
Volatilisering till luft av bromadiolon från jord eller ytvatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet.

Vid utsläpp till jord förväntas bromadiolon vara orörligt baserat på dess höga både hydrofobicitet (log K_{OW} = 4,1) och K_{OC} **(**210 000 ml/g) samt måttliga vattenlöslighet.
Aerob degradering av bromadiolon i jord sker relativt snabbt med en halveringstid på 2-19 dagar vid rumstemperatur (20-25 °C) och 4-53 dagar vid 12°C (EC AR-Bromadiolone, 2008). Dock har relevanta metaboliter som i stort liknar bromadiolon halveringstider >120 dagar, t.ex. bromadiolon-keton (EC AR-Bromadiolone, 2008).

Bromadiolon är stabilt mot hydrolys. I vattenfas beräknas ämnet främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värde (HSDB-Bromadiolone, 2003). En relativt snabb fotolys i ytvatten av bromadiolon har påvisats med en halveringstid på ca 13 min (EC AR-Bromadiolone, 2008). Ämnet är inte lätt biodegraderbart i vatten.

Bromadiolon uppfyller inte uppenbart EU:s kriterienorm för persistens i jord med en halveringstid på 2-19 dagar (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Då ämnet p.g.a. sin orörlighet i mark ej förväntas nå vatten och sediment finns inga uppgifter på nedbrytning i dessa matriser. Ämnet uppfyller dock EU:s screeningkriterium för persistens då bromadiolon inte är lätt biodegraderbart i vatten. I kombination med att ämnet i jord uppvisar metaboliter med bromadiolon-liknande struktur som är långlivade, >120 dagars halveringstid, kan bromadiolon betraktas som potentiellt persistent (**P**).

Bromadiolon har uppmätts med ett BCF i fisk (*Lepomis macrochirus*) på 460 (EC AR-Bromadiolone, 2008) varför ännet ej kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012). Screeningkriteriet (log K_{OW} >4,5) uppfylls inte heller riktigt med ett log K_{OW} på 4,1. Dock bör den relevanta metaboliten bromadiolon-keton beaktas även här vilken har en log K_{OW} på 6,8 och klart uppfyller kriteriet. Bromadiolon kan därför sammantaget betraktas som potentiellt bioackumulerande.

Effektvärden för akut akvatisk toxicitet för bromadiolon är relativt låga, påvisande en hög akut risk. Inga kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är påvisad för ämnet varför EU:s tröskelvärde för toxicitet (NOEC <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) ej direkt kan tillämpas. Dock uppfyller bromadiolon närapå EU:s screeningkriterium för de akuta effektvärdena där alger (Scenedesmus subspicatus) uppvisar ett EC50 på 0.17 mg/l. Den relevanta

metaboliten bromadiolon-keton har dock en mycket hög lipofilicitet och låg löslighet i vatten och uppvisar därför ett högst troligt lägre värde för EC50. Sammantaget bör därför bromadiolon betraktas som potentiellt toxiskt (**T**).

Baserat på relativt hög akut toxicitet, med EC50 för alger på 0,17 mg/l (LC/EC50 <1 mg/l) samt att ämnet inte antas vara lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering samt att log K_{OW} >3,0 riskklassas bromadiolon som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.
Dock förväntas ämnet ej att spridas till akvatisk miljö p.g.a. dess orörlighet i mark där ämnet appliceras.

Referenser

EC AR-Bromadiolone, 2008. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report Bromadiolone, Product-type 14 (Rodenticides), 30 May 2008, Annex I - Sweden. URL: (sidan besökt 2014-05-03) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_28772-56-7_PT14_en.pdf

EG 2009/92. KOMMISSIONENS DIREKTIV 2009/92/EG av den 31 juli 2009 om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 98/8/EG för att ta upp bromadiolon som ett verksamt ämne i bilaga I till direktivet. URL: (sidan besökt 2014-06-01) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0092&from=EN

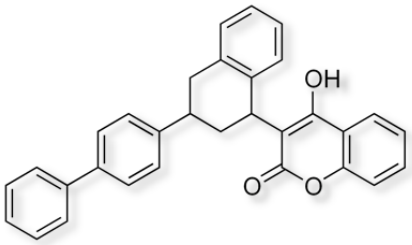
HSDB-Bromadiolone, 2003. Hazardous Substances Data Bank, Bromadiolone, uppdaterad 2003-10-15. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~cAHiLl:1

7.42 Difenakum

Fysikaliska egenskaper

$C_{31}H_{24}O_3$

CAS#:	56073-07-5
MW:	444,5
Eng:	Difenacoum
IUPAC:	3-[(1*RS*,3*RS*;1*RS*,3*SR*)-3-Biphenyl-4-yl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl]-4-hydroxycoumarin (coumarin = 1-benzopyran-2-one)
Smältpunkt:	228-232 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller innan
Vattenlöslighet:	1,7 mg/l (20 °C, pH 7) 61 mg/l (20 °C, pH 9)
Ångtryck:	6,7 x 10^{-9} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	7,6
K_{OC}:	1.8 x 10^{6}
Henrys lags K_H:	1,75 x 10^{-6} Pa m^3 mol^{-1} (25 °C)
pKa:	4,84 (°C)



Data från: HSDB-Difenacoum, 2003; EC AR-Difenacoum, 2009

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, vitt-gulvitt pulver.
Rodenticid, 2:a generationens antikoagulant, hydroxikumarin.

Bakgrund/användning

Difenakum är en rodenticid, en andra-generationens antikoagulant av hydroxikumarin-typ. Ämnet förhindrar blodet att levra sig och orsakar inre blödningar varvid döden inträffar 1-2 veckor efter intag av en enkel dos av ämnet.

Ämnet har varit registrerat från år 1981 i Sverige. År 2004 fanns 7 produkter med <100 kg verksamma ämnen innehållande difenakum registrerat i Kemikalieinspektionens bekämpningsmedelsregister och år 2014 finns 14 produkter registrerade, mot råttor och möss

Regler/förbud

EU kommissionen har godkänt difenakum som rodenticid (EG 2008/81). Särskilda riskbegränsande åtgärder krävs för att begränsa risken för primär och sekundär exponering på människor, icke-måldjur och miljön. Med anledning av ämnets identifierade risker och dess egenskaper, som kan göra det långlivat, bioackumulerande och giftigt, eller mycket långlivat och mycket bioackumulerande, är difenakum godkänt under endast fem år med avsikt på en ny jämförande riskbedömning innan dess upptagande förnyas.

EU:s biocidförordning	**PT** = Produkttyp definierad i förordningen
Godkänd	**PT**
år 2011	**14** Rodenticider

Difenakum är föreslaget (EC AR-Difenacoum, 2009) att klassificeras i EU med riskfraserna:

R 26/27/28	Mycket giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring
R 48/23/24/25	Giftigt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning, hudkontakt och förtäring
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön
R 61	Kan ge fosterskador

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av difenakum i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Difenakum återfanns i 10 av 167 prover (6 %), inte i mark, sediment, slam eller vatten utan enbart i biota; i rödräv, berguv och tornfalk (tabell 7:42 a).

I **biota** identifierades difenakum i 10 av 46 prover (22 %, 0,9-15 ng/g vv) från muskel och lever.

I rödräv påvisades ämnet i 3 av 10 prover (30 %, 1,7-4,8 ng/g vv) från Uppland (8), Hälsingland (1) samt Gotland (1).

Prov från ugglor och falkar hade ett spritt geografiskt ursprung runt Sverige. Difenakum detekterades i berguv (6 av 18 prover, 33 %, 0,9-15 ng/g vv) men ej i hornuggla (2 prov) eller i kattuggla (3 prov). I tornfalk påvisades ämnet i 1 av 7 prov (14 %, 0,91 ng/g vv).

Ingen halt av difenakum påvisades i 5 abborr-prov (3 från urban miljö i Stockholm, 1 från bakgrundssjö i Västergötland, 1 från bakgrund i Östersjön). Inte heller i 1 sill-prov från västkustsbakgrund kunde ämnet påvisas.

I **mark** identifierades ingen difenakum i 8 punktkällor (parkmiljö) i Stockholm (5) och Göteborg (2) samt vid en bakgrundssjö (1).

I **sediment** detekterades difenakum inte alls, varken i urbana prover (3) eller i bakgrundssjöar (2).

I **avloppsslam** från avloppsreningsverk identifierades ämnet inte alls i slamprover tagna vid avloppsreningsverk (7) samt i dagvattensslam från Göteborg (3).

I **vatten** kunde ingen difenakum påvisas i 98 prov.

Precisering av vattenproverna

Från diffust påverkad miljö kom 5 *inkommande* vattenprov och 5 *utgående ARV*-vattenprov. Från *dagvatten* från urban miljö i Stockholm och Göteborg kom 5 prov. *Ytvatten* provtogs i 3 bakgrundssjöar samt i 80 prover från urban miljö runtom i Sverige både limniska och kustnära.

Tabell 7:42 h Detektion av Difenakum i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (Utfall: 2008-2013)

Matris	Latin	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla		**167**	**10**	**6 %**		
Biota:		46	10	22 %	0,9-15	ng/g vv
Rödräv	*Vulpes vulpes*	*10*	*3*	*30 %*	*1,7-4,8*	*ng/g vv*
Berguv	*Bubo bubo*	*18*	*6*	*33 %*	*0,9-15*	*ng/g vv*
Hornuggla	*Asio otus*	*2*	*0*	*0 %*		
Kattuggla	*Strix aluco*	*3*	*0*	*0 %*		
Tornfalk	*Falco tinnunculus*	*7*	*1*	*14 %*	*0,91*	*ng/g vv*
Ab-borre/Sill	*Perca fluviatalis/ Clupea harengus*	*5/1*	*0/0*	*0 %*		
Mark		8	0	0 %		
Sediment		5	0	0 %		
Slam		10	0	0 %		
Vatten		98	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för difenakum på akvatiska organismer är relativt hög för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 0,064- 0,8 mg/l (tabell 7:42 b). Endast ett kroniskt värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå, för alger på 0,25 mg/l.

Med lägsta akuta värde på 0,064 mg/l observerat i fisk (*Oncorhynchus*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 1000 för sötvatten och 10 000 för marina miljöer föreslås för difenakum ett gränsvärde (GV), PNEC, på 60 ng/l för sötvatten respektive 6 ng/l marint.

Tabell 7:42 a Urval av toxikologiska effektnivåer för Difenakum

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	0,80	mg/l
LC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,52	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	0,064	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	0,25	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			60	ng/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			6	ng/l

Data från: EC AR-Difenacoum, 2009.

Hälsorisker

Biocidprodukter med difenakum som används som rodenticid förväntas inte medföra någon risk för människor, med undantag för förgiftningsolyckor med barn.

En risk för icke-måldjur och miljön har identifierats. Målgruppen gnagare är dock skadedjur och betraktas som en fara för folkhälsan och det är inte fastställt att det finns lämpliga alternativ till difenakum som är lika effektiva och mindre skadliga för miljön (EG 2008/81).

Ackumulerbarhet och nedbrytning **- P B T -**

Vid eventuell direkt spridning till luft bryts difenakum ned snabbt genom fotolys med en halveringstid på ca 2 h och ämnet förväntas inte spridas långväga genom lufttransport (EC AR-Difenacoum, 2009).
Volatilisering till luft av difenakum från jord eller ytvatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet.

Vid utsläpp till jord förväntas difenakum vara orörligt baserat på dess mycket höga både hydrofobicitet (log K_{OW} = 7,6) och K_{OC} **(**1 800 000 ml/g) samt måttliga vattenlöslighet.
Aerob degradering av difenakum i jord är långsam med en halveringstid på 439 dagar (EC AR-Difenacoum, 2009).

Difenakum är stabilt mot hydrolys. I vattenfas beräknas ämnet främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värde. En relativt snabb fotolys i ytvatten av difenakum har påvisats med en halveringstid på ca 8 h men ämnet är inte lätt biodegraderbart i vatten (EC AR-Difenacoum, 2009).
Difenakum uppfyller EU:s kriterienorm för persistens i jord (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Inga uppgifter finns på ämnets nedbrytning i vatten och sediment men med hänsyn till difenakums långsamma nedbrytning i jord samt att ämnet inte är lätt biodegraderbart i vatten bör ämnet bör betraktas som potentiellt persistent. Difenakums orörlighet i mark innebär också att ämnet ej förväntas nå vatten och sediment.

Difenakum har ej uppmätts för BCF i fisk men beräknat BCF är 9 010-477 729 l/kg (EC AR-Difenacoum, 2009) varför ämnet bör betraktas som klart bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012). Även screeningkriteriet (log K_{OW} >4,5) är klart uppfyllt för ämnet med ett mycket högt log K_{OW} = 7,6 och ämnet kan därför betraktas som potentiellt bioackumulerande.

Effektvärden för akut akvatisk toxicitet för difenakum är låga med lägst värde för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 0,064 mg/l, påvisande en hög akut risk. Endast ett kroniskt NOEC-värde (för ingen påvisad kronisk effekt) finns att tillgå, för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 0,25 mg/l vilket är över EU:s tröskelvärde för toxicitet (NOEC <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012). Dock uppfyller difenakum med det akuta LC50-värdet för fisk på 0,064 mg/l EU:s screeningkriterium för toxicitet (LC50/EC50 <0,1 mg/l; ECHA/REACH, 2012), varför ämnet kan betraktas som potentiellt toxiskt (**T**).

Baserat på hög akut toxicitet, med LC50/EC50 för fisk och alger på 0,04 mg/l (LC/EC50 <1 mg/l) och att ämnet inte antas vara lätt nedbrytbart med hänsyn till

biodegradering samt att log K_{OW}>3,0 kan difenakum föreslås en riskklassificering som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.
Dock förväntas ämnet ej att spridas till akvatisk miljö p.g.a. dess orörlighet i mark där ämnet appliceras.

Referenser

EC AR-Difenacoum, 2009. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report Difenacoum, Product-type 14 (Rodenticides), 17 September 2009, Annex I - Finland. URL: (sidan besökt 2014-05-03) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_56073-07-5_PT14_en.pdf

EG 2008/81. KOMMISSIONENS DIREKTIV 2008/81/EG av den 29 juli 2008 om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 98/8/EG för att ta upp difenakum som ett verksamt ämne i bilaga I till direktivet. URL: (sidan besökt 2014-06-01) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0081&from=EN

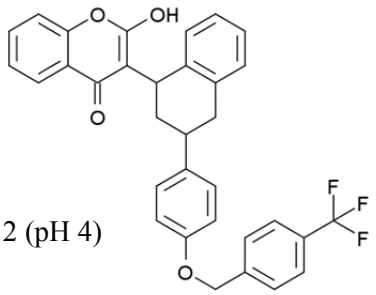
HSDB-Difenacoum, 2003. Hazardous Substances Data Bank, Difenacoum, uppdaterad 2003-10-15. URL: (sidan besökt 2014-05-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~bex2kn:1

7.43 Flokumafen

Fysikaliska egenskaper

$C_{33}H_{25}F_3O_4$

CAS#:	90035-08-8
MW:	542,5
Eng:	Flocoumafen
IUPAC:	4-Hydroxy-3-[(1RS,3RS;1RS,3RS)-1,2,3,4-tetrahydro-3-[4-(4-trifluoromethylbenzyloxy)phenyl]-1-naphthyl]coumarin (coumarin = 1-benzopyran-2-one)
Smältpunkt:	cis- 181-191 °C trans- 163-166 °C
Kokpunkt:	Sönderfaller vid ca 280 °C
Vattenlöslighet:	0,0024 mg/l (20 °C, pH 4) 0,114 mg/l (20 °C, pH 7) 14 mg/l (20 °C, pH 9)
Ångtryck:	1,3 x 10^{-10} Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	5,11 (pH 9), 6,12 (pH 7) >6,12 (pH 4)
K_{OC}:	4 100
Henrys lags K_H:	7,4 x 10^{-8} Pa m^3 mol^{-1} (°C)
pKa:	4.5



Data från: HSDB-Flocoumafen, 2003; EC AR-Flocoumafen, 2009

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, gråvitt.
Rodenticid, 2:a generationens antikoagulant, hydroxikumarin.

Bakgrund/användning

Flokumafen är en rodenticid, en andra-generationens antikoagulant av hydroxikumarin-typ. Ämnet förhindrar blodet att levra sig och orsakar inre blödningar varvid döden inträffar 1-2 veckor efter intag av en enkel dos av ämnet.

Ämnet har varit registrerat från år 1988 i Sverige. År 2004 fanns 1 produkt med flokumafen registrerat i Kemikalieinspektionens bekämpningsmedelsregister och år 2014 finns likaså 1 produkt registrerad, mot råttor och möss.

Regler/förbud

EU kommissionen har godkänt flokumafen som rodenticid (EG 2009/150). Särskilda riskbegränsande åtgärder krävs för att begränsa risken för primär och sekundär exponering på människor, icke-måldjur och miljön. Med anledning av ämnets identifierade risker och dess egenskaper, som kan göra det långlivat, bioackumulerande och giftigt, eller mycket långlivat och mycket bioackumulerande, är flokumafen godkänt under endast fem år med avsikt på en ny jämförande riskbedömning innan dess upptagande förnyas.

EU:s biocidförordning	**PT** = Produkttyp definierad i förordningen
Godkänd	**PT**
år 2011	**14** Rodenticider

Flokumafen är föreslaget (EC AR-Flocoumafen, 2009) att klassificeras i EU med riskfraserna:

R 26/27/28	Mycket giftigt vid inandning, hudkontakt och förtäring
R 48/23/24/25	Giftigt: risk för allvarliga hälsoskador vid långvarig exponering genom inandning, hudkontakt och förtäring
R 50/53	Mycket giftigt för vattenlevande organismer, kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön
R 61	Kan ge fosterskador

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening;

Halter av flokumafen i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Flokumafen kunde inte påvisas i något av 90 prover, i varken biota, mark, sediment, slam eller vatten (tabell 7:43a).

I **biota** identifierades flokumafen inte alls i 46 prover från muskel och lever (tabell 7:43 a).

I rödräv sågs inget av ämnet i 10 prover (70 %, 0,9-520 ng/g vv) från Uppland (8), Hälsingland (1) samt Gotland (1).

Prov från ugglor och falkar hade ett spritt geografiskt ursprung runt Sverige. Flokumafen kunde inte detekteras i berguv (18 prover), i hornuggla (2 prov), i kattuggla (3 prov), eller i tornfalk (7 prov).

Ingen halt av flokumafen sågs i 5 abborr-prov (3 från urban miljö i Stockholm, 1 från bakgrundssjö i Västergötland, 1 från bakgrund i Östersjön). Inte heller i 1 sill-prov från västkustsbakgrund kunde ämnet påvisas.

I **mark** identifierades ingen flokumafen i 8 punktkällor (parkmiljö) i Stockholm (5) och Göteborg (2) samt vid en bakgrundssjö (1).

I **sediment** detekterades flokumafen inte alls, varken i urbana prover (3) eller i bakgrundssjöar (2).

I **avloppsslam** från avloppsreningsverk identifierades ämnet inte alls i slamprover tagna vid avloppsreningsverk (7) samt i dagvattensslam från Göteborg (3).

I **vatten** kunde ingen flokumafen påvisas i 21 prov.

Precisering av vattenproverna

Från diffust påverkad miljö kom 5 *inkommande* vattenprov och 5 *utgående ARV*-vattenprov. Från *dagvatten* från urban miljö i Stockholm och Göteborg kom 5 prov. *Ytvatten* provtogs i 3 bakgrundssjöar samt i 3 prover från urban miljö i Stockholm.

Tabell 7:43 i **Detektion av Flokumafen** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2008-2012**)

Matris	Latin	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla		**90**	**0**	**0 %**		
Biota:		46	0	0 %		
Rödräv	*Vulpes vulpes*	*10*	*0*	*0 %*		
Berguv	*Bubo bubo*	*18*	*0*	*0 %*		
Hornuggla	*Asio otus*	*2*	*0*	*0 %*		
Kattuggla	*Strix aluco*	*3*	*0*	*0 %*		
Tornfalk	*Falco tinnunculus*	*7*	*0*	*0 %*		
Abborre/Sill	*Perca fluviatalis/ Clupea harengus*	*5/1*	*0/0*	*0 %*		
Mark		8	0	0 %		
Sediment		5	0	0 %		
Slam		10	0	0 %		
Vatten		21	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för flokumafen på akvatiska organismer är relativt hög för fisk och kräftdjur med LC/EC50 mellan 0,07- 0,18 mg/l (tabell 7:43 b) men måttligare för alger med EC50 på >18 mg/l.
Endast ett kroniskt värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå, för alger på 1,7 mg/l.
Med lägsta akuta värde på 0,07 mg/l observerat i fisk (*Oncorhynchus mykiss*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 1000 för sötvatten och 10 000 för marina miljöer föreslås för flokumafen ett gränsvärde (GV), PNEC, på 70 ng/l för sötvatten respektive 7 ng/l marint.

Tabell 7:43 a Urval av toxikologiska effektnivåer för **Flokumafen**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	>18	mg/l
EC50-48h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,18	mg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	0,07	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt	Mikroalg	*Pseudokirchneriella subcapitata*	1,7	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			70	ng/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			7	ng/l

Data från: EC AR-Flocoumafen, 2009.

Hälsorisker

Biocidprodukter med flokumafen som används som rodenticid förväntas inte medföra någon risk för människor, med undantag för förgiftningsolyckor med barn. En risk för icke-måldjur och miljön har identifierats. Målgruppen gnagare är dock skadedjur och betraktas som en fara för folkhälsan och det är inte fastställt att det finns lämpliga alternativ till flokumafen som är lika effektiva och mindre skadliga för miljön (EG 2009/150).

Ackumulerbarhet och nedbrytning **- P B T -**

Vid eventuell direkt spridning till luft förväntas flokumafen existera i den partikulära fasen av atmosfären varifrån ämnet kan utfalla som deposition (HSDB-Flocoumafen, 2003). Dock bryts flokumafen snabbt ned genom fotolys med en halveringstid på ca 2 h och ämnet förväntas inte spridas långväga genom lufttransport (EC AR-Flocoumafen, 2009).
Volatilisering till luft av flokumafen från jord eller ytvatten kan inte antas vara betydande med avseende på ämnets låga Henrys lags konstant, låga ångtryck samt måttliga vattenlöslighet.

Vid utsläpp till jord förväntas flokumafen ha en låg rörlighet baserat på dess höga både hydrofobicitet (log K_{OW} = 5,1 - >6,1) och K_{OC} (4 100 ml/g) samt låga vattenlöslighet.
Aerob degradering av flokumafen i jord är långsam med en halveringstid på 213 dagar (EC AR-Flocoumafen, 2009).

Flokumafen är stabilt mot hydrolys. I vattenfas beräknas ämnet främst adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, baserat på dess höga K_{OC}-värde. En relativt snabb fotolys i ytvatten av flokumafen har påvisats med en halveringstid på ca 2 dagar men ämnet är inte lätt biodegraderbart i vatten (EC AR-Flocoumafen, 2009).

Flokumafen uppfyller EU:s kriterienorm för persistens i jord (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012). Inga uppgifter finns på ämnets nedbrytning i vatten och sediment men med hänsyn till flokumafens långsamma nedbrytning i jord samt att ämnet inte är lätt biodegraderbart i vatten bör flokumafen betraktas som potentiellt persistent. Flokumafens låga rörlighet i mark innebär också att ämnet ej förväntas nå vatten och sediment.

Flokumafen har ej uppmätts för BCF i fisk men beräknat BCF är 36 134 l/kg (EC AR-Flocoumafem, 2009) varför ämnet kan betraktas som klart bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg, ECHA-REACH, 2012). Även screeningkriteriet (log K_{OW} >4,5) är klart uppfyllt för ämnet med ett log K_{OW} = 5,1 - >6,1 och ämnet kan därför betraktas som potentiellt bioackumulerande.

Effektvärden för akut akvatisk toxicitet för flokumafen är låga med lägst värde för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 0,07 mg/l, påvisande en hög akut risk. Endast ett kroniskt NOEC-värde (för ingen påvisad kronisk effekt) finns att tillgå, för algen Pseudokirchneriella subcapitata på 1,7 mg/l vilket är över EU:s tröskelvärde för toxicitet (NOEC <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012). Dock uppfyller flokumafen med det akuta LC50-värdet för fisk på 0,07 mg/l EU:s screeningkriterium för toxi-

citet (LC50/EC50 <0,1 mg/l; ECHA/REACH, 2012), varför ämnet kan betraktas som potentiellt toxiskt (**T**).

Baserat på hög akut toxicitet, med LC50 för fisk på 0,07 mg/l (LC/EC50 <1 mg/l) och att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering samt att log K_{OW} >3,0 kan flokumafen föreslås en riskklassificering som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Dock förväntas flokumafen ej att spridas till akvatisk miljö p.g.a. dess låga rörlighet i mark där ämnet appliceras.

Referenser

EC AR-Flocoumafen, 2009. Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. Assessment Report Flocoumafen, Product-type 14 (Rodenticides), 15 May 2009, Annex I – the Netherlands. URL: (sidan besökt 2014-05-03) http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/biocides/annex_I/assessment_reports/AnnexI_AR_90035-08-8_PT14_en.pdf

EG 2009/150. KOMMISSIONENS DIREKTIV 2009/150/EG av den 27 november 2009 om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 98/8/EG för att ta upp flokumafen som ett verksamt ämne i bilaga I till direktivet. URL: (sidan besökt 2014-06-01) http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0150&from=EN

HSDB-Flocoumafen, 2003. Hazardous Substances Data Bank, Flocoumafen, uppdaterad 2003-10-15. URL: (sidan besökt 2014-05-03) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~8RzMxA:1

Sammanfattning rodenticider

Rodenticider sprids till miljön vid bekämpning av gnagare och kan bioackumuleras. Exponeringen av råttor och möss för ämnena sker via utlagd föda som behandlats med rodenticider. Ämnenas effekt består i att de hämmar vitamin K-cykeln i levern vilket förhindrar blodets koagulation och orsakar död genom långsam inre förblödning.

Kumatetralyl, warfarin, difacinon samt klorofacinon är första generationens antikoagulanter, s.k. warfariner, av vilka målorganismerna måste äta flera gånger för att uppnå dödlig dos.

Brodifakum, bromadiolon, difenakum och flokumafen är andra generationens antikoagulanter utvecklade på grund av en ökad resistens mot warfariner. För andra generationens antikoagulanter kan ett enda födointag räcka för dödlig dos och ämnena är generellt mer persistenta och toxiska än första generationens och riskerar att finnas kvar i miljön under lång tid samt att bioackumuleras.

Kumatetralyl, warfarin, difacinon, klorofacinon, brodifakum, bromadiolon, difenakum och flokumafen har undersökts för sin förekomst i mark, sediment, avloppsslam och vatten samt i biota med prover från fisk, rävar och rovfåglar

Av de ämnen som undersökts i screeningstudien har inte difacinon och klorofacinon använts sedan lång tid i Sverige (sedan 1992/1994). Kumatetralyl, warfarin, bromadiolon och difenakum är de ämnen som förekommer i flest antal produkter (SPIDER 2013).

I en första screeningstudie av rodenticider på uppdrag av Naturvårdsverket visades (Norström et al., 2009/2012) att dessa substanser inte är allmänt spridda i miljön men att sekundär förgiftning hos djur som livnärar sig på gnagare förekommer då ett flertal av rodenticiderna påvisades i ett leverprov från en uggla som hade dött på en avfallsdeponi. I en fortsättningsstudie på uppdrag av Naturvårdsverket (Norström et al., 2013) undersöktes förekomsten av rodenticider i rävar och rovfåglar för att se om det finns en eventuell risk för sekundär förgiftning.

Samlad diskussion av halter i miljön påvisade vid Naturvårdsverkets screeningar av rodenticider.

Inga rodenticider kunde vid en omfattande provtagning identifieras i mark, sediment, avloppsslam eller vatten. Inte heller i fiskprover från sjö eller hav kunde rodenticider påvisas.

I **biotaprover** från predatorer av möss och råttor var däremot detektionsfrekvensen av rodenticider generellt hög (figur 7 - Rodenticider:1)
I *rödräv* påvisades Kumatetralyl (70 %; 0,9-520 ng/g vv), warfarin (50 %; 3,3-170 ng/g vv), Bromadiolon (90 %; 0,9-1 100 ng/g vv) och difenakum (30 %; 1,7-4,8 ng/g vv).

RÄVAR: Alla 10 provtagna rävar innehöll minst en rodenticid. Bromadiolon analyserades med både högst fynd-frekvens och koncentration. I prov från de tio rävarna varierade den sammanlagda koncentrationen av rodenticider mellan 2-1 100 ng/g v.v. Akut toxicitet för däggdjur har ett LD50 mellan 0,56-0,84 mg/kg kv vid födointag av ämnet. Den högsta uppmätta halten i räv av bromadiolon på 1 100 ng/g lever (= 1,1 mg/kg lever) verkar vara under riskgränsen men ändock högt. Dock kan en ackumulerande effekt uppnås vid fortsatt intag av gnagare varför detta höga värde bör uppmärksammas och området där räven fångades fortsatt studeras.

I prov från *berguv* detekterades kumatetralyl (22 %: 15-120 ng/g vv), brodifakum (22 %: 3,9-4,2 ng/g vv), bromadiolon (67 %: 3,2-22 ng/g vv) och difenakum (33 %: 2-15 ng/g vv). Högst fynd-frekvens sågs av bromadiolon och högst halt av kumatetralyl.
I *hornuggla* detekterades enbart bromadiolon (50 %: 24 ng/g vv).
I *kattuggla* detekterades kumatetralyl (33 %: 5,7 ng/g vv), brodifakum (67 %: 2,8-3,1 ng/g vv) och bromadiolon (33 %: 9,2 ng/g vv). Högst fynd-frekvens sågs av brodifakum och högst halt av bromadiolon.
I *tornfalk* identifierades kumatetralyl (14 %: 0,66 ng/g vv), bromadiolon (43 %: 1,1-870 ng/g vv) samt difenakum (14 %: 0,91 ng/g vv). Både högst fynd-frekvens och halt sågs av bromadiolon.

Tabell 7 Rodenticider:1 **Detektion av samtliga Rodenticider** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013

		Detektionsfrekvens (%) av rodenticider i biota samt halter (ng/g vv)							
Art	**Antal lever-prov**	**Kumatetralyl**	**Warfarin**	**Difacinon**	**Klorofacinon**	**Brodifakum**	**Bromadiolon**	**Difenakum**	**Flokumafen**
Rödräv *Vulpes vulpes*	10	**70 %** 0,9-520	**50 %** 3,3-170			**0 %**	**90 %** 0,9-1100	**33 %** 1,7-4,8	**0 %**
Berguv *Bubo bubo*	9 (* =1)	**22 %** 15-120	**0 %**	* **0 %**	* **0 %**	**22 %** 3,9-4,2	**67 %** 3,2-22	**33 %** 0,9-15	**0 %**
Hornuggla *Asio otus*	2	**0 %**	**0 %**			**0 %**	**50 %** 24	**0 %**	**0 %**
Kattuggla *Strix aluco*	3	**33 %** 5,7	**0 %**			**67 %** 2,8-3,1	**33 %** 9,2	**0 %**	**0 %**
Tornfalk *Falco tinnunculus*	7	**14 %** 0,66	**0 %**			**0 %**	**43 %** 1,1-870	**14 %** 0,91	**0 %**

ROVFÅGLAR: 21 leverprover från sammanlagt fyra olika arter av rovfåglar analyserades (berguv, hornuggla, kattuggla och tornfalk) varav 62 % av individerna innehöll minst en rodenticid. Kumatetralyl (0,66-120 ng/g vv) samt bromadiolon (1,1-870 ng/g vv) detekterades med högst koncentrationer. Bromadiolon detekterades med en fynd-frekvens på 52 % och i flera av individerna var bromadiolon det enda ämne som kunde hittas. Difenakum, kumatetralyl och brodifakum hittades i 19 % av fåglarna medan warfarin, difacinon, klorofacinon och flokumafen inte kunde påvisas.

Warfarin som är vanligt förekommande i råttgift kunde enbart detekteras i rävar och inte i rovfåglarna.

Halterna som hittades i rovfåglar kan jämföras med de nivåer som har rapporterats kunna ge toxiska effekter, >100 – 200 ng/g (Langford et al. 2012). Det har även diskuterats att nivån då toxiska effekter kan uppstå kan vara <100 ng/g men att det är signifikanta skillnader i känslighet mellan arter. En riskbedömning kan därför vara svår men med utgång från 100 ng/g vv som en tröskelnivå för toxiska effekter så kan inte sekundär förgiftning uteslutas för åtminstone två av fåglarna, en berguv och en tornfalk, i denna studie.

Ekotoxikologiska effektnivåer

Alla rodenticider är påvisade med en relativt hög akvatisk toxicitet. Toxiciteten för andra generationens rodenticider brodifakum, bromadiolon, difenakum och flokumafen uppvisar dock en klart högre akvatisk toxicitet, i storleksordningen en tiopotens eller högre än första generationens (tabell 7- Rodenticider:2).
Dock appliceras ämnena i en låg volym specifikt i terrester miljö där de uppvisar mycket låg rörlighet varför risken är minimal för migration till akvatisk miljö.

Ackumulerbarhet och nedbrytning

Rodenticider har alla låg volatilitet, visat av deras mycket låga ångtryck samt låga Henrys lags konstanter och långväga spridning via luft är ej förväntad. Rodenticiderna har alla hög inbindning till markpartiklar visat av deras höga log K_{OW} och höga K_{OC}-värden samt låg vattenlösligheter varför ämnena är mer eller mindre orörliga i mark och nedbrytningen är långsam (tabell 7- Rodenticider:2).
Rodenticiderna förväntas p.g.a. sin orörlighet inte migrera till vatten och sediment och inte heller att spridas till grundvatten.

För första generationens rodenticider uppvisar kumatetralyl, warfarin och difacinon låg bioackumulering medan klorofacinon högre bioackumulerande potential i likhet med andra generationens rodenticider där difenakum och flokumafen har mycket hög potential (tabell 7: - Rodenticider:2).

Tabell 7 Rodenticider:2 Fysikaliska parametrar samt halveringstider för degradering i miljön **för samtliga rodenticider** i Naturvårdsverkets screeningverksamhet år 2000-2013.

Egenskap	Enhet	Kumatetralyl	Warfarin	Difacinon	Klorofacinon	Brodifakum	Bromadiolon	Difenakum	Flokumafen
Typ		I	I	I	I	II	II	II	II
Vattenlöslighet pH 4-7	mg/l	4,8-460	4,9-267	0,3	1-344	0,24	0,1-18	1,7-61	0,002-0,1
Ångtryck	Pa	$9,1 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-8}$	1×10^{-7}	$1,3 \times 10^{-10}$	2.1×10^{-8}	$6,7 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-10}$
Log K_{OW}	-	3,5	2,7	4,3	5,5	8,5	4,1	7,6	5,1
K_{OC}	ml/g	1 800	701-918	5 000	125 000	7 500 000	210 000	1 800 000	4 100
Henrys lags K_H	Pa m^3 mol^{-1}	$5,9 \times 10^{-9}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-8}$	$5,6x\ 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-6}$	$7,4 \times 10^{-8}$
pKa	-	4,75	5,19	-	3,4	-	4,5/9,1	4,8	4,5
BCF akvatiskt	l/kg	11	22	56	490	570	460	9 010-477 729	36 134
$t_{1/2}$-jord	dagar	>30-<365	150	-	47-128	157	2-19 *>120	439	213
$PNEC_{SÖT}$ VATTEN	µg/l	0,5	6	2	0,5	0,04	0,2	0,06	0,07

Data från: HSDB; EC AR.; Se varje ämnes separata beskrivning. * Bromadiolon-keton

Slutsatser

- Rodenticiderna (Råttgifterna) kumatetralyl, difacinon, klorofacinon, brodifakum, bromadiolon, difenakum och flokumafen har vid screening av svensk miljö inte identifierats i mark, sediment, avloppsslam eller vatten. Ämnena har heller inte påvisats i fisk, från varken sjö eller hav.
- Rodenticiderna upplagras i lever där de långsamt metaboliser varför detta organ är lämpligt för screening av biota.
- Alla provtagna rävar innehöll minst en rodenticid. Bromadiolon analyserades med både högst fynd-frekvens och koncentration. I prov från de tio rävarna varierade den sammanlagda koncentrationen av rodenticider mellan 2-1 100 ng/g v.v.
- Det högst uppmätta värdet för rodenticider i räv ligger oroande högt nära effektgräns varför fortsatt uppmärksamhet av rodenticid-halter i rävar rekommenderas.
- I rävar och rovfåglar, predatorer som lever på gnagare, har en hög återfyndsfrekvens påvisats av kumatetralyl, brodifakum, bromadiolon och difenakum men inga fynd har setts av difacinon, klorofacinon och flokumafen.
- Den vanliga rodenticiden warfarin har inte identifierats alls i rovfåglar utan enbart i räv.
- Sekundärförgiftning av rovfåglar som lever på gnagare kan inte uteslutas då fyndgrekvensen var hög och minst två prov med halt över föreslaget gränsvärde förelåg.
- Fortsatt mätning av rodenticider i räv och rovfåglar rekommenderas i områden där gnagarbekämpning är omfattande och i självdöda rovdjur och rovfåglar.

Referenser

Langford KH, Beylich BA, Bæk K, Fjeld E, Kringstad A, Høyfeldt A, Øxnevad S & Thomas KV, 2012. Screening of selected alkylphenolic compounds, biocides, rodenticides and current use pesticides. Klif report TA-2899/2012.

Norström K, Remberger M, Kaj L, Palm Cousins A & Brorström-Lundén E, 2009/2012. Results from the Swedish National Screening Programme 2008. Subreport 3; Biocides: Difenacoum. Report B1877 from the Swedish Environmental Research Institute, IVL, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, Naturvårdsverket.

Norström K, Kaj L, & Brorström-Lundén E, 2013. Screening 2012, Rodenticides.. Report B2103 from the Swedish Environmental Research Institute, IVL, on assignment from the Swedish Environmental Protection Agency, Naturvårdsverket.

C: Organiska tennföreningar

Bakgrund/användning

Kemiska föreningar med kolvätekedjor eller -ringar kovalent bundna till en tennjon (Sn^{4+}) kallas för organiska tennföreningar (OTC, ”Organo Tin Compounds”). och kan ha upp till fyra organiska grupper knutna till tennjonen.
Tetra-substituerade OTC används enbart som råvaror och intermediärer vid syntes av andra föreningar.
Tri-substituerade OTC, som tributyltenn (TBT), trifenyltenn (TPT) och trioktyltenn (TOT) har använts för varierande syften i egenskap av sina starka biocida egenskaper för en rad av akvatiska organismer. De verkar som metabola inhibitorer och används som baktericider, fungicider, algicider, molluskicider och mot kräftdjur. Första användningen var mot bilharzia-snäckan som är mellanvärd för schistosomiasis-parasiten vilken orsakar snäckfeber.
Sedan har tri-substituerade OTC-ämnen använts som antifoulingmedel för målning på båtbottnar och i kyltorn, för trävaruskydd, i bomull och textilier, i papper, som slembekämpningsmedel inom industrin och som fungicid i jordbruket.
Mono- och di-substituerade OTC; mono- och dimetyltenn, mono- och dibutyltenn samt mono- och dioktyltenn (DBT), används främst som stabilisatorer i PVC-plast men även som katalysatorer, i färger och tätningsmedel samt i glas-ytbeläggningar. Andra konsumentprodukter som kläder och skor kan också innehålla dessa OTC.

Toxiska mekanismer

Tennorganiska föreningar (OTC) är starkt toxiska för celler. Tri-substituerade organo-tennföreningar verkar något mer toxiska än di-substituerade. Cytotoxiciteten bestäms av längden på sido-kolkedjorna, TBT är mest toxiskt. I mer komplexa organismer spelar lipofila egenskaper och affiniteten till tiol- och sulfhydryl-grupper stor roll. Di-alkylerade OTC har större affinitet för sulfhydrylgrupper än tri-alkylerade och t.ex. har DBT större toxicitet än TBT vid oralt intag. OTC reagerar direkt med proteiner i olika celler och påverkar kalciumbalansen. Mitokondrie-funktioner som ATP-syntes, jontransport och membranstabilitet slås också ut och får cellerna att svälla upp och dö. Som en tredje mekanism kan också apoptos, programmerad celldöd, triggas igång.
Gränsvärdet för akut toxisk effekt på celler för de mest toxiska kongenerna TBT och TPT och DBT är ca 3 µM. Under dessa koncentrationer ses mer specifika mekanismer för toxicitet, vid nanomolära koncentrationer störs kinasaktiviteter och celldelning och apoptos induceras (EFSA Organotins, 2004**)**

Sedan början av 1960-talet har tributyltenn (TBT) och trifenyltenn (TPT) använts i stor omfattning som antifouling-färg på båtar. På 1970-talet upptäcktes dock allvarliga skador orsakade av ämnenas höga toxicitet på akvatiska organismer, bl.a. kraftigt minskad tillväxt i franska ostronodlingar. Senare upptäcktes också att TBT och TPT har endokrinstörande effekter på snäckor och fisk och bl.a. orsakar maskulinisering av honor (s.k. ”imposex”) vid mycket låga koncentrationer av ämnena, ned till ca 1 ng/l.

År 2002 var totala mängden tennorganiska föreningar sålda i EU ca 18 500 ton. Den absoluta merparten var mono- och disubstituerade OTC använda fr.a. som PVC-stabilisatorer (ca 15 000 ton), kemiska katalysatorer (ca 1 400 ton) och i glasytbehandlingar (ca 800 ton). Användningen ab tri-substituerade OTC var år 2002 totalt ca 1 500 ton varav >1 250 ton användes vid antifouling-bemålning och en mindre del som övrig biocidanvändning, växtskyddsmedel och i kemisk syntes (WHO/CICAD 73, 2006).
EU:s förbrukning av organiska tennföreningar för att stabilisera plaster består av mono och di-substituerade metyl-, butyl, och oktyltenn-föreningar. Av plasterna stabiliserade med OTC används 60 % i matförpackningar och 40 % till tekniska applikationer och 90 % är hård PVC-plast vilken har ett innehåll av OTC på 1-1,5 % (WHO/CICAD 73, 2006).

år 2010 användes ca 150 ton tennorganiska föreningar i Sverige enligt Kemikalieinspektionens produktregister. Av dessa var majoriteten mono- och dioktyltenn (52 %), dibutyltenn (25 %), monobutyltenn (5 %) och andra tennorganiska föreningar (18 %). Användningen av tributyltenn var år 2010 < 100 kg. Användningen av dibutyltennföreningar hade 2010 minskat till en tredjedel av 2004 års förbrukning medan mängden mono- och dioktyltenn, monobutyltenn och andra tennorganiska ämnen har ökat sedan 2004.

Regler/förbud

I Sverige förbjöds år 1989 användningen av tributyltenn för alla båtar under 25 m för att skydda grunda kust-habitat (Magnusson & Granmo, 2004).
Från 2003 är det förbjudet inom EU med TBT och TPT för antifouling-bemålning av båtar (EC 782/2003) ytterligare förstärkt år 2008 även gällande utomeuropeiska båtar trafikerande EU-vatten (EU Directive 536/2008/EC). Idag finns också ett globalt förbud mot användning av OTC i båtbottenfärger, ”International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships (AFS), 2001” (IMO, 2001). Konventionen började gälla från 2008 och har en hög ratificering, innefattande ca 80 % av sjöfartsvolymen.
Tidigare användning av OTC som växtskyddsmedel är i stort utfasad i EU efter beslut 2002
Flera tri-substituerade OTC-föreningar är också använda som växtskyddsmedel; trifenyltenn (TPT), tricyklohexyltenn (TCHT) samt trineofenyltenn. Bruket av TPT som växtskyddsmedel är utfasat inom EU (EC 2002/478, 2002; EC 2002/479, 2002) grundat i fara för miljörisker beträffande ämnenas toxicitet och persistens (EC/RPA, 2003). Tricyclohexyltenn hydroxid, tricyclohexyltenn triazol och bistrineophenyltenn har varit förbjudet i Sverige sedan 1991 men tillåtits i EU som växtskyddsmedel (EC/RPA, 2007) men är förbjudna inom EU från år 2009 (EC 2008/296, 2008).

Fysikaliska egenskaper

Organiska tennföreningar, som dibutyltenn och tributyltenn, är inte specifika föreningar utan gruppbeteckningar med varierande substituent-grupper. Därför kan inte gruppnamnen ges exakta fysikaliska egenskaper, CAS-nummer m.m.
Därför har exempelföreningar angetts i nedan sammanställning över de olika gruppernas fysikaliska egenskaper. I första hand har klorider visats då uppgift funnits om dessa.
Kloriderna är lösliga salter, toxicitet är oberoende av salt och lösliga salter maximerar trolig miljöpåverkan för beräkning av värsta möjlig påverkan (WHO/CICAD 73, 2006).

Referenser

EC/RPA 2003. Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of organostannic compounds (excluding use in antifouling paints). Final Report (Draft) - December 2003 prepared for the European Commission with funding provided by the European Tin Stabilisers Association (ETINSA) by Risk & Policy Analysts Limited (RPA). URL: (sidan besökt 2014-06-12) http://www.rpaltd.co.uk/documents/J456Organotins.pdf

EC 2002/478, 2002. Commission decision of 20 June 2002 concerning the non-inclusion of fentin acetate in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance (notified under document number C(2002) 2199) (Text with EEA relevance) (2002/478/EC). URL: (sidan besökt 2014-06-12) http://scc-gmbh.de/-documents-/4943/80_1_fentin%20acetate_2002_478_EC_EN.pdf

EC 2002/479, 2002. Commission decision of 20 June 2002 concerning the non-inclusion of fentin hydroxide in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance (notified under document number C(2002) 2207) (Text with EEA relevance) (2002/479/EC). URL: (sidan besökt 2014-06-12) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:164:0043:0044:EN:PDF

EC 728/2003. Regulation (EC) no 782/2003 of the European Parliament and of the Council of 14 April 2003 on the prohibition of organotin compounds on ships. URL: (sidan besökt 2014-06-12) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:115:0001:0011:EN:PDF

EC 2008/296, 2008. Commission decision of 4 April 2008 concerning the non-inclusion of azocyclotin, cyhexatin and thidiazuron in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing those active substances (notified under document number C(2008) 1187) (Text with EEA relevance) (2008/296/EC). URL: (sidan besökt 2014-08-25) http://www.scc-gmbh.de/New_Regulations_Approvals_Agrochemicals/279_3_cyhexatin_2008_296_EC_EN.pdf

EFSA organotins 2004. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs (Question N° EFSA-Q-2003-110) Adopted on 22 September 2004. The EFSA Journal (2004) 102, 1-119. URL: (sidan besökt 2014-08-25) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCUQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.efsa.europa.eu%2Ffr%2Fefsajournal%2Fdoc%2F102.pdf&ei=e3v8U5CxLYaaygP0hILIBQ&usg=AFQjCNEd8HGHipE9b1GAHvwcSHqk-kC_dA&sig2=6GBhke7TeehhSBbCENFDqA

IMO, 2001. International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships (AFS), 2001. URL: (sidan besökt 2014-03-17)

http://www.imo.org/About/Conventions/ListOfConventions/Pages/International-Convention-on-the-Control-of-Harmful-Anti-fouling-Systems-on-Ships-(AFS).aspx .)

Magnusson M & Granmo Å, 2004. Investigation of imposex on the Swedish west coast using *Nassarius reticulatus* as bio-indicator species. Department of Marine ecology, Göteborg University, Kristineberg Marine Research Station, on assignment from the Swedish Natural Protection Agency, Naturvårdsverket.

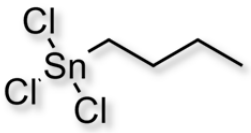
WHO/CICAD 73, 2006. First draft prepared by; Dobson S, Howe PD & Floyd P. Mono- and di-substituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds. Concise International Chemical Assessment Document 73. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-organization Programme for the Sound Management of Chemicals. URL: (sidan besökt 2014-08-25)
http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCMQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.inchem.org%2Fdocuments%2Fcicads%2Fcicads%2Fcicad73.pdf&ei=iH_7U7OPJKX9ywPk_ICwBQ&usg=AFQjCNFKHS-cPcKTTEOWgzsRcxDeFc4TfQ&sig2=A_sUyptwvCJsnBQX5Rs8kA&bvm=bv.73612305,d.bGQ

Sammanställning Organiska Tennföreningar (OTC)

7.44 Monobutyltenn, MBT

Fysikaliska egenskaper

Exempel:	**Monobutyltenn-triklorid**
CAS#:	1118-46-3
MW:	282,2
Eng:	Mono-n-Butyltin trichloride
IUPAC:	Butyl(trichloro)stannane
Smältpunkt:	-63 °C
Kokpunkt:	250 °C
Vattenlöslighet:	8,2 g/l (25 °C)
Ångtryck:	5,84 Pa (25 °C)
Log K_{OW}:	0,18
K_{OC}: -beräknad	1,76 g/l
-sediment	75 354 g/l
Henrys lags K_H:	201 Pa m^3 mol^{-1} (25°C)
pKa:	-



Data från: HSDB-mono-n-Butyltin trichloride, 2010; WHO/CICAD 73, 2006

Ämnesbeskrivning
Färglös vätska
Biocid.

Bakgrund/användning

Monobutyltenn (MBT) används som PVC-stabilisator, som katalysator i industriella processer, i färger och tätningsmedel samt i glas-ytbeläggningar för att stärka glaset.
I Sverige var användningen år 2010 ca 7 ton.
Monobutyltenn bildas också som nedbrytningsprodukt via de-alkylering både av dibutyltenn, också använd i stor volym som PVC-stabilisator, samt från tributyltenn vilken tidigare använts omfattande som antifouling-biocid på båtbottnar.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Monobutyltenn, MBT, har ej införlivats i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne.
Alla tenn-organiska föreningar är dock förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av monobutyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Monobutyltenn (MBT) återfanns i 567 av 679 prover (84 %), i alla matriser (tabell 7:44 a).

I biota återfanns monobutyltenn vid hög frekvens, 69 % I abborre påvisades MBT i 3 prover (0,8 ng/g vv) med ursprung kring Stockholms innerstad men inte i övriga 7 prover från insjöar och skärgård.
I blåmussla påvisades MBT i 19 av 27 prover (70 %), från västkusten, Öresund samt Hanöbukten. Höga halter av MBT i mussla påvisades år 2001 (18-410 ng Sn/g TS) dock i annan ej direkt jämförbar enhet än senare mätningar. År 2002 uppmättes MBT upp till 32 ng/g vv. År 2011 hade 3 av 5 prover från Hanöbukten halt av MBT men halterna låg då mycket lägre, ca 1 ng/g vv, indikativt för en minskande trend.
I nätsnäcka detekterades MBT i alla 21 prover, provtagna år 2003 på västkusten och vid Malmö (1,5-32 ng Sn/g TS). Prover från hamnar (15) hade högre halter 2,8-32 ng Sn/g TS än 6 referensprover (6) med 1,5-3,4 ng Sn/g TS. Högst halter hade Malmö hamn (14-32 ng Sn/g TS) och Brofjorden (4,8-15 ng Sn/g TS).
I fisklever från insjö (2) sågs ingen MBT. I fisklever från Skånes kust påvisades MBT i alla prov (4) mellan 2,5-8,1 ng/g vv. I fiskmuskel (4) påvisades ingen halt av ämnet.
I livsmedel provtagna 2001-2002 (kött samt musselkonserv från 2005), återfanns MBT i 12 av 16 prov (75 %) vid halter mellan 0,5-15 ng/g vv samt 0,18-0,42 ng Sn/g TS.
I kött (1) sågs ingen halt av ämnet, heller inte i Väner-lax (2). I Östersjö-lax påvisades MBT i 2 av 3 prov (67 %). Alla övriga livsmedelprov innehöll MBT; Väner-öring (1), norskodlad lax (3), Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1), strömming (2), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1).
I **mark** påvisades MBT i 2 av 6 prov (33 %) år 2006 med halter mellan 6-30 µg/kg TS, vid industrimark i Helsingborg.
I **sediment** ses halter av MBT i 141 av 151 prov (93 %) från år 2001-2011 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer till halter mellan1,3-2 900 µg/kg TS samt 0,8-19 µg Sn/kg TS.
Prover från år 2001 (12, Sandemarsfjärden vid Gålö) visade alla närvaro av MBT och likaså prover från år 2005/2006 (28, från Södermanländsk kust samt spridda nationella prover).
Under en stor screening år 2008 (83)påvisades MBT i 92 % av proverna från både limnisk och marin miljö samt punktkälla/bakgrundsmiljö.
Prover från år 2009-2012 från Vättern och andra insjöar (28) innehöll till 89 % MBT, varvid ingen MBT påvisades i 2 sedimentprover från Sommen år 2012.
Sammantaget ses en kontinuerligt hög närvarofrekvens av MBT i sediment mellan 2001-2012 med endast en liten minskning.
I slam påvisas under år 2001-2012 MBT i alla 111 prover, flertalet från avloppsreningsverk samt industri och dagvattensslam, med halter mellan 21-8 400 µg/kg TS

samt 27-340 µg Sn/kg TS. En avvikande hög halter på 8 400 µg/kg TS härrör från industrislam från Helsingborg år 2006.

Tabell 7:44 a Detektion av Monobutyltenn (MBT) i prover från Naturvårdsverkets screening-verksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**679**	**567**	**84 %**		
Biota:	68	47	69 %	0,8-32 1,5-410	ng/g vv ng Sn/g TS
Abborre	*10*	*3*	*30 %*	*0,8*	*ng/g vv*
Blåmussla	*27*	*19*	*70 %*	*1-32* *18-410*	*ng/g vv* *ng Sn/g TS*
Nätsnäcka	*21*	*21*	*100 %*	*1,5-32*	*ng Sn/g TS*
"Fisklever" Limnisk	*2*	*0*	*0 %*		
"Fisklever" Marin	*4*	*4*	*100 %*	*2,5-8,1*	*ng/g vv*
Fiskmuskel" Marin	*4*	*0*	*0 %*		
Livsmedel:	16	12	75 %	0,5-15 0,18-0,42	ng/g vv ng Sn/g TS
Kött	*1*	*0*	*0 %*		
Öring Vänern	*1*	*1*	*100 %*	*1,6*	*ng/g vv*
Lax Vänern	*2*	*0*	*0 %*		
Lax Östersjön	*3*	*2*	*67 %*	*0,8-1,0*	*ng/g vv*
Lax odlad Norge	*3*	*3*	*100 %*	*1,0* *0,27-0,42*	*ng/g vv* *ng Sn/g TS*
Gädda Östersjön	*1*	*1*	*100 %*	*0,6*	*ng/g vv*
Piggvar Östersjön	*1*	*1*	*100 %*	*0,5*	*ng/g vv*
Strömming	*2*	*2*	*100 %*	*0,18-0,27*	*ng Sn/g TS*
Mussla konserv	*1*	*1*	*100 %*	*15*	*ng/g vv*
Mussla västkusten	*1*	*1*	*100 %*	*4,6*	*ng/g vv*
Mark	6	2	33 %	6-30	µg/kg TS
Sediment	151	141	93 %	1,3-2 900 0,8-19	µg/kg TS µg Sn/kg TS
Slam	111	111	100 %	21-8 400 27-340	µg/kg TS µg Sn/kg TS
(Avloppsslam)	*103*	*103*	*100 %*	*(27-1 200)*	*µg/kg TS*
(Industrislam)	*2*	*2*	*100 %*	*(1 100/8 400)*	*µg/kg TS*
(Dagvattensslam)	*6*	*6*	*100 %*	*(21-140)*	*µg/kg TS*
Vatten	327	254	78 %	1-710 0,05-17	ng/l ng Sn/l

Vattenprover från 2001-2012 innehöll MBT i 254 av 327 prover (78 %) till halter mellan 1-710 ng/l samt 0,05-17 ng Sn/l.

Precisering av vattenproverna

MBT påvisades i alla *inkommande ARV-vattenprov* (17) till 3,5-180 ng/l och i 51 av 66 (77 %) *utgående ARV-vattenprov* till 1,1-710 ng/l.

I *lakvatten från deponi* (1) identifierades MBT inte alls.

I *ytvatten* från bakgrundsmiljö detekterades ämnet i 12 av 24 prov (50 %) till halter av 2,1-14 ng/l och i urban bakgrund i 50 av 58 prov (68 %) vid 1,2-24 ng/l.
I prover från diffust påverkad miljö samt punktkällor påvisades MBT i 124 av 161 prover (77 %) till halter mellan 1-50 ng/l samt 0,98-2,5 ng Sn/l.

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för monobutyltenn (MBT) på akvatiska organismer är relativt måttlig för fisk, kräftdjur och alger med LC/EC50 mellan 25-59 mg/l (tabell 7:44 b). Inget kroniskt värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå för MBT.
Med lägsta akuta värde på 25 mg/l observerat i kräftdjur (*Daphnia magna*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 1000 för sötvatten och 10 000 för marina miljöer föreslås för MBT ett gränsvärde (GV), PNEC, på 25 µg/l för sötvatten respektive 2,5 µg/l marint.

Tabell 7:44 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Monobutyltenn (MBT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-24h-tillväxt - MBTC	Mikroalg	*Ankistrodesmus falcatus*	59	mg/l
EC50-48h-immob. - MBTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	25	mg/l
LC50-48h-mortalitet - MBTC	Fisk	*Oryzias latipes*	38	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			25	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			2,5	µg/l

Data från: EC/RPA, 2003; FAO/CICAD 73, 2006
MBTC=monobutyltenntriklorid

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b t -

Monobutyltennklorid (MBTC) beräknas vid utsläpp till atmosfären att enbart befinna sig i gasfasen och brytas ned av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 1 dag (HSDB-mono-n-Butyltin trichloride, 2010).
MBTC förväntas i jord dissociera i och bilda katjonen MBT^{3+} vilken adsorberar till organiskt kol och lera och rörligheten i jord blir därför låg. Katjonen volatiliserar heller inte från fuktig jord eller vatten emedan volatilisering från torr jord är en möjlighet i beaktande av ämnets relativt höga ångtryck (HSDB-mono-n-Butyltin trichloride, 2010). I jord har en halveringstid för MBT uppskattats till 150 dagar (EC/RPA, 2003).
I vatten dissocierar MBTC till katjonen MBT^{+} som främst förväntas adsorbera till suspenderade partiklar och sediment. En viss fotolys i ytvatten är möjlig. I sediment kan monobutyltenn-sulfid bildas vid kontakt med sulfid (HSDB-mono-n-Butyltin trichloride, 2010). I ett 270 dagars mesokosm-experiment där tributyltenn (TBT) tillsattes på sommaren bildades MBT men ingen vidare degradering av MBT sågs och degradering av MBT i jord förväntas också obetydlig och långsam

(HSDB-mono-n-Butyltin trichloride, 2010). I vatten har halveringstiden för MBTC beräknats vara 150 dagar (EC/RPA, 2003).

Halveringstiden för MBT i jord och vatten uppfyller EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012) varför ämnet bör betraktas som persistent.

MBTC har beräknats med ett BCF på ca 3 l/kg (HSDB-mono-n-Butyltin trichloride, 2010) varför ännet ej kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012).

Toxicitetsvärden för akut akvatisk toxicitet för MBT är relativt måttliga, påvisande en låg akut risk. Inga kroniska effektvärden finns att tillgå varför ämnet inte motsvarar (**T**) kriteriet.

Baserat på måttligt hög akut toxicitet, med LC/EC50 mellan 25-59 mg/l (LC/EC50 > 10 till ≥100 mg/l) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering, riskklassas MBT som **R 52/53**; Skadligt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Referenser

HSDB-mono-n-Butyltin trichloride, 2010. Hazardous Substances Data Bank, mono-n-Butyl trichloride, uppdaterad 2010. URL: (sidan besökt 2014-04-01) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~u550hB:1

WHO/CICAD 73, 2006. First draft prepared by; Dobson S, Howe PD & Floyd P. Mono- and di-substituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds. Concise International Chemical Assessment Document 73. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-organization Programme for the Sound Management of Chemicals. URL: (sidan besökt 2014-08-25) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCMQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.inchem.org%2Fdocuments%2Fcicads%2Fcicads%2Fcicad73.pdf&ei=iH_7U7OPJKX9ywPk_ICwBQ&usg=AFQjCNFKHS-cPcKTTEOWgzsRcxDeFc4TfQ&sig2=A_sUyptwvCJsnBQX5Rs8kA&bvm=bv.73612305,d.bGQ

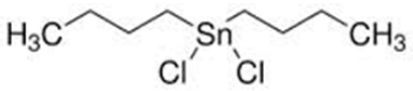
EC/RPA 2003. Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of organostannic compounds (excluding use in antifouling paints). Final Report (Draft) - December 2003 prepared for the European Commission with funding provided by the European Tin Stabilisers Association (ETINSA) by Risk & Policy Analysts Limited (RPA). URL: (sidan besökt 2014-06-12) http://www.rpaltd.co.uk/documents/J456Organotins.pdf

EC/RPA 2007. Impact assessment of potential restrictions on the marketing and use of certain organotin compounds. Final report, July 2007, prepared for European Commission Directorate-General Enterprise and Industry, by Risk & Policy Analysts Limited. URL: (sidan besökt 2014-04-02) http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/studies/organotins_en.pdf

7.45 Dibutyltenn, DBT

Fysikaliska egenskaper

Exempel:		**Dibutyltenn-diklorid**
CAS#:		683-18-1
MW:		303,8
Eng:		Di-n-butyltin dichloride
IUPAC:		Dibutyl(dichloro)stannane
Smältpunkt:		40 °C
Kokpunkt:		250 °C
Vattenlöslighet:		36 g/l
Ångtryck:		0,15 Pa (25°C)
Log K_{OW}:		0,97-1,89
K_{OC}:	-beräknad	42,8 g/l
	-jord	61 664 g/l
	-sediment	223 867 g/l
Henrys lags K_H:		1,27 Pa m^3 mol^{-1} (25°C)
pKa:		-



Data från: HSDB-di-n-Butyltin dichloride, 2010; WHO/CICAD 73, 2006

Ämnesbeskrivning
Vitt kristallint fast ämne

Bakgrund/användning

Dibutyltenn (DBT) används som PVC-stabilisator, som katalysator i industriella processer, i färger och tätningsmedel samt i glas-ytbeläggningar för att stärka glaset.
Dibutyltenn bildas också som nedbrytningsprodukt via de-alkylering av den tidigare vitt använda biociden tributyltenn vilken tidigare använts som antifouling-biocid på båtbottnar.
I Sverige var användningen år 2010 ca 38 ton.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning
Dibutyltenn, DBT, har ej införlivats i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne.
Alla tenn-organiska föreningar är dock förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av dibutyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Dibutyltenn (DBT) återfanns i 433 av 701 prover (62 %), i alla matriser (tabell 7:45 a).

I biota återfanns dibutyltenn vid hög frekvens, 68 %.

I abborre påvisades DBT i 9 av 10 prover (90 %, 3,1-21 ng/g vv), med ursprung kring Stockholms innerstad, från insjöar och skärgård år 2000, varvid provet utan halt kom från Sommen i Östergötland år 2012.
I blåmussla påvisades DBT i 27 av 35 prover (77 %), från västkusten, Öresund samt Hanöbukten emedan sex marina prover från 2006-2011 samt 2 limniska år 2008 inte hade halter av DBT.
I nätsnäcka detekterades DBT i alla 21 prover, provtagna år 2003 på västkusten och vid Malmö (1,7-52 ng Sn/g TS). Prover från hamnar (15) hade högre halter 5,4-52 ng Sn/g TS än 6 referensprover med 1,7-7,3 ng Sn/g TS. Högst halter hade Malmö hamn (35-52 ng Sn/g TS) och Brofjorden (9,3-16 ng Sn/g TS).
I fisklever från insjö (2) sågs ingen DBT. I fisklever från Skånes kust påvisades DBT i alla prov (4) mellan 15-53 ng/g vv. I fiskmuskel (4) påvisades ingen halt av ämnet. I skrubbskädda påvisades DBT i 1 av 2 prov (50 %) med en halt av 8,5 ng/g TS men inte i torsklever (4) eller torskfilé (1).
I blåstång kunde inte DBT identifieras i 8 prover.
I livsmedel, provtagna 2001-2002 (kött samt musselkonserv från 2005), återfanns DBT i 12 av 16 prov (75 %) vid halter mellan 1-64 ng/g vv samt 0,53-2,8 ng Sn/g TS.
I kött (1) påvisades DBT vid en halt av 1,1 ng/g vv. I Väner-lax (2) och Väner-öring (1) påvisades ingen DBT.
I Östersjö-lax påvisades DBT i alla prover (3) och i norskodlad lax i 2 av 3 prover (67 %).
Alla övriga livsmedelprov innehöll DBT; Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1), strömming (2), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1). Musselproven hade klart högst DBT-halter på 13 och 64 ng/g vv med toppvärdet i musselkonserv.
I **mark** påvisades DBT i 2 av 6 prov (33 %) år 2006 med halter mellan 15-58 µg/kg TS, vid industrimark i Helsingborg.
I sediment ses halter av DBT i 139 av 150 prov (93 %) från år 2001-2011 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer till halter mellan 0,4-3 400 µg/kg TS samt 1,1-45 µg Sn/kg TS.
Prover från 2001 (11, Sandemarsfjärden vid Gålö) visade alla närvaro av DBT och likaså prover från 2005/2006 (28, från Södermanländsk kust samt spridda nationella prover). Under en stor screening 2008 (83) påvisades DBT i 92 % av proverna från både limnisk och marin miljö samt punktkälla/bakgrundsmiljö.
Prover från 2009-2012 från Vättern och andra insjöar (28) innehöll till 86 % DBT, varvid DBT påvisades i 2 av 2 sedimentprover från Sommen 2012 med halter på 7,4/12 µg/kg TS.
Sammantaget ses en kontinuerligt hög närvarofrekvens av DBT i sediment mellan 2001-2012 men med endast en liten minskning.
I slam påvisas under år 2001-2012 DBT i alla 111 prover, flertalet från avloppsreningsverk samt industri och dagvattensslam, med halter mellan 17-8 700 µg/kg TS samt 19-690 µg Sn/kg TS. Två avvikande höga halter på 1 500 och 8 7000 µg/kg TS härrör från industrislam från Helsingborg år 2006.
Vattenprover från 2001-2012 innehöll DBT i 107 av 327 prover (33 %) till halter mellan 1-2 700 ng/l samt 0,01-5,1 ng Sn/l.

Precisering av vattenproverna DBT påvisades i alla *inkommande ARV-vattenprov* (17) till 8,2-270 ng/l och i 37 av 66 (56 %) *utgående ARV-vattenprov* till 1-2 700 ng/l. I *lakvatten från deponi* (1) identifierades DBT inte alls. I *ytvatten* från bakgrundsmiljö detekterades ämnet i 2 av 24 prov (8 %) till halter av 1,2/2,8 ng/l och i urban bakgrund i 13 av 58 prov (22 %) vid 1,3-9,2 ng/l.
I prover från diffust påverkad miljö samt punktkällor påvisades DBT i 39 av 161 prover (24 %) till halter mellan 1,1-13 ng/l samt 0,01-5,1 ng Sn/l.

Tabell 7:45 a Detektion av Dibutyltenn (DBT) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**701**	**433**	**62 %**		
Biota:	91	62	68 %	8,5-210 1,2-94 1,7-190	ng/g TS ng/g vv ng Sn/g TS
Abborre	*10*	*9*	*90 %*	*3,1-21*	*ng/g vv*
Skrubbskädda	*2*	*1*	*50 %*	*8,5*	*ng/g TS*
Torsk (lever/filé)	*4/1*	*0*	*0 %*		
Blåmussla	*35*	*27*	*77 %*	*60-210* *1,2-94* *13-190*	*ng/g TS* *ng/g vv* *ng Sn/g TS*
Nätsnäcka	*21*	*21*	*100 %*	*1,7-52*	*ng Sn/g TS*
"Fisklever" Marin	*4*	*4*	*100 %*	*15-53*	*ng/g vv*
"Fisklever" Limnisk	*2*	*0*	*0 %*		
"Fiskmuskel" Marin	*4*	*0*	*0 %*		
Blåstång	*8*	*0*	*0 %*		
Livsmedel:	16	12	75 %		
Kött	*1*	*1*	*100 %*	*1,1*	*ng/g vv*
Öring Vänern	*1*	*0*	*0 %*		
Lax Vänern	*2*	*0*	*0 %*		
Lax Östersjön	*3*	*3*	*100 %*	*1,0-1,2*	*ng/g vv*
Lax odlad Norge	*3*	*2*	*67 %*	*1,1-1,8*	*ng Sn/g TS*
Gädda Östersjön	*1*	*1*	*100 %*	*2,7*	*ng/g vv*
Piggvar Östersjön	*1*	*1*	*100 %*	*2,8*	*ng/g vv*
Strömming	*2*	*2*	*100 %*	*0,53-0,57*	*ng Sn/g TS*
Mussla konserv	*1*	*1*	*100 %*	*64*	*ng/g vv*
Mussla västkusten	*1*	*1*	*100 %*	*13*	*ng/g vv*
Mark	6	2	33 %	15-58	µg/kg TS
Sediment	150	139	93 %	0,4-3 400 1,1-45	µg/kg TS µg Sn/kg TS
Slam	111	111	100 %	17-8 700 19-690	µg/kg TS µg Sn/kg TS
(Avloppsslam)	*103*	*103*	*100 %*	*(17-560)*	*µg/kg TS*
(Industrislam)	*2*	*2*	*100 %*	*(1 500/8 700)*	*µg/kg TS*
(Dagvattensslam))	*6*	*6*	*100 %*	*(17-150)*	*µg/kg TS*
Vatten	327	107	33 %	1-2 700 0,01-5,1	ng/l ng Sn/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för dibutyltenn (DBT) på akvatiska organismer är hög med högst känslighet för alger med EC50 på 43 µg/l och något högre värden för fisk med LC50 på 0,9 mg/l och kräftdjur på 1,4 mg/l (tabell 7:45 b).
Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, observerades på tre trofinivåer och varierar mellan det mycket låga 2,0 µg/l för mussellarver, något högre värden på 10,5 µg/l för kräftdjur och 40 µg/l för en 110 d observation för fisk samt relativt höga värden på 0,8 mg/l för alger samt 1,8 mg för fisk observerad i 28 dagar (tabell 7:45 b).
Med lägsta NOEC på 2,0 µg/l observerad för mussellarver (*Mytilus edulis*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marina miljöer föreslås för DBT ett gränsvärde (GV), PNEC på 0,2 µg/l för sötvatten respektive 0,02 µg/l marint.

Tabell 7:45 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Dibutyltenn (DBT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
NOEC-96h-tillväxt - DBTC	Mikroalg	*Scenedesmus obliquus*	43	µg/l
EC50-48h-immob. - DBTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	1,4	mg/l
LC50-96h-mortalitet - DBTC	Fisk	*Oryzias latipes)*	0,9	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt - DBTM	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	0,8	mg/l
NOEC-21d-reprod - DBTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	10,5	µg/l
NOEC-28d-mortalitet - DBTC	Fisk	*Oryzias latipes*	1,8	mg/l
NOEC-110d-mortalitet - DBTC	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	40	µg/l
NOEC-28d-mortalitet - DBTC	Mussellarver	*Mytilus edulis*	2	µg/l
Marint				
EC50-72h-tillväxt - DBTC	Mikroalg	*Skeletonema costatum*	100	µg/l
NOEC-191d-mortalitet - DBTC	Fisk	*Cyprinodon variegatus*	450	µg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			0,2	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,02	µg/l

Data från: EC/RAP 2003; FAO/CICAD 73, 2006; Lapota et al., 1993
DBTC=dibutyltenndiklorid; DBTM=dibutyltennmaleat

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b T -

Dibutyltennklorid (DBTC) beräknas vid utsläpp till atmosfären att enbart befinna sig i gasfasen och brytas ned av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 14 h (HSDB-di-n-Butyltin dichloride, 2010).

DBTC förväntas i jord dissociera och bilda katjonen DBT^{2+} som omvandlas till oxider, hydroxider, karbonater eller hydratiserade joner. Dessa olika DBT-former adsorberar till organiskt kol och lera och rörligheten i jord blir därför låg (HSDB-di-n-Butyltin dichloride, 2010). TBT har setts biodegradera till DBT och vidare till

MBT (HSDB-di-n-Butyltin dichloride, 2010) varför även DBT förväntas att biodegradera i jord till MBT. I jord har en halveringstid för DBT uppmätts på 122 dagar (EC/RPA, 2005). DBT har en låg potential att volatilisera från jord eller vatten i beaktande av ämnets måttliga både ångtryck och Henrys lags konstant.

I vatten dissocierar DBTC till katjonen DBT^{2+} som främst förväntas adsorbera till suspenderade partiklar och sediment, katjonen förväntas heller inte att volatilisera. DBT antas biodegradera även i vatten till MBT (HSDB-di-n-Butyltin dichloride, 2010) och halveringstiden uppskattats till ca 150 dagar i vatten (EC/RPA, 2005).

Halveringstiden för DBT i jord och vatten uppfyller EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012) varför ämnet bör betraktas som persistent.
DBTC har uppmätts med ett BCF i fisk, ruda (*Carassius carassius*) på 12 l/kg varför ännet ej kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012).

Toxicitetsvärden för akut toxicitet för DBT är låga, påvisande en hög akut risk. Kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är påvisade på tre olika trofinivåer med lägst NOEC för mussla (*Mytilus edulis*) på 2,0 µg/l vilket är klart under EU:s tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet motsvarar (**T**) kriteriet.

Baserat på hög akut toxicitet, med EC50 för alger (*Scenedesmus obliquus*) på 43 µg/l (LC/EC50 <1 mg/l) och att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering kan DBT föreslås en riskklassificering som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Referenser

Lapota D, Rosenberger DE, Platter-Rieger MF& Seligman PF, (1993). Growth and survival of *Mytilus edulis* larvae exposed to low levels of dibutyltin and tributyltin. Marine Biology 115: 413-419.

HSDB-di-n-Butyltin dichloride, 2010. Hazardous Substances Data Bank, di-n-Butyl dichloride, uppdaterad 2010. URL: (sidan besökt: 2014-04-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/d?./temp/~rMcYFd:0

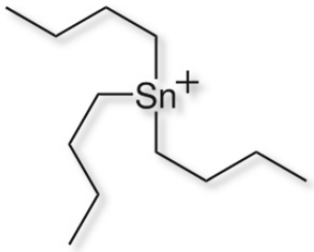
EC/RPA, 2005. Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Final report - September 2005, prepared for the European Commission by Risk & Policy Analysts limited (RPA). URL: (sidan besökt 2014-06-06) http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/studies/organotins_3rd_report_16_sept_2005_en.pdf

WHO/CICAD 73, 2006. First draft prepared by; Dobson S, Howe PD & Floyd P. Mono- and di-substituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds. Concise International Chemical Assessment Document 73. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-organization Programme for the Sound Management of Chemicals. URL: (sidan besökt 2014-08-25) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCMQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.inchem.org%2Fdocuments%2Fcicads%2Fcicads%2Fcicad73.pdf&ei=iH_7U7OPJKX9ywPk_ICwBQ&usg=AFQjCNFKHS-cPcKTTEOWgzsRcxDeFc4TfQ&sig2=A_sUyptwvCJsnBQX5Rs8kA&bvm=bv.73612305,d.bGQ

7.46 Tributyltenn, TBT

Fysikaliska egenskaper

Exempel:	**Tributyltenn-klorid**
CAS#:	1461-22-9
MW:	325,5
Eng:	Tri-n-Butyltin hydride
IUPAC:	Tributyl(chloro)stannane
Smältpunkt:	-19 °C
Kokpunkt:	171-173 °C
Vattenlöslighet:	10 mg/l (20°C)
Ångtryck:	1,0 Pa (25°C)
Log K_{OW}:	4,76
K_{OC}: -sediment	90 800
Henry lags K_H:	*2 × 10^{-2} Pa m^3 mol^{-1}
pKa:	-



Data från: EC/RPA, 2007; HSDB-Tributylchlorostannane, 2002; *ECHA SVHC, 2008

Ämnesbeskrivning
Färglös vätska
Biocid, algicid, fungicid, molluskicid.

Bakgrund/användning

Tributyltenn (TBT) är en grupp tennorganiska föreningar karakteriserade av tre butylgrupper kovalent bundna via en kolatom till en tennjon (Sn^{+4}), t.ex. tributyltenn-klorid, -hydrid, -oxid, -metakrylat, -bensoat, -linoleat, -naftenat och -fosfat. Dessa har bl.a. använts som vid antifouling-bemålning av båtbottnar och kyltorn, som antislemmedel inom industrin och som träskyddsmedel. Såtillvida man inte avser en specifik förening brukar dessa föreningar betecknas med gruppnamnet Tributyltenn (TBT) (Dobson, 1990; Benson, 1999).
Efter en tidigare omfattande användning har TBT setts uppvisa hög toxicitet för akvatiska organismer och hormonstörande egenskaper och har fasats ut i Sverige och EU (se ovan inledning OTC). År 2010 användes <100 kg i Sverige.

Regler/förbud

I Sverige förbjöds år 1989 användningen av tributyltenn för alla båtar under 25 m för att skydda grunda kust-habitat (Magnusson & Granmo, 2004).
Från 2003 är det förbjudet inom EU med TBT och TPT för antifouling-bemålning av båtar (EU Directive782/2003/EC) ytterligare förstärkt år 2008 även gällande utomeuropeiska båtar trafikerande EU-vatten (EU Directive 536/2008/EC). Idag finns också ett globalt förbud mot användning av OTC i båtbottenfärger, ”International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships (AFS), 2001” (IMO, 2001). Konventionen började gälla från 2008 och har en hög ratificering, innefattande ca 80 % av sjöfartsvolymen.

EU:s biocidförordning
Tributyltenn, TBT, har ej införlivats i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne.
Alla tenn-organiska föreningar är dock förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av tributyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Tributyltenn (TBT) återfanns i 425 av 1015 prover (42 %), i alla matriser utom mark (tabell 7:46 a).

I biota återfanns tributyltenn vid hög frekvens, 73 %. I abborre påvisades TBT i alla 10 prover (6,8-71 ng/g vv, 530 ng/g lv), från år 2000 med ursprung kring Stockholms innerstad, från insjöar och skärgård.
I blåmussla påvisades TBT i 29 av 35 prover (83 %, 1,3-41 ng/g vv, 130-560 ng/g TS, 37-360 ng Sn/g TS), från västkusten, Öresund samt Hanöbukten emedan 4 marina prover från 2006 samt 2 limniska år 2008 inte hade halter av TBT.
I nätsnäcka detekterades TBT i alla 19 prover, provtagna år 2003 på västkusten och vid Malmö (0,9-48 ng Sn/g TS). Provhalter från hamnar (15) på 0,9-48 ng Sn/g TS och referensområden (6) på 4,8-18 ng Sn/g T var relativt spridda. Högst halter hade dock Malmö hamn (46 ng Sn/g TS) och Brofjorden (48 ng Sn/g TS).
I fisklever från insjö (2) påvisades TBT i 1 av 2 prover (50 %, 1,6 ng/g vv). I fisklever från Skånes kust påvisades TBT i alla prov (4) mellan 5,9-12 ng/g vv. I fiskmuskel (4) påvisades TBT i 1 av 4 prover (25 %, 1 ng/g vv). I skrubbskädda (2) påvisades ingen TBT. I torsk identifierades TBT i 1 av 4 leverprover men ej i filé (1).
I blåstång (8)kunde inte TBT identifieras.
I livsmedel, provtagna 2001-2002 (kött samt musselkonserv från 2005), återfanns TBT i 13 av 16 prov (81 %) vid halter mellan 2,4-27 ng/g vv samt 4,3-11 ng Sn/g TS. I kött (1) påvisades ingen halt av TBT och heller inte i lax från Vänern (2). Övriga livsmedelprov innehöll TBT; öring från Vänern(1), lax från Östersjön (3), odlad lax från Norge (3), Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1), strömming (2), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1). Musselprov från västkusten hade klart högst TBT-halt på 27 ng/g vv.
I **mark** påvisades ingen TBT (6).
I sediment ses halter av TBT i 149 av 187 prov (80 %) från år 2001-2012 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer vid halter mellan1-30 000 µg/kg TS, 1,4-29 µg Sn/kg TS samt 1,2-370 µg/m^3. Prover med högst halt är från 2010-2011 utanför Hudiksvall med halter mellan 9 300 och 30 000 µg/kg TS. Prover från 2001 (7, Sandemarsfjärden vid Gålö) visade alla närvaro av TBT medan 89 % av prover från 2005/2006 (28, från Södermanländsk kust samt spridda nationella prover) hade TBT-halter. Under en stor screening 2008 (95) påvisades TBT i 84 % av proverna från både limnisk och marin miljö samt punktkälla/bakgrundsmiljö. I prover från 2009-2012 (56) från fr.a. Vättern och andra insjöar påvisades TBT vid 64 % TBT. År 2012 sågs TBT i 2 av 2

sedimentprover från Sommen år 2012 med halter på 5,3/11 µg/kg TS men inte alls i 3 Vätternprover.
Sammantaget ses en kontinuerligt hög närvarofrekvens av TBT i sediment mellan 2001-2012 men dock med en klart vikande trend från 100 % till ca 64 %.

Tabell 7:46 a Detektion av Tributyltenn (TBT) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**1015**	**425**	**42 %**		
Biota:	89	65	73 %	20-560 1,0-71 0,9-360 530	ng/g TS ng/g vv ng Sn/g TS ng/g lv
Abborre	*10*	*10*	*100 %*	*6,8-69* *530*	*ng/g vv* *ng/g lv*
Skrubbskädda	*2*	*0*	*0 %*		
Torsk (lever/filé)	*5*	*1*	*20 %*	*20*	*ng/g TS*
Blåmussla	*35*	*29*	*80 %*	*130-560* *1,3-41* *37-360*	*ng/g TS* *ng/g vv* *ng Sn/g TS*
Nätsnäcka	*19*	*19*	*100 %*	*0,9-48*	*ng Sn/g TS*
"Fisklever" Marin	*4*	*4*	*100 %*	*5,9-12*	*ng/g vv*
"Fisklever" Limnisk	*2*	*1*	*50 %*	*1,6*	*ng/g vv*
"Fiskmuskel" Marin	*4*	*1*	*25 %*	*1,0*	*ng/g vv*
Blåstång	*8*	*0*	*0 %*		
Livsmedel:	16	13	81 %		
Kött	*1*	*0*	*0 %*		
Öring Vänern	*1*	*1*	*100 %*	*2,6*	*ng/g vv*
Lax Vänern	*2*	*0*	*0 %*		
Lax Östersjön	*3*	*3*	*100 %*	*3,7-7,8*	*ng/g vv*
Lax odlad Norge	*3*	*3*	*100 %*	*9,7-11* *2,4*	*ng Sn/g TS* *ng/g vv*
Gädda Östersjön	*1*	*1*	*100 %*	*4.5*	*ng/g vv*
Piggvar Östersjön	*1*	*1*	*100 %*	*5,7*	*ng/g vv*
Strömming	*2*	*2*	*100 %*	*4,3-6,3*	*ng Sn/g TS*
Mussla konserv	*1*	*1*	*100 %*	*4*	*ng/g vv*
Mussla västkusten	*1*	*1*	*100 %*	*27*	*ng/g vv*
Mark	6	0	0 %		
Sediment	187	149	80 %	1--30 000 1,4-29 1,2-370	µg/kg TS µg Sn/kg TS µg/m^3
Slam	102	102	100 %	2,1-80 1-32	µg/kg TS µg Sn/kg TS
(Avloppsslam)	*96*	*96*	*100 %*	*(1-37)*	*µg/kg TS*
(Industrislam)	*2*	*2*	*100 %*	*(28/80)*	*µg/kg TS*
(Dagvattensslam)	6	*6*	*100 %*	*(22-41)*	*µg/kg TS*
Vatten	615	96	16 %	0,5-14 0,1-4,7	ng/l ng Sn/l

I slam påvisas under år 2001-2012 TBT i alla 111 prover, flertalet från avloppsreningsverk samt industri och dagvattensslam, med halter mellan 1,6-80 µg/kg TS samt 1-32 µg Sn/kg TS. Högsta halten på 80 µg/kg TS härrör från industrislam från Helsingborg år 2006.
Vattenprover från 2001-2012 innehöll TBT i 96 av 615 prover (16 %) till halter mellan 0,5-14 ng/l samt 0,1-4,7 ng Sn/l.
Precisering av vattenproverna
TBT påvisades i 7 av 17 *inkommande ARV-vattenprov* (41 %) till 2,5-14 ng/l och i 2 av 66 (3 %) *utgående ARV-vattenprov* till 0,6-1,4 ng/l. I *lakvatten från deponi* (1) identifierades TBT inte alls. I *ytvatten* från bakgrundsmiljö detekterades ämnet i 18 av 97 prov (19 %) till halter av 1-6 ng/l och i urban bakgrund i 11 av 82 prov (13 %) vid 2-7 ng/l. I prover från diffust påverkad miljö samt punktkällor påvisades TBT i 58 av 352 prover (16 %) till halter mellan 0,5-7 ng/l samt 0,1-4,7 ng Sn/l.

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för tributyltenn (TBT) på akvatiska organismer är hög med LC-/EC50 mellan 1,3-44 µg/l med högst känslighet för fisk med LC50 på 1,3 µg/l men mycket låga värden även för högre växter, kräftdjur och alger (tabell 7:46 b). Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC i sötvatten varierar mellan de extremt låga värdena på 0,04 µg/l för fisk och på 0,16 µg/l för kräftdjur, och det mycket låga 4 µg/l för alger (tabell 7:46 b).

Tabell 7:46 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Tributyltenn (TBT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt - TBTC	Högre växt	*Azolla filiculoides*	8,3	µg/l
EC50-24h-tillväxt - TBTC	Mikroalg	*Scenedesmus quadricauda*	44	µg/l
EC50-48h-immob - TBTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	10-18	µg/l
LC50-96h-mortalitet - TBTO	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	1,3	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-96h-tillväxt - TBTC	Mikroalg	*Selenastrum capricornutum*	4	µg/l
NOEC-21d-reprod - TBTO	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,16	µg/l
NOEC-110d-mortalitet - TBTC	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	0,04	µg/l
Saltvatten				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Skeletonema costatum*	0,33	µg/l
NOEC-360d-imposex	Nätsnäcka	*Nucella lapillus*	0,001	µg/l
NOEC-28d-tillväxt	Mussla	*Crassostrega gigas*	0,005	µg/l
Gränsvärden				
WFD AA-EQS SÖTVATTEN / MARINT_VATTEN			0,2	ng/l
WFD MAC-EQS SÖTVATTEN / MARINT_VATTEN			1,5	ng/l

Data från: WFD EQS Tributyltin, 2005 TBTC=tributyltennklorid; TBTO=dibutyltennoxid

TBT är ett prioriterat ämne i EU:s ramdirektiv för vatten, ”Water Front Directive” (WFD, 2000/60/EG; 2013/39/EU). Grundad på statistisk analys av ett flertal NOEC-värden har man inom WFD beräknat ett gränsvärde för årligt genomsnitt

(AA-EQS) på 0,2 ng/l, lika för sötvatten och hav för TBT. Ett gränsvärde för maximalt tillåten koncentration (MAC-EQS) är även beräknad, från ett stort antal effektvärden, till 1,5 ng/l (WFD EQS Tributyltin, 2005).
Legitimiteten i det mycket låga gränsvärdet för TBT bekräftas av observationer av marina organismer med mycket låga långtida effektvärden vid TBT-påverkan med det lägsta värdet på 1,0 ng/l för nätsnäckan *Nucella lapillus* (NOEC-360d-imposex) och mycket lågt värde för mussla (*Crassostrega gigas*) på 5,0 ng/l (NOEC-28d).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P B T -

Tributyltennklorid (TBTC) beräknas vid utsläpp till atmosfären att enbart befinna sig i gasfasen och brytas ned av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 9 h (HSDB-Tributylchlorostannane, 2002).

TBTC förväntas i jord dissociera i och bilda katjonen TBT^+ vilken beräknas adsorbera starkt till jord och rörligheten blir därför låg i mark. Biodegradering har rapporterats för TBT med en halveringstid på 105-150 dagar i jord och en långsam fotodegradering kan ske i ytlager. TBT-katjonen volatiliserar inte från jord eller vatten (HSDB-Tributylchlorostannane, 2002).

I vatten dissocierar TBTC till katjonen TBT^+ vilken till en liten del kan fotolyseras i ytvatten med en halveringstid på > 89 dagar. I vattenfasen sker också biodegradering av TBT med halveringstider på 6-245 dagar i vatten och vatten/sediment-system. TBT har visats stabilt i mörker >63 dagar och >11 månader i vatten/sediment-system som avdödats med cyanid, visande på biodegraderingens roll för nedbrytning (HSDB-Tributylchlorostannane, 2002).
TBT har i mesokosm-studier visats biodegradera under sommartid till dibutyltenn, hydroxi-tributyltenn, hydroxi-dibutyltenn, karboxylat-derivat och monobutyltenn. Ingen fortsatt snabb degradering av MBT sågs och degradering av MBT i jord förväntas också obetydlig och långsam. Främst förväntas dock TBT-katjonen i vatten/sedimentsystem adsorbera till suspenderade partiklar och binda hårt till sedimentfasen i beaktande av sitt mycket höga K_{OC}-värde (90 899). I laboratorieförsök har halveringstiden för TBT i sediment visats vara åravis med långsammare degradering under anaeroba förhållanden med halveringstider på 2-3 år (HSDB-Tributylchlorostannane, 2002).

Halveringstiden för TBT i jord och vatten uppfyller EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012) varför ämnet bör betraktas som persistent.
TBT har uppmätts med mycket höga BCF-värden på 2000- 180 427 l/kg i mollusker (musslor och andra blötdjur), 24-1976 l/kg i fisk och 100-30 000 i bakterier och alger (WHO/IPCS/IRA/01/12, 2001) varför ämnet kan betraktas som definitivt mycket kraftigt bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012).

Toxicitetsvärden för akut toxicitet för TBT är mycket låga, påvisande en hög akut risk. Kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är påvisade på tre olika trofinivåer med lägst NOEC i sötvatten med det extremt låga värdet på

0,04 µg/l för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) samt ännu lägre i marin miljö med de extremyt låga värdena 1,0 ng/l för nätsnäckan Nucella lapillus (NOEC-360d-imposex) men även mycket lågt värde för mussla (Crassostrega gigas) på 5,0 ng/l (NOEC-28d). Dessa ytterst låga NOEC-värden för TBT:s effektpåverkan är upp till 10 000 gånger under EU:s tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet definitivt motsvarar (**T**) kriteriet.

Baserat på hög akut toxicitet, med LC50 för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) på 1,3 µg/l (LC/EC50 <1 mg/l) och att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering är TBT klart att betraktas med en riskklassificering som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Referenser

Benson R, 1999. Concise International Chemical Assessment Document 14 tributyltin oxide, published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, World Health Organization, Geneva, 1999. URL: (sidan besökt 2014-06-07) http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad14.htm

Dobson S, 1990. International Programme on Chemical Safety, environmental health criteria 116, tributyltin compounds**,** published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation, and the World Health Organization, World Health Organization Geneva, 1990. URL: (sidan besökt 2014-06-07) http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc116.htm

ECHA SVHC, 2008. Substance name: Bis(tributyltin) oxide, EC number: 200-268-0; CAS number: 56-35-9, member state committee support document for identification of bis(tributyltin) oxide as a substance of very high concern, SVHC support document, ECHA European Chemicals Agency. 2008. URL: (sidan besökt 2014-06-07) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CDIQFjAB&url=http%3A%2F%2Fecha.europa.eu%2Fdocuments%2F10162%2Fe2355b0a-bee7-45cf-9d81-3c28f463e510&ei=zw6TU8HhEceJ4gSAg4DoAw&usg=AFQjCNFac1lzEzGrttYarFJOs0pnmpEFkQ&sig2=KMYp_vlT3vzfs1P1uv958A

EC/RPA, 2007. Impact assessment of potential restrictions on the marketing and use of certain organotin compounds. Final report, July 2007, prepared for European Commission Directorate-General Enterprise and Industry, by Risk & Policy Analysts Limited. URL: (sidan besökt 2014-04-02) http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/studies/organotins_en.pdf

HSDB-Tributylchlorostannane, 2002. Hazardous Substances Data Bank, Tributylchlorostannane, uppdaterad 2002. URL: (sidan besökt 2014-04-02) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~7sUxa4:1

WFD EQS Tributyltin, 2005. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet Priority Substance No. 30 Tributyltin compounds (TBT-ion) CAS-No. 688-73-3 (36643-28-4). URL: (sidan besökt 2014-03-31) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CDIQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.helpdeskwater.nl%2Fpublish%2Fpages%2F4504%2F30_tributyltin_eqsdatasheet_150105.pdf&ei=xDM5U6bQHOzo4gS20oHAAQ&usg=AFQjCNH8P_S5cm7FaF5PYTjCqr7ADQiZ6A&sig2=ZMHiGz5q05q33JzqPx14kw

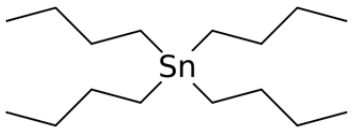
WHO/IPCS/IRA/01/12, 2001. Integrated risk assessment report prepared for the WHO/UNEP/ILO International Programme on Chemical Safety. C - Tributyltin and triphenyltin compounds. Prepared by: Sekizawa J, Suter II G and Birnbaum L. URL: (sidan besökt 2014-06-06) http://www.who.int/ipcs/publications/new_issues/ira/en/

7.47 Tetrabutyltenn, TeBT

Fysikaliska egenskaper

$C_{16}H_{36}Sn$

CAS#:	1461-25-2
MW:	347,2
Eng:	Tetrabutyltin/ Tetrabutylstannane
IUPAC:	Tetra-n-butyltin
Smältpunkt:	-97 °C
Kokpunkt:	145 °C
Vattenlöslighet:	olösligt
Ångtryck:	0,64 Pa (20 °C)
Log K_{OW}:	9,4
K_{OC}: -sediment	101 400
Henry lags K_H:	607 903 Pa m^3 mol^{-1}
pKa:	-



Data från: HSDB-Tetra-n-butyltin, 2010

Ämnesbeskrivning
Färglös/gulvit oljig vätska med distinkt lukt.

Bakgrund/användning

Tetrabutyltenn används inte som biocid utan enbart som råvara och intermediär vid syntes av andra tennorganiska föreningar. Ämnet kan dock finnas med som en kontaminering i låg fraktion. Då ämnet har hög toxicitet kan denna kontaminering dock få betydelse för miljön.

Förbud

Alla tenn-organiska föreningar är förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av tetrabutyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Tetrabutyltenn (TeBT) återfanns i 11 av 309 prover (4 %), i sediment och slam (tabell 7:47 a).

Vid screening i **biota** av tetrabutyltenn har ingen halt av ämnet dock setts. Varken i 10 abborrprover år 2000-2012 eller i17 prover av blåmussla år 2002-2011.
I livsmedel provtagna 2001 (kött samt musselkonserv från 2005), återfanns TeBT inte i något av 12 prov; kött (1), Väner-öring (1), Väner-lax (2), Östersjö-lax (3), norskodlad lax (1), Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1).
I **mark** påvisades ingen TeBT i 6 tagna prover.

I sediment ses halter av TeBT i 8 av 52 prov (15 %) från år 2001-2012 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer till halter mellan 1-8,5 µg/kg TS.
I prover från 2005/2006 (28, från Södermanländsk kust samt spridda nationella prover) hade 21 % TeBT-halter. I prover från 2009-2012 (24) från fr.a. Vättern och andra insjöar påvisades TeBT vid 8 %. År 2012 kunde inte TeBT påvisas i sedimentprover från Sommen.
Sammantaget ses en låg närvarofrekvens av TeBT i sediment mellan 2005-2012 dessutom med antydan om en vikande trend från ca 20 % till ca 10 %.
I slam påvisas under år 2005-2012 TeBT i 3 av 47 prover (6 %), från industriellt och urbant dagvattensslam i Helsingborg år 2006, med halter mellan 2-8,4 µg/kg TS.
Vattenprover från 2005-2012 innehöll ingen halt av TeBT i 165 prover.
Precisering av vattenproverna
TeBT påvisades ***inte*** i; 6 inkommande samt 32 utgående ARV-vattenprov, 18 ytvattenprov från bakgrundsmiljö samt 58 urbana bakgrundsprov och 51 prov från diffust påverkad miljö och punktkällor.

Tabell 7:47 b Detektion av Tetrabutyltenn (TeBT) i prover från Naturvårdsverkets screening-verksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**309**	**11**	**4 %**		
Biota:	27	0	0 %		
Abborre	*10*	*0*	*0 %*		
Blåmussla	*17*	*0*	*0 %*		
Livsmedel:	12	0	0 %		
Kött	*1*	*0*	*0 %*		
Öring Vänern	*1*	*0*	*0 %*		
Lax Vänern	*2*	*0*	*0 %*		
Lax Östersjön	*3*	*0*	*0 %*		
Lax odlad Norge	*1*	*0*	*0 %*		
Gädda Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Piggvar Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Mussla konserv	*1*	*0*	*0 %*		
Mussla västkusten	*1*	*0*	*0 %*		
Mark	6	0	0 %		
Sediment	52	8	15 %	1-8,5	µg/kg TS
Slam	47	3	6 %	2-8,4	µg/kg TS
(Avloppsslam)	*39*	*0*	*0 %*		
(Industrislam)	*2*	*1*	*50 %*	*(8,4)*	*µg/kg TS*
(Dagvattensslam)	*6*	*2*	*33 %*	*(2-3,2)*	*µg/kg TS*
Vatten	165	0	0 %		

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för tetrabutyltenn (TeBT) på akvatiska organismer är hög med LC-/EC50 effektvärden mellan 2-45 µg/l. Lägst värde har påvisats för kräftdjur (*Daphnia magna*) med EC50 på 2 µg/l men med hög känslighet även för mygglarver, fisk och alger (tabell 7:47 b).
Inga kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå för TeBT.

Tabell 7:47 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Tetrabutyltenn (TeBT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	36	µg/l
EC50-24h-immob	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	2	µg/l
	Mygglarv	*Culex pipiens*	2,5	µg/l
LC50-96h-mortalitet	Fisk	*Pimephales promelas*	45	µg/l

Data från: ECOTOX database (Becker, 1992; Geiger et al., 1990)

Ackumulerbarhet och nedbrytning **- P B T -**

Tetrabutyltenn (TeBT) beräknas vid utsläpp till atmosfären att enbart befinna sig i gasfasen och brytas ned av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 7 h och förväntas även att nedbrytas av UV-ljus (HSDB-Tetra-n-butyltin, 2010).

TeBT har ett mycket högt K_{OC} på 101 400 visande på ämnets mycket höga adsorption till organiskt material och ett mycket högt log K_{OW} på 9,4 som visar vidare på en mycket hög hydrofobicitet samt är olösligt i vatten varför ämnet bör betraktas som orörligt i mark. En förväntad volatilisering från fuktig jord och vatten grundat i dess höga Henrys lags K_H försvagas dock till obefintlig orsakat av ämnets höga affinitet till partiklar och organiskt material. Biodegradering av TeBT förväntas ske långsamt i likhet med TBT.

I vatten förväntas TeBT främst adsorbera till suspenderade partiklar och binda hårt till sedimentfasen i beaktande av sitt mycket höga K_{OC}-värde samt höga log K_{OW}. Nedbrytning av TeBT i vatten/sedimentsystem bör vara mycket långsam i likhet med det snarlika TBT till vilket TeBT förväntas dealkylera i sitt första nedbrytningssteg.

Halveringstiden för TeBT i jord och vatten förväntas snarlik den för TBT vilken klart uppfyller EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012) varför även TeBT bör betraktas som persistent.

TeBT har beräknats ha ett BCF-värde på ca 100 l/kg (HSDB-Tetra-n-butyltin, 2010) varför ämnet inte kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012). I betraktande av sitt mycket höga log K_{OW} på 9,4 uppfylls dock screeningkriteriet högt över

tröskelvärdet varför TeBT definitivt bör betraktas som potentiellt bioackumulerande.
Toxicitetsvärden för akut toxicitet för TeBT är mycket låga, påvisande en hög akut risk. Kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är inte påvisade för ämnet men de låga akutvärdena uppfyller EU:s screeningkriterium för toxicitet med EC50 eller LC50 < 0.01 mg/l (ECHA/REACH, 2012). Ämnet bör därför betraktas som potentiellt toxiskt (**T**).

Baserat på hög akut toxicitet, med lägst värde påvisat för kräftdjur (*Daphnia magna*) med EC50 på 2 µg/l (LC/EC50 <1 mg/l) och att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering är TeBT att betraktas med en riskklassificering som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Referenser

Becker E, 1992. Ableitung von Qualitatszielen zum Schutz Oberirdischer Binnengewasser fur Organozinnverbindungen: Dibutylzinnverbindungen, Tetrabutylzinn, Tributylzinnverbindungen, Triphenylzinnverbindungen. Umweltbundesamt, Entwurf fur den BLAK QZ, Stand 26.3.

ECOTOX Database- Tetrabutylstannane. URL: (sidan besökt 2014-06-07) http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm

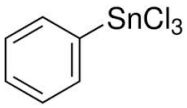
Geiger DL, Brooke LT & Call DJ, 1990. Acute toxicities of organic chemicals to fathead minnows (*Pimephales promelas*), Vol. 5. Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin–Superior, Superior, Wisconsin. p. 331.

HSDB-Tetra-n-butyltin, 2010. Hazardous Substances Data Bank, Tetra-n-butyltin, uppdaterad 2010. URL: (sidan besökt 2014-06-07) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~ugOlGn:1

7.48 Monofenyltenn, MPT

Fysikaliska egenskaper

Exempel:	**Monofenyltenn-triklorid**
CAS#:	1124-19-2
MW:	302,2
Eng:	mono-n-Phenyltin trichloride
IUPAC:	Trichloro(phenyl)stannane
Smältpunkt:	-
Kokpunkt:	142-143 °C
Vattenlöslighet:	1,4 x 10^4 mg/l (25°C)
Ångtryck:	37 Pa (25°C)
Log K_{OW}:	-0,08
K_{OC}:	318
Henrys lags K_H:	163 Pa m^3 mol^{-1} (25°C)
pKa:	-



Data från: ChemIDplus - Stannane, trichlorophenyl-
http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/1124-19-2

Ämnesbeskrivning
Klar färglös vätska som mörknar vid exponering i ljus.

Bakgrund/användning

Monofenyltenn är framförallt en nedbrytningsprodukt från difenyltenn och trifenyltenn via de-fenylering. Trifenyltenn har tidigare använts omfattande som antifouling-biocid på båtbottnar samt som växtskyddsmedel.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Monofenyltenn, MPT, har ej införlivats i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne.
Alla tenn-organiska föreningar är dock förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av monofenyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Monofenyltenn (MPT) återfanns i 74 av 571 prover (13 %), i alla matriser utom mark (tabell 7:48 a).

I biota återfanns monofenyltenn vid låg frekvens, i 7 av 47 prover (15 %).
I abborre påvisades MPT i 3 prover (0,8 ng/g vv) med ursprung kring Stockholms innerstad men inte i övriga 7 prover från insjöar och skärgård.
I blåmussla påvisades MPT inte alls i 23 prover (21 marina, 2 limniska).
I nätsnäcka detekterades MPT i alla prover (4), provtagna år 2003 på västkusten (0,2-0,6 ng Sn/g TS).
I fisklever från insjö (2) och kust (4) sågs ingen MPT, heller inte i fiskmuskel från kust (4).
I livsmedel provtagna 2001-2002 utom kött samt musselkonserv från 2005, återfanns MPT i 2 av 14 prov (14 %) vid halter mellan 0,86-16 ng Sn/g TS.
MPT påvisades i 1 undersökt prov av strömming (0,86 ng Sn/g vv) samt i 1 av 2 prover från norsk-odlad lax (50 %, 16 ng Sn/g vv).
I kött (1) sågs ingen halt av ämnet, heller inte i; Väner-lax (2), Östersjö-lax (3), Väner-öring (1), Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1).
I **mark** påvisades MPT inte i något av 6 prover.
I sediment ses halter av MPT i 53 av 145 prov (37 %) från år 2001-2012 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer till halter mellan 0,5-120 µg/kg TS samt 0,032-15 µg Sn/kg TS.
Prover från 2001 (10, Sandemarsfjärden vid Gålö) visade alla närvaro av MPT medan 32 % av prover från 2005/2006 (28, från Södermanländsk kust samt spridda nationella prover) hade MPT-halter. Under en stor screening 2008 (83) påvisades MPT i 31 % av proverna från både limnisk och marin miljö samt punktkälla/bakgrundsmiljö. Prover från 2009-2012 från Vättern och andra insjöar (24) innehöll till 33 % varvid ingen MPT påvisades i 2 sedimentprover från Sommen år 2012.
Sammantaget ses en tydlig nedgång av MPT i sediment under åren 2001-2012 från 100 % till ca 33 %.
I slam från avloppsreningsverk påvisas under år 2001-2012 MPT i endast 3 av 110 prover (3 %), från år 2005 med halter mellan 1-1,6 µg Sn/kg TS.
Vattenprover från 2001-2012 innehöll MPT i endast 9 av 249 prover (4 %) till halter mellan 0,7-5,9 ng/l samt 0,01-4 ng Sn/l.
Precisering av vattenproverna
MPT påvisades inte i något av *inkommande ARV-vattenprov* (17) men i 3 av 66 (4 %) *utgående ARV-vattenprov* till 0,7-5,9 ng/l.
I *lakvatten från deponi* (1) identifierades MPT inte alls.
I *ytvatten* från bakgrundsmiljö och urban bakgrund (82) sågs ingen MPT.
I prover från diffust påverkad miljö samt punktkällor påvisades MPT i 6 av 83 prover (7 %) till halter mellan 0,01-4 ng Sn/l.

Tabell 7:48 a Detektion av Monofenyltenn (MPT) i prover från Naturvårdsverkets screening-verksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**571**	**74**	**13 %**		
Biota:	47	7	15 %	0,8-2,1 0,2-0,6	ng/g vv ng Sn/g TS
Abborre	*10*	*3*	*30 %*	*0,8-2,1*	*ng/g vv*
Blåmussla	*23*	*0*	*0 %*		
Nätsnäcka	*4*	*4*	*100 %*	*0,2-0,6*	*ng Sn/g TS*
"Fisklever" Marin	*4*	*0*	*0 %*		
"Fisklever" Limnisk	*2*	*0*	*0 %*		
"Fiskmuskel" Marin	*4*	*0*	*0 %*		
Livsmedel:	14	2	14 %	0,86-16	ng Sn/g TS
Kött	*1*	*0*	*0 %*		*ng/g vv*
Öring Vänern	*1*	*0*	*0 %*		
Lax Vänern	*2*	*0*	*0 %*		*ng/g vv*
Lax Östersjön	*3*	*0*	*0 %*		*ng/g vv*
Lax odlad Norge	*2*	*1*	*50 %*	*16*	*ng Sn/g TS*
Gädda Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Piggvar Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Strömming	*1*	*1*	*100 %*	*0,86*	*ng Sn/g TS*
Mussla konserv	*1*	*0*	*0 %*		*ng/g vv*
Mussla västkusten	*1*	*0*	*0 %*		*ng/g vv*
Mark	6	0	0 %		
Sediment	145	53	37 %	0,5-120 0,032-15	µg/kg TS µg Sn/kg TS
Slam	110	3	3 %	1,1-1,6	µg Sn/kg TS
(Avloppsslam)	*102*	*3*	*3 %*	*1,1-1,6*	*µg Sn/kg TS*
(Industrislam)	*2*	*0*	*0 %*		
(Dagvattensslam)	*6*	*0*	*0 %*		
Vatten	249	9	4 %	0,7-5,9 0,01-4	ng/l ng Sn/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Endast ett fåtal ekotoxikologiska effektvärden finns att tillgå för monofenyltennföreningar.

I sötvatten är den akuta toxiciteten för monofenyltenn (MPT) på akvatiska organismer relativt måttlig för fisk (*Oryzias latipes*) med LC50 på 109 mg/l. I marina miljöer har dock lägre värde setts för kiselalger (*Skeletonema costatum*) med EC50 på 500 µg/l och ett mycket lågt värde för gisselalgen *Platymonas sp.* på 0,08 µg/l (tabell 7:48 b). Inget kroniskt värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå för MPT.

Tabell 7:48 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Monofenyltenn (MPT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
LC50-48h-mortalitet - MPTC	Fisk	*Oryzias latipes*	109	mg/l
Marint akut				
EC50-96h-tillväxt - MPTC	Mikroalg - flagellat	*Platymonas sp.*	0,08	µg/l
EC50-72h-tillväxt	Mikroalg - diatom	*Skeletonema costatum*	500	µg/l

Data från: EPA ECOTOX database - Dichlorodiphenylstannane
http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm MPTC=monofenyltennklorid

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b t -

Monofenyltennklorid (MPTC) förväntas i jord ha en hög rörlighet i beaktande av dess låga K_{OC} samt log K_{OW}-värden visande på låg hydrofobicitet. Volatilisering från torr jord är en möjlighet i beaktande av ämnets relativt höga ångtryck

MPT är en nedbrytningsprodukt från TPT som tidigare till viss del använts inom jordbruket som växtskyddsmedel varifrån en tidigare tillförsel till mark har förekommit.

I vatten har ämnet tidigare tillförts via nedbrytning av TPT använd som antifouling-biocid. TPT har stor affinitet för slam, partiklar och sediment varför MPT efter nedbrytning från TPT till stor del likaså förväntas i sediment och i avloppsslam. Inga uppgifter finns på vidare degradering av MPT. Dock kan man se i sedimentprover tagna 2011 att halter finns av MPT ca 8 år efter utfasning av ämnet. Detta tyder på att ämnet är högeligen persistent.

Man kan se i sedimentprover tagna 2011 att halter finns av MPT ca 8 år efter utfasning av ämnet vilket visar på att ämnet är högeligen persistent. Då ämnet visats kvarstå efter flera år i sediment uppfyller ämnet EU:s kriterienorm för persistens (kriterium P: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012) varför ämnet bör betraktas som persistent.

Inga uppgifter finns för bioackumulering av MPT. En klar ackumulering av TPT har dock setts i bl.a. i strömming med 100 % återfyndsfrekvens (tabell 7:50 a). För strömming kan också en 100 % fynd-frekvens av MPT också ses (tabell 7:48 a) reflekterande MPT som nedbrytningsprodukt från ackumulerad TPT. Inga prover på MPT i fisk finns dock för åren efter TPT:s utfasning.

MPT har en låg hydrofobicitet och förväntas i sig inte vara bioackumulerande och i brist på uppgifter för BCF kan MPT ej betraktas som bioackumulerande (kriterium B: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012).

Toxicitetsvärden för akut akvatisk toxicitet för MPT är måttliga i sötvatten, påvisande en låg akut risk. Dock finns akuta effektvärden för marina mikroalger (*Platymonas sp.*) med mycket låga EC50-värden på 80 ng/l.

Inga kroniska effektvärden finns att tillgå varför ämnet inte motsvarar (T) kriteriet.

Baserat på mycket hög akut toxicitet, med lägsta LC50 på 80 ng/l (LC/EC50 <1 mg/l) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart, bör MPT riskklassas som **R 50/53**;

Skadligt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

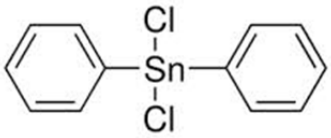
Referenser

ChemIDplus - Stannane, trichlorophenyl-. URL: (sidan besökt 2014-06-07) http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/1124-19-2

7.49 Difenyltenn, DPT

Fysikaliska egenskaper

Exempel:	**Difenyltenn-diklorid**
CAS#:	1135-99-5
MW:	343,8
Eng:	Diphenyltin dichloride
IUPAC:	Dichloro(diphenyl)stannane
Smältpunkt:	42 °C
Kokpunkt:	335 °C
Vattenlöslighet:	50 mg/l (20°C)
Ångtryck:	0.12 Pa (25°C)
Log K_{OW}:	1,38
K_{OC}:	183
Henrys lags K_H:	5,46 Pa m^3 mol^{-1} (25°C)
pKa:	-



Data från: ChemIDplus-Diphenyltin chloride http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/1135-99-5#physical ; ChemSpider-Dichloro(phenyl)stannane http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.13703.html

Ämnesbeskrivning
Fast ämne, vitt/gulvitt kristallint pulver.

Bakgrund/användning

Difenyltenn är framförallt en nedbrytningsprodukt från trifenyltenn via de-fenylering. Trifenyltenn har tidigare använts omfattande som antifouling-biocid på båtbottnar samt som växtskyddsmedel.

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Difenyltenn, DPT, har ej införlivats i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne.
Alla tenn-organiska föreningar är dock förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av difenyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Difenyltenn (DPT) återfanns i 111 av 553 prover (20 %), i alla matriser utom mark (tabell 7:49 a).

I biota återfanns difenyltenn vid hög frekvens, 1 31 av 56 prover (55 %).

I abborre påvisades DPT i 9 prov (1-6,4 ng/g vv) från år 2000 med ursprung kring Stockholms innerstad, från insjöar och skärgård, men inte i 1 prov från 2012 med ursprung från Sommen.
I blåmussla påvisades DPT i 2 av 23 prover (9 %, 2,8 ng/g vv), från Skånes kust 2008 emedan övriga prover utan halt av ämnet kom från västkusten, Öresund samt Hanöbukten.
I nätsnäcka detekterades DPT i alla 14 prover, provtagna år 2003 på västkusten och vid Malmö (1,1-69 ng Sn/g TS). Högst halt hade Malmö hamn (69 ng Sn/g TS) emedan resten av proverna mellan 1,1-7,1 mg Sn/g TS var likartade mellan referensmiljöer och punktkällor.
I fisklever från insjö (2008) sågs DPT i 1 av 2 prov (50 %, 130 ng/g vv). I fisklever från Skånes kust påvisades DPT i alla prov (4) mellan 2,5-8,1 ng/g vv. I fiskmuskel påvisades DPT i 2 av 4 prover (50 %, 9,1-12 ng/g vv).
I livsmedel provtagna 2001-2002 utom kött samt musselkonserv från 2005, återfanns DPT i 13 av 16 prov (81 %) vid halter mellan 1,9-6,8 ng/g vv samt 0,1-1,2 ng Sn/g TS.
I Väner-öring (1), Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1) sågs ingen halt av ämnet. Övriga prov från; kött (1) norskodlad lax (3), Väner-lax (2), Östersjö-lax (3), strömming (2), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1) innehöll DPT.
I **mark** påvisades DPT inte i något av 6 prover.
I sediment ses halter av DPT i 49 av 142 prov (35 %) från år 2001-2011 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer till halter mellan 0,5-1 200 µg/kg TS samt 0,5-11 µg Sn/kg TS.
Prover från år 2001 (7, Sandemarsfjärden vid Gålö) visade alla närvaro av DPT medan 29 % av prover från år 2005/2006 (28, från Södermanländsk kust samt spridda nationella prover) hade DPT-halter. Under en stor screening 2008 påvisades DPT i 31 % av proverna (83) från både limnisk och marin miljö samt punktkälla/bakgrundsmiljö. Prover från 2009-2012 från Vättern och andra insjöar (24) innehöll till 33 % DPT varvid ingen DPT påvisades i 2 sedimentprover från Sommen år 2012.
Sammantaget ses en tydlig nedgång av DPT i sediment under åren 2001-2012 från 100 % till ca 33 %.
I slam påvisas under år 2001-2012 DPT i 1 av 110 prover (0,9 %), i ett prov från industri-dagvattensslam från Helsingborg år 2006, med halt av DPT på 29 µg/kg TS.
Vattenprover från 2001-2012 innehöll DPT i 17 av 249 prover (7 %) till halter mellan 1-710 ng/l samt 0,05-17 ng Sn/l.
Precisering av vattenproverna
DPT påvisades inte i något *inkommande ARV-vattenprov* (17) men i 11 av 66 (17 %) *utgående ARV-vattenprov* till 3,1-7,1 ng/l.
I *lakvatten från deponi* (1) identifierades DPT inte alls.
I *ytvatten* från bakgrundsmiljö och urban bakgrund (82) sågs ingen DPT.
I prover från diffust påverkad miljö samt punktkällor påvisades DPT i 6 av 83 prover (7 %) till halter mellan 0,02-4,7 ng Sn/l.

Tabell 7:51 a Detektion av Difenyltenn (DPT) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**553**	**111**	**20 %**		
Biota:	56	31	55 %	1-130 1,1-69	ng/g vv ng Sn/g TS
Abborre	*10*	*9*	*90 %*	*1-6,4*	*ng/g vv*
Blåmussla	*23*	*2*	*9 %*	*2,8*	*ng/g vv*
Nätsnäcka	*14*	*14*	*100 %*	*1,1-69*	*ng Sn/g TS*
"Fisklever" Marin	*3*	*3*	*100 %*	*47-130*	*ng/g vv*
"Fisklever" Limnisk	*2*	*1*	*50 %*	*17*	*ng/g vv*
"Fiskmuskel" Marin	*4*	*2*	*50 %*	*9,2-12*	*ng/g vv*
Livsmedel:	16	13	81 %	1,9-6,8 0,1-1,2	ng/g vv ng Sn/g TS
Kött	*1*	*1*	*100 %*	*1,9*	*ng/g vv*
Öring Vänern	*1*	*0*	*0 %*		
Lax Vänern	*2*	*2*	*100 %*	*4,4-6,8*	*ng/g vv*
Lax Östersjön	*3*	*3*	*100 %*	*4,7-5,3*	*ng/g vv*
Lax odlad Norge	*3*	*3*	*100 %*	*3,4* *0,22-1,2*	*ng/g vv* *ng Sn/g TS*
Gädda Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Piggvar Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Strömming	*2*	*2*	*100 %*	*0,1-0,31*	*ng Sn/g TS*
Mussla konserv	*1*	*1*	*100 %*	*4,9*	*ng/g vv*
Mussla västkusten	*1*	*1*	*100 %*	*2,2*	*ng/g vv*
Mark	6	0	0 %		
Sediment	142	49	35 %	0,5-1 200 0,5-11	µg/kg TS µg Sn/kg TS
Slam	110	1	1 %	29	µg/kg TS
(Avloppsslam)	102	0	0 %		
(Industrislam)	2	1	50 %	*(29)*	*µg/kg TS*
(Dagvattenslam)	6	0	0 %		
Vatten	249	17	7 %	3,1-7,1 0,02-4,7	ng/l ng Sn/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för difenyltenn (DPT) på akvatiska organismer är hög med högst känslighet i sötvatten för algen *Scenedesmus acutus* med mycket låga EC50 på 0,042 µg/l men högre värden för kräftdjur (*Daphnia magn*a) med EC50 på 0,65 mg/l samt för fisk (*Oryzias latipes)* med LC50 på 31 mg/l (tabell 7:51 b).

I marin miljö

I marina miljöer har dock ett lågt värde setts för kiselalger (*Skeletonema costatum*) med EC50 på 31 µg/l och ett mycket lågt värde för gisselalgen *Platymonas sp.* på 0,025 µg/l (tabell 7:51 b).

Inget kroniskt värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, finns att tillgå för DPT.

Tabell 7:51 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Difenyltenn (DPT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt - DPTC	Mikroalg	*Scenedesmus acutus*	0,042	µg/l
EC50-24h-immob - DPTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,65	mg/l
LC50-48h-mortalitet - DPTC	Fisk	*Oryzias latipes*	31	mg/l
Marint				
EC50-96h-tillväxt - DPTC	Mikroalg - flagellat	*Platymonas sp.*	0,025	µg/l
EC50-72h-tillväxt - DPTC	Mikroalg - diatom	*Skeletonema costatum*	31	µg/l

Data från: ECOTOX- Dichlorodiphenylstannane http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm
DPTC=difenyltenndiklorid

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b t -

Difenyltennklorid (DPTC) förväntas i jord ha en hög rörlighet i beaktande av dess låga K_{OC} samt log K_{OW}-värden visande på låg hydrofobicitet. Volatilisering från torr jord är en möjlighet i beaktande av ämnets relativt höga ångtryck

DPT är en nedbrytningsprodukt från TPT vilken tidigare till viss del använts inom jordbruket som växtskyddsmedel varifrån en tidigare tillförsel till mark har förekommit.

I vatten har ämnet tidigare tillförts via nedbrytning av TPT använd som antifouling-biocid. TPT har stor affinitet för slam, partiklar och sediment varför DPT efter nedbrytning från TPT till stor del likaså förväntas i sediment och i avloppsslam. DPT bryts vidare ned till MPT. Dock kan man se DPT i 30 % av sedimentprover från år 2008 och i ett sedimentprov från 2011, främst kring båthamnar och farleder 5-8 år efter utfasning av ämnet. Detta tyder på att ämnet är högeligen persistent.

Man kan alltså se DPT i sedimentprover ca 5-8 år efter utfasning av ämnet. Då ämnet visats kvarstå efter flera år i sediment uppfyller ämnet EU:s kriterienorm för persistens (kriterium P: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012) varför ämnet bör betraktas som persistent.

Inga uppgifter finns för bioackumulering av DPT. En klar ackumulering av TPT har dock setts i bl.a. i strömming med 100 % återfyndsfrekvens (tabell 7:52 a). För strömming kan också en 100 % fynd-frekvens av DPT också ses (tabell 7:51 a) reflekterande DPT som nedbrytningsprodukt från ackumulerad TPT. Inga prover på DPT i fisk finns dock för åren efter TPT:s utfasning.

DPT har en låg hydrofobicitet och förväntas i sig inte vara bioackumulerande och i brist på uppgifter för BCF kan DPT ej betraktas som bioackumulerande (kriterium B: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012).

Toxicitetsvärden för akut akvatisk toxicitet för DPT är mycket låga, med lägst effektvärden för marina mikroalger (*Platymonas sp*.) med mycket låga EC50-värden på 25 ng/l, påvisande en hög akut risk.

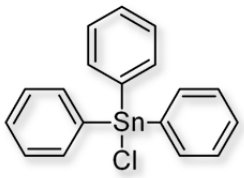
Inga kroniska effektvärden finns att tillgå varför ämnet dock inte kan sägas motsvara (T) kriteriet.

Baserat på mycket hög akut toxicitet, med lägsta LC50 på 25 ng/l (LC/EC50 <1 mg/l) samt att ämnet inte är lätt nedbrytbart, bör DPT riskklassas som **R 50/53**; Skadligt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

7.50 Trifenyltenn, TPT

Fysikaliska egenskaper

Exempel:	**Trifenyltenn-klorid**
CAS#:	639-58-7
MW:	385,5
Eng.:	Triphenyltin chloride / Fentin chloride
IUPAC:	Chloro(triphenyl)stannane
Smältpunkt:	103,5 °C
Kokpunkt:	240 °C
Vattenlöslighet:	40 mg/l (20°C)
Ångtryck:	2,1 x 10^{-5} Pa (25°C)
Log K_{OW}:	4,2
K_{OC}:	4 677 (**TPT**)
Henrys lags K_H:	0,00675 Pa m^3 mol^{-1} (**TPT**)
pKa:	-



Data från: HSDB-Triphenyltin chloride, 2009; WHO/CICAD 73, 2006; Annex XIV Endocrines EC

Ämnesbeskrivning
Vitt kristallint fast ämne

Bakgrund/användning

Trifenyltenn (TPT) är en grupp tennorganiska föreningar karakteriserade av tre fenylgrupper kovalent bundna via en kolatom till en tennjon (Sn^{+4}), t.ex. trifenyltennklorid, -acetat och -hydroxid. Såtillvida man inte avser en specifik förening brukar dessa föreningar betecknas med gruppnamnet trifenyltenn (TPT). Trifenyltennföreningar har sedan 1960-talet använts i stor omfattning som algicid och molluskicid vid antifouling-bemålning av båtbottnar och kyltorn. Trifenyltennhydroxid, -acetat och till viss del -klorid har även använts som preventiv fungicid vid växtskyddsbehandling av potatis, sockerbetor, humle och selleri samt som fungicid, algicid och molluskicid i risodlingar.

Regler/förbud

Från 2003 är det förbjudet inom EU med TPT och andra OTC för antifouling-bemålning av båtar ytterligare förstärkt år 2008 även gällande utomeuropeiska båtar trafikerande EU-vatten. Idag finns också ett globalt förbud mot användning av OTC i båtbottenfärger (se inlednigen för organiska tennföreningar ovan). Bruket av TPT som växtskyddsmedel är utfasat inom EU (EC 2002/478 & 2002/479, 2002) grundat i fara för miljörisker beträffande ämnenas toxicitet och persistens (EC RPA, 2003).

EU:s biocidförordning

Trifenyltenn, TPT, har ej införlivats i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne.
Alla tenn-organiska föreningar är dock förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av trifenyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Trifenyltenn (TPT) återfanns i 83 av 556 prover (16 %), i alla matriser utom mark (tabell 7:50 a).

I **biota** återfanns trifenyltenn (TPT) vid relativt hög frekvens, i 17 av 42 prover (40 %).
I abborre påvisades TPT i 9 prov (29-170 ng/g vv) från år 2000 med ursprung kring Stockholms innerstad, från insjöar och skärgård, men inte i 1 prov från 2012 med ursprung från Sommen.
I blåmussla påvisades TPT i 5 av 23 prover (9 %, 2,8 ng/g vv), från Skånes kust år 2005 och år 2008 emedan övriga prover utan halt av ämnet kom från västkusten, Öresund samt Hanöbukten.
I fisklever från insjö (2008) sågs ingen TPT i 2 prover. I fisklever från Skånes kust påvisades TPT i 1 av 4 prov (25 %) med 39 ng/g vv. I fiskmuskel påvisades TPT i 2 av 4 prover (50 %, 2,1-2,4 ng/g vv).
I **livsmedel** provtagna 2001-2002 utom kött samt musselkonserv från 2005, återfanns TPT i 13 av 15 prov (87 %) vid halter mellan 2,2-12 ng/g vv samt 6,3-10 ng Sn/g TS.
I köttprov (1) sågs ingen halt av TPT. I norskodlad lax sågs ämnet i 2 av 3 prover (67 %). Övriga prov från; Väner-lax (2) och -öring (1), Östersjö-lax (3), Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1), strömming (1), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1) innehöll TPT.
I **mark** påvisades TPT inte i något av 6 prover.
I **sediment** ses halter av TPT i 45 av 135 prov (33 %) från år 2005-2012 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer till halter mellan 0,1-170 µg/kg TS.
Av prover från 2005/2006 (28) hade 29 % TPT-halter. Under en stor screening 2008 påvisades TPT i 34 % av proverna (83) från både limnisk och marin miljö samt punktkälla/bakgrundsmiljö.
Prover från 2009-2012 från Vättern och andra insjöar (24) innehöll till 38 % TPT, varvid ingen TPT påvisades i 2 sedimentprover från Sommen år 2012.
Sammantaget ses en kontinuerlig närvarofrekvens av TPT i sediment kring ca 33 % mellan 2005-2012.
I **slam** påvisas under år 2001-2012 TPT i 2 av 110 prover (2 %), från rötslam (6,5 µg Sn/kg TS) samt dagvattensslam (25 µg/kg TS).
Vattenprover från 2001-2012 innehöll TPT i 6 av 248 prover (2,4 %) till halter mellan på 1,8 ng/l samt 0,01-4,2 ng Sn/l.

Precisering av vattenproverna

TPT påvisades inte i något *inkommande ARV-vattenprov* (17) men i 1av 66 (1,5 %) *utgående ARV-vattenprov* till 1,8 ng/l.
I *lakvatten från deponi* (1) identifierades TPT inte alls.
I *ytvatten* från bakgrundsmiljö och urban bakgrund (82) sågs ingen TPT.
I prover från diffust påverkad miljö samt punktkällor påvisades TPT i 5 av 82 prover (6 %) till halter mellan 0,01-4,2 ng Sn/l.

Tabell 7:52 a Detektion av Trifenyltenn (TPT) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**556**	**83**	**16 %**		
Biota:	42	17	40 %	0,2-170	ng/g vv
Abborre	*10*	*9*	*90 %*	*29-170*	*ng/g vv*
Blåmussla	*23*	*5*	*22 %*	*0,2-1,3*	*ng/g vv*
"Fisklever" Marin	*3*	*1*	*33,3 %*	*39*	*ng/g vv*
"Fisklever" Limnisk	*2*	*0*	*0 %*		
"Fiskmuskel" Marin	*4*	*2*	*50 %*	*2,1-2,4*	*ng/g vv*
Livsmedel:	15	13	87 %		
Kött	*1*	*0*	*0 %*		
Öring Vänern	*1*	*1*	*100 %*	*7,4*	*ng/g vv*
Lax Vänern	*2*	*2*	*100 %*	*3,3-4,6*	*ng/g vv*
Lax Östersjön	*3*	*3*	*100 %*	*5,4-8,2*	*ng/g vv*
Lax odlad Norge	*3*	*2*	*67 %*	*8,5-10*	*ng Sn/g TS*
Gädda Östersjön	*1*	*1*	*100 %*	*12*	*ng/g vv*
Piggvar Östersjön	*1*	*1*	*100 %*	*6,0*	*ng/g vv*
Strömming	*1*	*1*	*100 %*	*6,3*	*ng Sn/g TS*
Mussla konserv	*1*	*1*	*100 %*	*2,2*	*ng/g vv*
Mussla västkusten	*1*	*1*	*100 %*	*2,6*	*ng/g vv*
Mark	6	0	0 %		
Sediment	135	45	33 %	0,1-170	µg/kg TS
Slam	110	2	2 %	25	µg/kg TS
				6,5	µg Sn/kg TS
(Avloppsslam)	*102*	*1*	*1 %*	*(6,5)*	
(Industrislam)	*2*	*0*	*0 %*		*µg Sn/kg TS*
(Dagvattensslam)	*6*	*1*	*17 %*	*(25)*	*µg/kg TS*
Vatten	248	6	2 %	1,8	ng/l
				0,01-4,2	ng Sn/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för trifenyltenn (TPT) på akvatiska organismer är mycket hög med låga LC-/EC50 på 7,1-28 µg/l i fisk och kräftdjur och med extremlåga EC50 på 2,6 ng/l för mikroalgen *Scenedesmus acutus* (tabell 7:52 b).

Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, observerades i sötvatten på de mycket låga värdena på 0,05-0,48 µg/l för fisk och 4,2 µg/l för kräftdjur (tabell 7:52 b).
I marin miljö uppvisade mikroalger mycket hög akut känslighet med EC50 med som lägst 0,6 ng/l i en flagellat (*Platymonas sp*.).
Kroniskt marint värde var lägst med det mycket låga NOEC på 1 ng/l för kustsnäcka (*Thais clavigera*) (30d-imposex) men även mycket lågt värde för nätsnäcka (*Nassarius reticulata*) på 0,25 µg/l (östradiol-61d).

Tabell 7:52 b Urval av ekologiska effektnivåer för **Trifenyltenn (TPT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-96h-tillväxt TPTC	Mikroalg	*Scenedesmus acutus*	0,00262	µg/l
EC50-24h-immob TPTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	28	µg/l
EC50-48h-immob TPTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	10	µg/l
LC50-96h-mortalitet TPTC	Fisk	*Pimephales promelas*	7,1	µg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-21d-reprod TPTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	4,2	µg/l
NOEC-30d-mort TPTH	Fisk	*Pimephales promelas*	0,48	µg/l
NOEC-110d-mort TPTC	Fisk	*Oncorhynchus mykiss*	0,05	µg/l
Marint akut				
EC50-96h-tillväxt - TPTC	Mikroalg - flagellat	*Platymonas sp.*	0,00063	µg/l
EC50-72h-tillväxt - TPTC	Mikroalg - diatom	*Skeletonema costatum*	0,92	µg/l
Marint kroniskt				
*NOEC-30d-Imposex RPL-female	Kust-snäcka	*Thais clavigera*	1	ng/l
NOEC-61d-östradiol/tillväxt TPTC	Nätsnäcka	*Nassarius reticulata*	0,25	µg/l

Data från: ECOTOX-Triphenylstannane http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm ; *WHO/IPCS/IRA/01/12, 2007
TPTC=triphenyltennklorid; TPTH=trifenyltennhydroxid

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P B T -

Trifenyltennklorid (TPTC) beräknas vid utsläpp till atmosfären existera i både gasfas och partikulär fas varifrån ämnet kan utfalla som deposition eller brytas ned av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 3 dagar (HSDB-Triphenyltin chloride, 2009).

I jord omvandlas TPTC snabbt till oxider, hydroxider, karbonater eller hydratiserade katjoner TPT^+ vilka beräknas adsorbera starkt till jord och rörligheten blir därför låg i mark. TPTC har ett log K_{OC} på 4 667 ävenså påvisande en mycket låg rörlighet i mark för ämnet. Biodegradering har rapporterats för TPT att ske på <6 veckor aerobt och 6-18 veckor anaerobt. Halveringstider i olika jordar

har setts mellan 30-126 dagar (WHO, CICAD v13, 1999). TPT degraderas främst genom defenylering till DPT samt MPT.
TPT-katjonen samt oxider, hydroxider och karbonater volatiliserar inte från jord eller vatten (HSDB-Triphenyltin chloride, 2009).
I vattenfas omvandlas TPTC snabbt till oxider, hydroxider, karbonater och katjoner, i havsvatten kvarstår ämnet delvis som klorid. TPT-katjonen binder till partiklar och sediment. TPT-föreningar kan reagera med sulfider i sediment bildande bis(trifenyltenn)-sulfid. TPT-katjonen är mottaglig för fotolys i vatten, TPT-OH har setts degradera 72 % vid 36 dagars solljus till DPT-föreningar. Ämnet förväntas biodegradera i vatten på <6 veckor i enlighet med i jord (HSDB-Triphenyltin chloride, 2009).

Halveringstiden för TPTC i jord och vatten uppfyller klart EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012) varför ämnet bör betraktas som persistent.
TPTC har uppmätts med höga BCF-värden på 257-4 100 l/kg i fisk, 7 000 i ostron och 32 500 i en snäcka (*Lymnaea stagnalis*) (WHO, CICAD v13, 1999; WHO/IPCS/IRA/01/12, 2001) varför ämnet klart kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012).

Toxicitetsvärden för akut toxicitet för TPT är mycket låga med lägst värde för algen *Scenedesmus acutus* med EC50 på 0,00262 µg/l, påvisande en mycket hög akut risk. Kroniska NOEC-värdena (för ingen påvisad kronisk effekt) är påvisade på tre olika trofinivåer med lägst NOEC i sötvatten med det extremt låga värdet på 0,05 µg/l för fisk (*Oncorhynchus mykiss*) samt ännu lägre i marin miljö med de extremt låga värdena för mikroalg -flagellaten *Platymonas sp.* på 0,00063 µg/l. Dessa ytterst låga NOEC-värden för TPT:s effektpåverkan är ca 15 000 gånger under EU:s tröskelvärde för toxicitet på 0,01 mg/l (ECHA/REACH, 2012), varför ämnet definitivt motsvarar (**T**) kriteriet.

Baserat på hög akut toxicitet, med EC50 för algen *Scenedesmus acutus* på 0,00262 µg/l (LC/EC50 <1 mg/l) och att ämnet inte är lätt nedbrytbart med hänsyn till biodegradering är TPT klart att betraktas med en riskklassificering som **R50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Referenser

EC 2002/478, 2002. Commission decision of 20 June 2002 concerning the non-inclusion of fentin acetate in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance (notified under document number C(2002) 2199) (Text with EEA relevance) (2002/478/EC). URL: (sidan besökt 2014-06-12) http://scc-gmbh.de/-documents-/4943/80_1_fentin%20acetate_2002_478_EC_EN.pdf

EC 2002/479, 2002. Commission decision of 20 June 2002 concerning the non-inclusion of fentin hydroxide in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance (notified under document number C(2002) 2207) (Text with EEA relevance) (2002/479/EC).

URL: (sidan besökt 2014-06-12) http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2002:164:0043:0044:EN:PDF

EC/RPA 2003. Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of organostannic compounds (excluding use in antifouling paints). Final Report (Draft) - December 2003 prepared for the European Commission with funding provided by the European Tin Stabilisers Association (ETINSA) by Risk & Policy Analysts Limited (RPA).

HSDB-Triphenyltin chloride, 2009. Hazardous Substances Data Bank, Triphenyltin chloride, uppdaterad 2009. URL: (sidan besökt 2014-08-25) http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~XetAzM:1

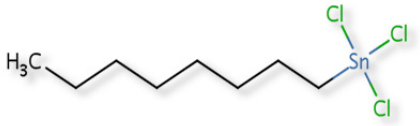
WHO/IPCS/IRA/01/12, 2001. Integrated risk assessment report prepared for the WHO/UNEP/ILO International Programme on Chemical Safety. C - Tributyltin and triphenyltin compounds. Prepared by: Sekizawa J, Suter II G and Birnbaum L. URL: (sidan besökt 2014-06-06) http://www.who.int/ipcs/publications/new_issues/ira/en/

WHO, CICAD v13, 1999. Triphenyltin compounds. Concise International Chemical Assessment Document 13, First draft prepared by Dr. J. Sekizawa, National Institute of Health Sciences, Tokyo, Japan. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. World Health Organization, Geneva, 1999. URL: (sidan besökt 2014-08-25) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=0CDQQFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.who.int%2Fipcs%2Fpublications%2Fcicad%2Fen%2Fcicad13.pdf&ei=13D8U6mHKoHgyQONtIDwBA&usg=AFQjCNHh7KYdOry-BiMyHpbc5mRGKN8vIA&sig2=CzkaLrFgoKTWEbbDjr9TEg

7.51 Monooktyltenn, MOT

Fysikaliska egenskaper

Exempel:	**Monooktyltenn-triklorid**
CAS#:	3091-25-6
MW:	338,3
Eng:	mono-Octyltin-trichloride
IUPAC:	Trichloro(octyl)stannane
Smältpunkt:	<10 °C
Kokpunkt:	150-159 °C
Vattenlöslighet:	0,33 mg/l (20°C)
Ångtryck:	0,55 Pa (25°C)
Log K_{OW}:	2,14
K_{OC}:	68,2 g/l
Henrys lags K_H:	1420 Pa m^3 mol^{-1} (25°C)
pKa:	-



Data från: WHO/CICAD 73, 2006; OECD SIDS MOTC, 2006; ECHA REACH database - Trichlorooctylstannane

Ämnesbeskrivning
Vätska

Bakgrund/användning

Monooktyltenn (MOT) används tillsammans med dioktyltenn (DOT) som PVC-stabilisatorer och som katalysatorer i industriella processer. I Sverige var användningen av MOT och DOT år 2010 enligt kemikalieinspektionen ca 80 ton. Monooktyltennföreningar (MOT) tillverkas alltid som en blandning tillsammans med dioktyltenn (DOT).

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Monooktyltenn, MOT, har ej införlivats i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne.
Alla tenn-organiska föreningar är dock förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av monooktyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Monooktyltenn (MOT) återfanns i 168 av 504 prover (33 %), i alla matriser utom livsmedel (tabell 7:51 a).

I biota återfanns monooktyltenn vid låg frekvens, i 1 av 42 prover (2 %).
I abborre kunde inte MOT påvisas i något av 10 prover, vare sig i 9 prover från 2001(Stockholms innerstad samt insjöar och skärgård) eller i 1 prov från 2012 (Sommen).
I blåmussla påvisades MOT i 1 av 23 prover (4 %, 0,7 ng/g vv), från Skånes kust år 2008 emedan övriga prov kom från västkusten, Öresund samt Hanöbukten.
I fisklever från insjö (2) samt från Skånes kust (3) påvisades ingen MOT, heller inte i fiskmuskel (4).
I livsmedel provtagna 2001-2002 utom kött samt musselkonserv från 2005, återfanns MOT inte i något av 12 prov; kött (1), Väner-öring (1), Väner-lax (2), Östersjö-lax (3), norskodlad lax (1), Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1).
I **mark** påvisades MOT i 2 av 6 prov (33 %) år 2006 med halter mellan 5,4-25 µg/kg TS, vid industrimark i Helsingborg.
I sediment ses halter av MOT i 61 av 135 prov (45 %) från år 2001-2011 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer till halter mellan0,2-31 µg/kg TS.
Av prover från 2005/2006 (28) hade 25 % MOT-halter. Under en stor screening 2008 påvisades MOT i 60 % av proverna (83) från både limnisk och marin miljö samt punktkälla/bakgrundsmiljö.
Prover från 2009-2012 från Vättern och andra insjöar (24) innehöll till 12 % MOT, varvid ingen MOT påvisades i 2 sedimentprover från Sommen år 2012.
Sammantaget ses en minskande närvarofrekvens av MOT i sediment mellan 2005-2012 med en topp år 2008 på 60 % som år 2009-2012 minskat till ca 10 %.
I slam påvisas under år 2001-2012 MOT i 71 av 72 prover (99 %), från avloppsreningsverk samt industri och dagvattensslam, med halter mellan 5,9-12 000 µg/kg TS. Två avvikande höga halter på 1 400 och 12 000 µg/kg TS härrör från industrislam från Helsingborg år 2006.
Vattenprover från 2001-2012 innehöll MOT i 33 av 237 prover (14 %) till halter mellan 0,6-97 ng/l.
Precisering av vattenproverna
MOT påvisades i 16 av 17 *inkommande ARV-vattenprov* (94 %) vid 0,6-97 ng/l och i 10 av 66 (15 %) *utgående ARV-vattenprov* till 0,8-29 ng/l.
I *lakvatten från deponi* (1) identifierades MOT inte alls.
I *ytvatten* från bakgrundsmiljö (18) detekterades ämnet inte men i urban bakgrund i 1 av 58 prov (1,7 %) vid 2,5 ng/l.
I prover från diffust påverkad miljö samt punktkällor påvisades MOT i 6 av 77 prover (8 %) till halter mellan 0,8-4,4 ng/l.

Tabell 7:53 a Detektion av Monooktyltenn (MOT) i prover från Naturvårdsverkets screening-verksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**504**	**168**	**33 %**		
Biota:	42	1	2 %	0,7	ng/g vv
Abborre	*10*	*0*	*0 %*		
Blåmussla	*23*	*1*	*4,3 %*	*0,7*	*ng/g vv*
"Fisklever" Marin	*3*	*0*	*0 %*		
"Fisklever" Limnisk	*2*	*0*	*0 %*		
"Fiskmuskel" Marin	*4*	*0*	*0 %*		
Livsmedel:	12	0	0 %		
Kött	*1*	*0*	*0 %*		
Öring Vänern	*1*	*0*	*0 %*		
Lax Vänern	*2*	*0*	*0 %*		
Lax Östersjön	*3*	*0*	*0 %*		
Lax odlad Norge	*1*	*0*	*0 %*		
Gädda Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Piggvar Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Mussla konserv	*1*	*0*	*0 %*		
Mussla västkusten	*1*	*0*	*0 %*		
Mark	6	2	33 %	5,4-25	µg/kg TS
Sediment	135	61	46 %	0,2-31	µg/kg TS
Slam	72	71	98 %	5,9-210	µg/kg TS
(Avloppsslam)	64	*64*	*100 %*	*(5,9-210)*	*µg/kg TS*
(Industrislam)	2	*2*	*100 %*	*(1 400/12 000)*	*µg/kg TS*
(Dagvattensslam)	6	*5*	*83 %*	*(8-16)*	*µg/kg TS*
Vatten	237	33	14 %	0,6-97	ng/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för monooktyltenn (MOT) på akvatiska organismer är måttlig

Tabell 7:53 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Monooktyltenn (MOT)**

Ändpunkt	Organ-ism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt - MOTC	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	0,22	mg/l
EC50-48h-immob - MOTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	>0,33	mg/l
LC50-96h-mortalitet - MOTC	Fisk	*Brachydanio rerio*	>0,33	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt - MOTC	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	50	µg /l
NOEC-21d-reprod - MOT(EHMA)	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	40	µg /l

Data från: FAO/CICAD 73, 2006
MOTC, monooktyltenntriklorid; MOT(EHMA), monooktyltenn tris(2-etylhexylmerkaptoacetat)

med högst känslighet för alger med EC50 på 0,22 mg/l och något högre värden för fisk och kräftdjur med LC50/EC50 på 0,33 mg/l kring lösligheten för MOT i vatten (tabell 7:47 b).
Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, är låga och observerades på två trofinivåer med 50 µg /l för alger och 40 µg /l för kräftdjur (tabell 7:53 b).

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P b t -

Monooktyltenntriklorid (MOTC) beräknas vid utsläpp till atmosfären att brytas ned av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på ca 13 h (OECD SIDS MOTC, 2006).
MOTC förväntas i jord dissociera i och bilda hydroxider, oxider och katjonen MOT^{3+} vilka adsorberar till organiskt kol och lera och rörligheten i jord blir därför låg. Katjonen volatiliserar heller inte från fuktig jord eller vatten emedan volatilisering från torr jord är en möjlighet i beaktande av ämnets relativt höga ångtryck. MOTC är inte lätt biodegraderbart (OECD SIDS MOTC, 2006) och i jord har en halveringstid för MOT uppskattats till 150 dagar (EC/RPA, 2003).

I vatten har halveringstiden för MOTC beräknats vara 150 dagar (EC/RPA, 2003). Ämnet hydrolyseras dock snabbt i vattenfasen (OECD SIDS MOTC, 2006). I havsvatten med hög salthalt kan MOTC i stor utsträckning kvarstå i form av klorid och kan då förväntas volatilisera och spridas via atmosfären.

Halveringstiden för MOTC i jord och vatten uppfyller EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012) varför ämnet bör betraktas som persistent.
MOTC har beräknats med ett BCF på ca 10 l/kg (OECD SIDS MOTC, 2006) varför ämnet ej kan betraktas som bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012).

Toxicitetsvärden för akut akvatisk toxicitet för MOT är relativt måttliga, påvisande en låg akut risk. Det enda kroniska effektvärden som finns att tillgå är på är ett NOEC på40 µg/l för *Daphnia* magna varför ämnet inte motsvarar (**T**) kriteriet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) varför ämnet inte bör betraktas som toxiskt.

Baserat på relativt hög akut toxicitet, med LC/EC50 mellan 0,22-0,33 mg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) samt inte lätt biodegraderbart bör MOT riskklassas som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Referenser

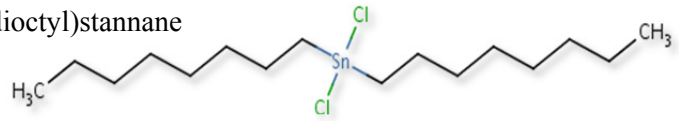
OECD SIDS MOTC, 2006. SIDS Initial Assessment Report and SIDS Dossiers for mono-octyl tin chloride and selected thioesters category. SIAM 23, Jeju, South Korea, 17-20 October 2006. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD).
URL1: (sidan besökt 2014-08-28)
http://webnet.oecd.org/hpv/ui/handler.axd?id=164e9516-d949-48f7-a9d3-97224f980e6b
URL2: (sidan besökt 2014-08-28)
http://webnet.oecd.org/hpv/ui/handler.axd?id=4ab2e651-6732-4f34-85d0-1c7abdcfe65c

WHO/CICAD 73, 2006. First draft prepared by; Dobson S, Howe PD & Floyd P. Mono- and di-substituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds. Concise International Chemical Assessment Document 73. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-organization Programme for the Sound Management of Chemicals. URL: (sidan besökt 2014-08-25) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCMQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.inchem.org%2Fdocuments%2Fcicads%2Fcicads%2Fcicad73.pdf&ei=iH_7U7OPJKX9ywPk_ICwBQ&usg=AFQjCNFKHS-cPcKTTEOWgzsRcxDeFc4TfQ&sig2=A_sUyptwvCJsnBQX5Rs8kA&bvm=bv.73612305,d.bGQ

7.52 Dioktyltenn, DOT

Fysikaliska egenskaper

Exempel:	**Dioktyltenn-diklorid**
CAS#:	3542-36-7
MW:	416
Eng:	dioctyltin dichloride
IUPAC:	dichloro(dioctyl)stannane
Smältpunkt:	47 °C
Kokpunkt:	175 °C
Vattenlöslighet:	0,24-0,28 mg/l (20°C)
Ångtryck:	5,2 x 10^{-4} Pa (25°C)
Log K_{OW}:	5,82
K_{OC}: -beräknad	65 200 g/l
-jord	292 556 g/l
Henrys lags K_H:	0,056 Pa m^3 mol^{-1} (25°C)
pKa:	-



Data från: WHO/CICAD 73, 2006; OECD SIDS DOTC 2006; ECHA REACH database - Dichlorodioctylstannane

Ämnesbeskrivning
Fast ämne

Bakgrund/användning

Dioktyltenn (DOT) används tillsammans med monooktyltenn (MOT) som PVC-stabilisatorer och som katalysatorer i industriella processer. I Sverige var användningen av MOT och DOT år 2010 enligt kemikalieinspektionen ca 80 ton. Dioktyltennföreningar (DOT) tillverkas alltid som en blandning tillsammans med monooktyltenn (MOT).

Regler/förbud

EU:s biocidförordning

Dioktyltenn, DOT, har ej införlivats i EU:s biociddirektiv som existerande verksamt ämne.
Alla tenn-organiska föreningar är dock förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av dioktyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Dioktyltenn (DOT) återfanns i 114 av 500 prover (23 %), inte i biota och livsmedel men i mark, sediment, slam och vatten (tabell 7:52 a).

I biota återfanns dioktyltenn inte alls i 38 prov.
I abborre kunde inte DOT påvisas i något av 10 prover, varav i 9 prover från 2001(Stockholms innerstad samt insjöar och skärgård) eller i 1 prov från 2012 (Sommen). I blåmussla påvisades DOT inte i något av 19 prover från västkusten, Öresund eller Hanöbukten. I fisklever från insjö (2) samt från Skånes kust (4) påvisades ingen DOT, heller inte i fiskmuskel (4).
I livsmedel provtagna 2001-2002 utom kött samt musselkonserv från 2005, återfanns DOT inte i något av 12 prov; kött (1), Väner-öring (1), Väner-lax (2), Östersjö-lax (3), norskodlad lax (1), Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1).
I **mark** påvisades DOT i 1 av 6 prov (17 %) år 2006 med halt på 27 µg/kg TS, vid industrimark i Helsingborg.
I sediment ses halter av DOT i 29 av 135 prov (21 %) från år 2001-2011 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer till halter mellan 0,6-15 µg/kg TS.
Av prover från 2005/2006 (28) hade 25 % DOT-halter. Under en stor screening 2008 påvisades DOT i 23 % av proverna (83) från både limnisk och marin miljö samt punktkälla/bakgrundsmiljö.
Prover från 2009-2012 från Vättern och andra insjöar (24) innehöll till 12 % DOT, varvid 1 av 2 prover från Sommen år 2012 uppvisade DOT (50 %).
Sammantaget ses en minskande närvarofrekvens av DOT i sediment mellan år 2005-2012 från 25 % till ca 10 %.
I slam påvisas under år 2001-2012 DOT i 62 av 72 prover (86 %), från avloppsreningsverk samt industri och dagvattensslam, med halter mellan 1,7-12 000 µg/kg TS. Två avvikande höga halter på 740 samt 12 000 µg/kg TS härrör från industri-dagvattenslam från Helsingborg år 2006.
Vattenprover från 2001-2012 innehöll DOT i 22 av 237 prover (9 %) till halter mellan 0,6-30 ng/l.
Precisering av vattenproverna
DOT påvisades i 9 av 17 *inkommande ARV-vattenprov* (53 %) vid 0,6-30 ng/l och i 6 av 66 (9 %) *utgående ARV-vattenprov* till 0,7-12 ng/l.
I *lakvatten från deponi* (1) identifierades DOT inte alls.
I *ytvatten* från bakgrundsmiljö (18) detekterades ämnet inte men i urban bakgrund i 1 av 58 prov (1,7 %) vid 8,1 ng/l.
I prover från diffust påverkad miljö samt punktkällor påvisades DOT i 6 av 77 prover (8 %) till halter mellan 0,7-2,4 ng/l.

Tabell 7:54 a Detektion av Dioktyltenn (DOT) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**500**	**114**	**23 %**		
Biota:	38	0	0%		
Abborre	*10*	*0*	*0 %*		
Blåmussla	*19*	*0*	*0 %*		
"Fisklever" Marin	*3*	*0*	*0 %*		
"Fisklever" Limnisk	*2*	*0*	*0 %*		
"Fiskmuskel" Marin	*4*	*0*	*0 %*		
Livsmedel:	12	0	0 %		
Kött	*1*	*0*	*0 %*		
Öring Vänern	*1*	*0*	*0 %*		
Lax Vänern	*2*	*0*	*0 %*		
Lax Östersjön	*3*	*0*	*0 %*		
Lax odlad Norge	*1*	*0*	*0 %*		
Gädda Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Piggvar Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Mussla konserv	*1*	*0*	*0 %*		
Mussla västkusten	*1*	*0*	*0 %*		
Mark	6	1	17 %		
Sediment	135	29	21 %	0,6-15	µg/kg TS
Slam	72	62	86 %	1,7-12 000	µg/kg TS
(Avloppsslam)	*64*	*55*	*86 %*	*(1,7-89)*	*µg/kg TS*
(Industrislam)	*2*	*2*	*100 %*	*(740/12 000)*	*µg/kg TS*
(Dagvattensslam)	*6*	*5*	*83 %*	*(3,9-10)*	*µg/kg TS*
Vatten	237	22	9 %	0,6-30	ng/l

Ekotoxikologiska effektnivåer

Den akuta toxiciteten för dioktyltenn (DOT) på akvatiska organismer är måttlig med effektvärden för fisk, kräftdjur och alger kring DOT:s löslighet i vatten kring 0,24-0,28 mg/l (tabell 7:54 b).

Kroniska värden för ej observerad skadeeffekt, NOEC, är måttliga för fisk och kräftdjur men låga för alger med ett NOEC på 20 µg /l (tabell 7:54 b).

Med lägsta NOEC på 40 µg/l observerad för alger (*Scenedesmus subspicatus*) och med tillämpning av en säkerhetsfaktor på 10 för sötvatten och 100 för marina miljöer föreslås för DOT ett gränsvärde (GV), PNEC på 2 µg/l för sötvatten respektive 0,2 µg/l marint.

Tabell 7:54 b Urval av ekotoxikologiska effektnivåer för **Dioktyltenn (DOT)**

Ändpunkt	Organism	Latinskt namn	Halt	Enhet
Sötvatten akut				
EC50-72h-tillväxt - DOTC	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	> mättnad	mg/l
EC50-48h-immob - DOTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	>0,28	mg/l
LC50-96h-mortalitet - DOTC	Fisk	*Brachydanio rerio*	>0,24	mg/l
Sötvatten kroniskt				
NOEC-72h-tillväxt - DOT(EHMA)	Mikroalg	*Scenedesmus subspicatus*	20	µg/l
NOEC-21d-reprod - DOTC	Hinnkräfta	*Daphnia magna*	0,41	mg/l
NOEC-96h - DOTC	Fisk	*Brachydanio rerio*	>0,24	mg/l
Gränsvärden				
$PNEC_{SÖTVATTEN}$			2	µg/l
$PNEC_{MARINT_VATTEN}$			0,2	µg/l

Data från: EC/RAP 2003; FAO/CICAD 73, 2006; ECHA REACH database
dichlorodioctylstannane
DOTC, dioktyltenndiklorid; DOT(EHMA), dioktyltenn- bis(2-etylhexylmerkaptoacetat)

Ackumulerbarhet och nedbrytning - P B t -

Dioktyltenndiklorid (DOTC) beräknas vid utsläpp till atmosfären att brytas ned av fotokemiskt producerade hydroxylradikaler med en halveringstid på 6,5 h (OECD SIDS DOTC, 2006).

Ämnet är starkt hydrofobt med ett mycket högt log K_{OW} på 5,82. DOTC förväntas i jord dissociera i och bilda hydroxider, oxider och katjonen DOT^{3+} vilka adsorberar till organiskt kol och lera och rörligheten i jord blir därför låg. Katjonen volatiliserar heller inte från fuktig jord eller vatten emedan volatilisering från torr jord är en möjlighet i beaktande av ämnets relativt höga ångtryck. DOTC är inte lätt biodegraderbart (OECD SIDS DOTC, 2006) och i jord har en halveringstid för DOTC uppskattats till 150 dagar (EC/RPA, 2003). DOT kan antagas att degraderas till monooktyltenn (MOT) i ett första steg.

I vatten har halveringstiden för DOTC likaså beräknats vara 150 dagar (EC/RPA, 2003). Ämnet hydrolyseras dock snabbt i vattenfasen (OECD SIDS DOTC, 2006). I havsvatten med hög salthalt kan DOTC i stor utsträckning kvarstå i form av klorid och kan då förväntas volatilisera och spridas via atmosfären.

Halveringstiden för DOTC i jord och vatten uppfyller EU:s kriterienorm för persistens (kriterium **P**: $t_{1/2}$ >120 dagar i jord, $t_{1/2}$ >120 dagar i sediment eller $t_{1/2}$ > 40 dagar i sötvatten; ECHA-REACH, 2012) varför ämnet bör betraktas som persistent.

DOTC har beräknats med ett BCF på ca 630 l/kg (OECD SIDS DOTC, 2006) varför ämnet ej kan betraktas som klart bioackumulerande, däremot har ämnet ett mycket högt log K_{OW} på 5,82 varför DOTC kan betraktas som potentiellt bioackumulerande (kriterium **B**: BCF >2 000 l/kg eller log K_{OW} >4,5; ECHA-REACH, 2012).

Toxicitetsvärden för akut akvatisk toxicitet för DOT är relativt måttliga. Det lägsta kroniska effektvärden som finns att tillgå är på är NOEC på 20 µg/l för algen *Scenedesmus subspicatus* varför ämnet inte riktigt motsvarar (**T**) kriteriet för toxicitet (kriterium **T**: <0,01 mg/l; ECHA/REACH, 2012) varför ämnet inte bör betraktas som toxiskt.

Den akuta toxiciteten för DOT är större än lösligheten av ämnet i vatten, >ca 0,3 mg/l, varför toxiciteten blir svårbedömd. Med LC/EC50 kring 0,3 mg/l (LC/EC50 ≤1 mg/l; EC-SANCO, 2002) samt inte lätt biodegraderbart bör DOT riskklassas som **R 50/53**; Mycket giftigt för vattenlevande organismer/kan orsaka skadliga långtidseffekter i vattenmiljön.

Referenser

RPA, 2005. Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Final report - September 2005, prepared for the European Commission by Risk & Policy Analysts limited (RPA). URL: (sidan besökt 2014-06-06) http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/studies/organotins_3rd_report_16_sept_2005_en.pdf

OECD SIDS DOTC 2006. SIDS Initial Assessment Report and SIDS Dossiers for di-octyltin dichloride and selected thioesters category. SIAM 23, Jeju, South Korea, 17-20 October 2006. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). URL1; (sidan besökt 2014-08-28) http://webnet.oecd.org/hpv/ui/handler.axd?id=ce1bfb7e-4bae-41e2-8d84-a38b581ec548 URL": (sidan besökt 2014-08-28) http://webnet.oecd.org/hpv/ui/handler.axd?id=910ed3a2-62b0-442b-ba86-ea47330540ab

WHO/CICAD 73, 2006. First draft prepared by; Dobson S, Howe PD & Floyd P. Mono- and di-substituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds. Concise International Chemical Assessment Document 73. Published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization, and produced within the framework of the Inter-organization Programme for the Sound Management of Chemicals. URL: (sidan besökt 2014-08-25) http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCMQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.inchem.org%2Fdocuments%2Fcicads%2Fcicads%2Fcicad73.pdf&ei=iH_7U7OPJKX9ywPk_ICwBQ&usg=AFQjCNFKHS-cPcKTTEOWgzsRcx-DeFc4TfQ&sig2=A_sUyptwvCJsnBQX5Rs8kA&bvm=bv.73612305,d.bGQ

7.53 Trioktyltenn, TOT

Trioktyltenn används inte som biocid eller industrikemikalie men används som synteskemikalie vid tillverkning av andra oktyltennföreningar samt kan finnas med som en kontaminering i låg fraktion vid tillverkning av mono- och dioktyltenn. Ämnet har hög toxicitet, ett NOEC har påvisats för TOT i sedimentsnäckan *Nassarius obsoletus* på ”20 ng/organism” (imposex; EPA ECOTOX databas), varför denna kontaminering kan få betydelse för miljön.

Alla tenn-organiska föreningar är förbjudna att använda som antifouling-medel på båtar och fartyg i EU.

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av trioktyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Screening av trioktyltenn (TOT) utfördes endast i 4 musselprover från år 2006 vid punktkälla. Inga av musslorna uppvisade någon halt av ämnet.

Sammanfattning

Trioktyltenn (TOT) kan finnas som kontaminering av monooktyltenn (MOT) och dioktyltenn (DOT). MOT och DOT används i stor volym inom plastindustrin men de återfinns likt TOT heller inte i biotaprover (utom ett MOT-fynd i mussla vid fynd-frekvens 5 %). Däremot återfinns MOT och DOT i mycket hög frekvens i framförallt avloppsslam samt hög frekvens i sediment och mark varför dessa matriser borde testas för innehåll av TOT.

Slutsatser

- Trioktyltennföreningar återfins ej i blåmusselprover, antal prover var dock lågt varför nya prover bör tas i större antal.
- Framförallt bör TOT screenas i avloppsslam samt sediment då ämnet ingår som kontaminant i högvolyms-kemikalierna MOT och TOT som återfunnits vid hög frekvens i dessa matriser.

7.54 Tricyklohexyltenn

Tricyklohexyltenn (TCHT) har tidigare använts som akaricid mot växtätande kvalster i främst frukt och grönsaksodlingar. Ämnet fasades ut i Sverige fr.o.m. 1991. I EU i övrigt har ämnet varit vanligt förekommande i vin-, grönsaks- och citrusodlingar samt på prydnadsblommor (50 ton år 2003, EC/RPA, 2005) men är nu förbjudet från år 2009 (EC 2008/296, 2008).

Resultat/diskussion; halter i miljön från screening

Halter av tricyklohexyltenn i miljön uppmätta i Naturvårdsverkets screeningprovtagningar

Tricyklohexyltenn (TCHT) har i screeningverksamheten undersökts i totalt 315 prover under perioden 2000-2012, ***ingen närvaro sågs av ämnet****, i varken biota, livsmedel, mark, sediment, slam eller vatten (tabell 7:55 a).*

I **biota** har ingen halt av TCHT setts i 27 prover. Varken i 10 abborrprover eller i 17 prover av blåmussla.

I livsmedel provtagna 2001 (kött samt musselkonserv från 2005), återfanns TCHT inte i något av 12 prov; kött (1), Väner-öring (1), Väner-lax (2), Östersjö-lax (3), norskodlad lax (1), Östersjö-gädda (1) samt -piggvar (1), musselkonserv (1) samt västkust-mussla (1).

Tabell 7:55 c Detektion av Tricyklohexyltenn (TCHT) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013 (**Utfall: 2000-2012**)

Matris	Antal prov	Antal fynd	Fynd-frekvens	Halter	Enhet
Alla	**315**	**0**	**0 %**		
Biota:	27	0	0 %		
Abborre	*10*	*0*	*0 %*		
Blåmussla	*17*	*0*	*0 %*		
Livsmedel:	12	0	0 %		
Kött	*1*	*0*	*0 %*		
Öring Vänern	*1*	*0*	*0 %*		
Lax Vänern	*2*	*0*	*0 %*		
Lax Östersjön	*3*	*0*	*0 %*		
Lax odlad Norge	*1*	*0*	*0 %*		
Gädda Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Piggvar Östersjön	*1*	*0*	*0 %*		
Mussla konserv	*1*	*0*	*0 %*		
Mussla västkusten	*1*	*0*	*0 %*		
Mark	6	0	0 %		
Sediment	52	0	0 %		
Slam	47	0	0 %		
Vatten	171	0	0 %		

I **mark** påvisades ingen TCHT (6), heller inte i **sediment** (52) i prov från år 2001-2012 väl spritt i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer.
I slam påvisas under år 2005-2012 ingen TCHT i 47 prover från avloppsreningsverk, industrislam och dagvatten.
Vattenprover från 2005-2012 innehöll ingen halt av TCHT i 171 prover; 6 inkommande ARV-vattenprov samt 32 utgående, 24 ytvattenprov från bakgrundsmiljö samt 58 urbana bakgrundsprov samt 51 prov från diffust påverkad miljö och punktkällor.

Slutsatser

- Tricyklohexyltenn (TCHT) undersöktes i 315 prover i ett flertal matriser utan att närvaro av ämnet kunde ses.
- TCHT har varit utfasat från bruk i Sverige sedan 1991 och i EU från 2009.
- TCHT rekommenderas inte fortsatt screening eller övervakning.

Referenser

EC/RPA, 2005. Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Final report - September 2005, prepared for the European Commission by Risk & Policy Analysts limited (RPA). URL: (sidan besökt 2014-06-06) http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/studies/organotins_3rd_report_16_sept_2005_en.pdf

EC 2008/296, 2008. Commission decision of 4 April 2008 concerning the non-inclusion of azocyclotin, cyhexatin and thidiazuron in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing those active substances (notified under document number C(2008) 1187) (Text with EEA relevance) (2008/296/EC). URL: (sidan besökt 2014-08-25) http://www.scc-gmbh.de/New_Regulations_Approvals_Agrochemicals/279_3_cyhexatin_2008_296_EC_EN.pdf

Sammanfattning Organiska Tennföreningar

Organiska tennföreningar (OTC) har varit brett använda i världen som biocider, som antifoulingmedel vid bemålning av båtbottnar och kyltorn, som antislemmedel inom industrin, som träskyddsmedel. OTC har också använts som växtskyddsmedel. Denna användning är i stort utfasad grundat i ämnenas stora och långvariga giftighet för miljö och människa.
OTC är också använda i stora volymer inom industrin vid PVC-tillverkning och som katalysatorer i industriella processer, en användning som fortgår.
Som antifoulingmedel och för övrig biocid verkan har tributyltenn (TBT) och trifenyltenn (TPT) använts omfattande. TBT är från tillverkningen till viss del kontaminerad med tetrabutyltenn (TeBT). Vid nedbrytning gav TBT bildas dibutyltenn (DBT) och monobutyltenn (MBT). Vid nedbrytning av DPT bildas difenyltenn (DPT) samt monofenyltenn (MPT).
Tricyklohexyltenn (TCHT) har tidigare använts som akaricid mot växtätande kvalster i frukt och grönsaksodlingar men är förbjudet sedan 1991 i Sverige och 2009 i EU.
Monooktyltenn (MOT) och dioktyltenn (DOT) används tillsammans som PVC-stabilisatorer och som katalysatorer i industriella processer och innehåller en viss kontamination från trioktyltenn (TOT). DOT degraderas till MOT.
Oktyltennföreningar har inte någon biocid tillämpning men finns med i översikten för helhetsbildens skull.

Samlad sammanfattning och diskussion av halter i miljön påvisade vid Naturvårdsverkets screeningar av Organiska Tennföreningar.

Totalt provtogs 5 537 prover för OTC år 2000-2013 varav 1927 prover visade närvaro av organiska tennföreningar (35 %) (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 1)

Butyltennföreningar: (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 1)
Tributyltenn (TBT) visade totalt 42 % fynd-frekvens % (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 1) trots utfasning i Sverige från 1989 och EU från 2003. I olika matriser var fynd-frekvensen: Slam 100 %, livsmedel 81 %, sediment 80 %, biota 73 %, vatten 16 % och mark 0 %.
TBT-halterna i industrislam (år 2006), indikativa för kontaminering av industrikemikalien DBT med TBT, var måttliga med 23/80 µg/kg TS. TBT-halterna i avloppsslam har minskat från 17-37 (median 23) µg/kg TS år 2005-2006 till 1,6-16 (median 4) µg/kg TS år 2010-2012. I sediment har halterna minskat från 2-880 (median 18) µg/kg TS år 2005-2006 till 1-110 (median 8) µg/kg TS år 2010-2012. I livsmedel återfanns TBT i 100 % av fiskprover från Östersjön och mussla från västkusten, dock var alla prov från år 2001 så ingen tidstrend kan påvisas. I biota kan man se tidstrender av TBT-halter i mussla med en klar minskning från 24-41 ng/g vv år 2002 till 1,3-7,2 ng/g vv år 2011. I vatten är halterna TBT oförändrade

från 1,7-4,1 ng/l år 2005 till 2,5-4,7 ng/l år 2010 men 2011-2012 återfinns ingen TBT i vattenprover. Fynd-frekvensen minskar från 33 % år 2005 till 22 % år 2010 och 0 % år 2011-2012.

Dibutyltenn (DBT) visade totalt 62 % fynd-frekvens. Ämnet är både en processkemikalie och en nedbrytningsprodukt från TBT. I olika matriser var fynd-frekvensen: Slam 100 %, livsmedel 75 %, sediment 93 %, biota 68 %, vatten 33 % samt mark 33 % (industrimark).

DBT-halterna i industrislam (år 2006) var mycket höga med 1 500/8 700 µg/kg TS. I avloppsslam har DBT generellt minskat från 110-350 (median 180) µg/kg TS år 2005-2006 till 30-550 (median 50) µg/kg TS år 20010-2012, dock med ett fåtal toppvärden som ligger högre år 2010-2012. I sediment har DBT-halterna minskat från 1-300 (median 18) µg/kg TS år 2005-2006 till 1-170 (median 5) µg/kg TS år 2011-2012. I livsmedel återfanns DBT i 100 % av fiskprover från Östersjön och mussla från västkusten, dock var alla prov från år 2001 så ingen tidstrend kan påvisas. I biota kan man se tidstrender av DBT-halter i mussla med en klar minskning från 11-94 ng/g vv år 2002 till 1,2-3,3 ng/g vv år 2011. I vatten har halterna av DBT minskat från 3,2-80 (median 7) ng/l år 2005 till 1,2-4,4 (median 1,3) ng/l år 2010 och år 2011-2012 återfinns ingen DBT i vattenprover. Fynd-frekvensen minskar från 93 % år 2005 till 55 % år 2010 och 0 % år 2011-2012.

Monobutyltenn (MBT) visade totalt 84 % fynd-frekvens. Ämnet är både en processkemikalie och en nedbrytningsprodukt från TBT och DBT. I olika matriser var fynd-frekvensen: Slam 100 %, livsmedel 75 %, sediment 93 %, biota 69 %, vatten 78 % samt mark 33 % (industrimark).

MBT-halterna i industrislam (år 2006) var mycket höga med 1 100/8 400 µg/kg TS. I avloppsslam har MBT generellt minskat från 83-320 (median 150) µg/kg TS år 2005-2006 till 40-250 (median 74) µg/kg TS år 2010-2012. I sediment har MBT-halterna minskat från 2-170 (median 27) µg/kg TS år 2005-2006 till 1-64 (median 7) µg/kg TS år 2011-2012. I livsmedel återfanns MBT i majoriteten av fiskprover från Östersjön och i mussla från västkusten, dock var alla prov från år 2001 så ingen tidstrend kan påvisas. I biota kan man se tidstrender av MBT-halter i mussla med en klar minskning från 6-32 ng/g vv år 2002 till 1-1,5 ng/g vv år 2011. I vatten har halterna av MBT minskat något från 1,3-110 (median 5) ng/l år 2005 till 2,5-13 (median 5) ng/l år 2010 och 1,8-6 (median 2) ng/l år 2011-2012. Fynd-frekvensen är konstant hög, 93 % år 2005, 100 % % år 2010 och 77 % år 2011-2012.

<u>Fenyltennföreningar:</u> (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 1)

Trifenyltenn (TPT), utfasat i nom EU från 2003 visade totalt 15 % fynd-frekvens (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 1).

I olika matriser var fynd-frekvensen: Slam 2 %, livsmedel 87 %, sediment 33 %, biota 40 %, vatten 2 % och mark 0 %.

TPT identifierades i slam endast i två prover från 2005-2006, med 25 µg/kg TS i dagvattenslam samt 6,5 µg Sn/kg TS i avloppsslam. I sediment har TPT-halterna minskat från 4,5-99 (median 6) µg/kg TS år 2005-2006 till 1,4-22 (median 2) µg/kg TS år 2010-2012. I livsmedel återfanns TPT i 100 % av fiskprover från Ös-

tersjön och Vänern samt i mussla från västkusten, dock var alla prov från år 2001 så ingen tidstrend kan påvisas. I biota kan man se en möjlig tidstrend av TBT-halter i mussla med en liten minskning från 0,5-1,3 ng/g vv år 2005 till 0,2-0,4 ng/g vv år 2008 men ingen halt 2011. Dock varierar halterna år från år och ej heller 2002 eller 2006 sågs halter av TPT i mussla tydande på mättekniska problem av låga halter TPT. I vatten finns endast halter av TPT i prover från 2001 men ej från 2002-2011 utom i ett enda prov av utgående vatten från Henriksdals reningsverk i Stockholm med 1,8 ng/l.

Difenyltenn (DPT) visade totalt 19 % fynd-frekvens. Ämnet är en nedbrytningsprodukt från TPT. I olika matriser var fynd-frekvensen: Slam 1 %, livsmedel 14 %, sediment 35 %, biota 15 %, vatten 7 % samt mark 0 %.

I slam finns DPT närvarande i endast ett prov, dagvattensslam från 2006 med 29 µg/kg TS men i övriga prover från år 2004-2012 syns inga halter. I sediment har DBT-halterna minskat från 7-66 (median 12) µg/kg TS år 2005-2006 till 1,9-4,3 µg/kg TS år 2011-2012. I livsmedel återfanns DBT i all fet fisk från Östersjön samt i mussla från västkusten, dock var alla prov från år 2001 så ingen tidstrend kan påvisas. I biota kan man endast se halter av DPT i mussla från 2008 med 2,8 ng/g vv men inte före eller efter. I vatten finns endast halter av DPT i urbant påverkade prover från 2001 samt 2008 i utgående vatten från avloppsreningsverk, med 3,1-7,1 ng/l DPT, men ej i prover från 2002-2006 samt 2011.

Monofenyltenn (MPT) visade totalt 13 % fynd-frekvens. Ämnet är en nedbrytningsprodukt från TPT och DPT. I olika matriser var fynd-frekvensen: Slam 3 %, livsmedel 14 %, sediment 37 %, biota 15 %, vatten 4 % samt mark 0 %.

I slam finns MPT identifierat i endast 3 prover, i avloppsslam från 2005 med 1,1-1,6 µg Sn/kg TS, men i övriga prover från år 2004-2012 syns inga halter. I sediment har MPT-halterna minskat från 2,4-45 (median 9) µg/kg TS år 2005-2006 till 5,1-25 µg/kg TS år 2011. I livsmedel återfanns MPT i odlad lax och strömming, dock var alla prov från år 2001 så ingen tidstrend kan påvisas. I biota ses endast MPT i abborre från år 2000 samt i nätsnäcka år 2003 I vatten finns endast halter av MPT i urbant påverkade prover från år 2001 samt år 2008 i utgående vatten från avloppsreningsverk med 0,7-5,9 ng/l MPT, men ej i prover från 2002-2006 samt 2011

<u>Oktyltennföreningar:</u> (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 1)

Trioktyltenn (TOT), har vid screening av ett fåtal prover visat 0 % fynd-frekvens (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 1). Ämnet har ingen egen tillämpning utan är enbart en kontaminering av DOT och MOT. Enbart 4 musselprover har uppmätts, vid punktkälla från år 2006, varvid ingen halt av ämnet påvisades.

Dioktyltenn (DOT) visade totalt 23 % fynd-frekvens. Ämnet används som industrikemikalie vid PVC-tillverkning och som katalysator. I olika matriser var fynd-frekvensen: Slam 86 %, livsmedel 0 %, sediment 21 %, biota 0 %, vatten 9 % samt mark 17 %.

DOT-halterna i industrislam (år 2006) var mycket höga med 740/12 000 µg/kg TS. I avloppsslam har DOT generellt minskat från 6,2-30 (median 11) µg/kg TS år 2005-2006 till 1,7-9,6 (median 5) µg/kg TS år 2010-2011. I sediment har DOT-

Tabell 7- Tennorganiska föreningar 2 Detektion av samtliga Organiska Tennföreningar (OTC) i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013. Antal prover totalt, prover med detekterad halt samt fynd-frekvens för de olika tennorganiska föreningarna, uppdelat i olika matriser samt totalt.

Screening av Organiska Tennföreningar 2000-2013									
OTC	Antal prov	Livsmedel	Vatten	Biota	Mark	Slam	Sediment		Summa
Alla OTC	Tot	141	2806	471	60	811	1248		5537
	Det	65	539	218	7	435	663		1927
	%	46%	19%	46%	12%	54%	53%		35%
MBT	Tot	16	327	68	6	111	151		679
	Det	12	254	47	2	111	141		567
	%	75%	78%	69%	33%	100%	93%		84%
DBT	Tot	16	327	91	6	111	150		701
	Det	12	107	62	2	111	139		433
	%	75%	33%	68%	33%	100%	93%		62%
TBT	Tot	16	615	89	6	102	187		1015
	Det	13	96	65	0	102	149		425
	%	81%	16%	73%	0%	100%	80%		42%
TeBT	Tot	12	165	27	6	47	52		309
	Det	0	0	0	0	3	8		11
	%	0%	0%	0%	0%	6%	15%		4%
MPT	Tot	14	249	47	6	110	145		571
	Det	2	9	7	0	3	53		74
	%	14%	4%	15%	0%	3%	37%		13%
DPT	Tot	16	249	56	6	110	142		579
	Det	13	17	31	0	1	49		111
	%	81%	7%	55%	0%	1%	35%		19%
TPT	Tot	15	248	42	6	110	135		556
	Det	13	6	17	0	2	45		83
	%	87%	2%	40%	0%	2%	33%		15%
MOT	Tot	12	237	42	6	72	135		504
	Det	0	33	1	2	71	61		168
	%	0%	14%	2%	33%	99%	45%		33%
DOT	Tot	12	237	38	6	72	135		500
	Det	0	22	0	1	62	29		114
	%	0%	9%	0%	17%	86%	21%		23%
TOT	Tot			4					4
	Det			0					0
	%			0%					0%
TCHT	Tot	12	171	27	6	47	52		315
	Det	0	0	0	0	0	0		0
	%	0%	0%	0%	0%	0%	0%		0%

halterna minskat från 2,4-14 (median 3) µg/kg TS år 2005 till 2,1-3 µg/kg TS år 2009-2012. I livsmedel och i biota återfanns ingen DOT. I vatten finns halter av DPT i urbant påverkade prover samt i inkommande och utgående vatten från avloppsreningsverk, med 0,6-30 ng/l DOT, i prover från 2005-2008 men inte 2009-2012.

Monooktyltenn (MOT) visade totalt 33 % fynd-frekvens. Ämnet används som industrikemikalie vid PVC-tillverkning och som katalysator. I olika matriser var fynd-frekvensen: Slam 99 %, livsmedel 0 %, sediment 45 %, biota 2 %, vatten 2 % samt mark 33 %.

MOT-halterna i industrislam (år 2006) var mycket höga med 1 400/12 000 µg/kg TS. I avloppsslam har MOT generellt minskat från 69,6-45 (median 16) µg/kg TS år 2005-2006 till 5,9-39 (median 10) µg/kg TS år 2010-2011. I sediment har DBT-halterna minskat från 2,6-14 (median 5) µg/kg TS år 2005 till 1-3,6 (median 1,2) µg/kg TS år 2009-2011. I livsmedel återfanns ingen halt av MOT. I biota återfanns MOT i endast ett prov av mussla, från år 2008 med halt på 0,7 ng/g vv. I vatten finns halter av MOT i urbant påverkade prover samt i inkommande och utgående vatten från avloppsreningsverk, med 0,6-97 ng/l MOT, i prover från år 2005-2008 utan tidstrend, men ingen halt år 2009-2012.

Tricyklohexyltenn (TCHT)

TCHT Tricyklohexyltenn (TCHT) har i screeningverksamheten undersökts i totalt 315 prover under perioden 2000-2012, alla utan närvaro av ämnet.

Ackumulerbarhet och nedbrytning

I Naturvårdsverkets screeningverksamhet 2000-2013 har inga **luft-**prover analyserats för organiska tennföreningar (OTC).

OTC är mestadels närvarande i miljön som katjoner, eller oxider, hydroxider, karbonater vilka inte beräknas spridas atmosfäriskt med lufttransport. I marin miljö med stor salthalt i vattnet finns dock OTC närvarande till stor del som klorider vilka har hög tendens till volatilisering och luftspridning (Mester and Sturgeon, 2002). En nyligen studie har påvisat OTC i luft på landsbygden, vilket visar att långväga transport av butyltenn och oktyltenn förekommer (Huang and Klemm, 2004).

I Naturvårdsverkets screeninganalys av ett fåtal markprover har OTC-föreningarna DBT, MBT, DOT och MOT påvisats i **mark** år 2005 vid en PVC-industri i Helsingborg.

I avloppsreningsverk hittades OTC i mycket hög frekvens i avloppsslam, i tillkommande vatten samt i utgående vatten.

I avloppsslam sågs: (Tabell 7- Tennorganiska föreningar 2)

Butyltennföreningar - TBT, DBT och MBT i 100 % av proverna med halter på; TBT: 1-37 µg/kg TS; DBT: 17-560 µg/kg TS; MBT: 27-1 200 µg/kg TS. Detta visar dels på att DBT och MBT har en diffus spridning från industri och konsumentprodukter, men ej TBT, dels ser man att TBT och DBT bryts ned med MBT som persistent produkt. Under åren 2005-2012 ses fortsatt högfrekvent närvaro av ämnena men dock vid minskade halter.

Fenyltennföreningar - TPT i 1 % av proverna med halten 6,5 µg/kg TS. Ingen DPT. MPT i 3 % av proverna vid 1-1,6 µg Sn/kg TS. Detta visar på den tidigare användningen av fenyltennföreningar som växtskyddsmedel med diffus spridning till avloppsreningsverken.

Oktyltennföreningar - DOT i 86 % av proverna, vid 1,7-89 µg/kg TS. MOT i 100 % av proverna vid 5,9-210 µg/kg TS.

Detta visar på oktyltennföreningars vida användning i PVC-produkter och andra konsumentprodukter med stor diffus spridning. Även påvisas hög fyndgrekvens och höga halter av MOT påvisande bidrag från nedbrytning av DOT.

Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 2 Detektion av **Organiska Tennföreningar (OTC)** i prover från Naturvårdsverkets screeningverksamhet av farliga ämnen år 2000-2013. Fynd-frekvens av OTC-föreningar samt deras halter i slam, inkommande samt utgående vatten från avloppsreniongsverk, industrislam, dagvattensslam och sediment.

Förekomst av Organiska Tennföreningar i avloppsreningsverk, övrigt slam, ytvatten och sediment år 2000-2013								
OTC	Avlopps-slam µg/kg TS	Inkommande vatten ng/l	Utgående vatten ng/l	Industri-slam µg/kg TS	Dagvattens-slam µg/kg TS	Ytvatten bakgrund ng/l	Ytvatten påverkat ng/l	Sediment µg/kg TS
MBT	27-1 200	3,5-180	1,1-110 (ind. 570/710)	1 100/8 700	21-140	1,0-24	1-50	1,3-2 900
	100%	**100%**	**77%**	**100%**	**100%**	**76%**	**77%**	**93%**
DBT	17-560	8,2-270	1-54 (ind. 130/2700)	1 500/8 700	17-150	1,2-9,2	1,1-13	0,4-3 400
	100%	**100%**	**56%**	**100%**	**100%**	**18%**	**24%**	**93%**
TBT	1-37	2,5-14	0,6-1,4	28/80	22-41	1,0-7	1,0-7	1-30 000
	100%	**41%**	**3%**	**100%**	**100%**	**16%**	**16%**	**80%**
TeBT				8,4	2-3,2			1-8,5
	0%	**0%**	**0%**	**50%**	**33%**	**0%**	**0%**	**15%**
MPT	1-1,6		0,7-5,9				0,01-4 ng Sn/l	0,5-120
	3%	**0%**	**4%**	**0%**	**0%**		**7%**	**37%**
DPT			3,1-7,1	29			0,02-4,7 ng Sn/l	0,5-1 200
	0%	**0%**	**17%**	**50%**	**0%**	**0%**	**7%**	**35%**
TPT	6,5		1,8		25		0,01-4,2 ng Sn/l	0,1-170
	1%	**0%**	**1,5%**	**0%**	**17%**	**0%**	**6%**	**33%**
MOT	5,9-210	0,6-97	0,8-29	1 400/12 000	8,0-16	2,5	0,8-4.4	0,2-31
	100%	**94%**	**15%**	**100%**	**83%**	**2%**	**8,0%**	**46%**
DOT	1,7-89	0,6-30	0,7-12	740/12 000	3,9-10	8,1	0,7-2,4	0,6-15
	86%	**53%**	**9%**	**100%**	**83%**	**1,7%**	**8%**	**21%**

I industrislam sågs: (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 2)
Butyltennföreningar - TBT, DBT och MBT i 100 % av industrislam med halter på; TBT: 28/80 µg/kg TS; DBT: 1 500/8 700 µg/kg TS; MBT: 1 100/8 700 µg/kg TS Dessutom återfanns TeBT i industrislam vid 8,4 µg/kg TS (50 % fynd-frekvens). Detta visar på visande på punktkälle-spridning av MBT och DBT i mycket höga halter från deras industriella användning samt påvisar en mindre kontaminering av TBT. De höga halterna av MBT reflekterar även nedbrytning från DBT/TBT.
Fenyltennföreningar - Ingen TPT. DPT i 50 % av proverna vid 29 µg/kg TS. Ingen MPT.
Oktyltennföreningar - DOT och MOT i 100 % av industrislam med halter på DOT vid 740/12 000 µg/kg TS samt MOT vid 1 400/12 000 µg/kg TS. Dessa mycket

höga halter påvisar oktyltennföreningarnas mycket stora användning inom PVC- och annan industri samt nedbrytning av DOT till MOT.

I dagvattensslam sågs: (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 2)
Butyltennföreningar - TBT, DBT och MBT i 100 % av proverna med halter på; TBT: 22-41 µg/kg TS; DBT: 17-150 µg/kg TS; MBT: 21-140 µg/kg TS. Dessutom återfanns TeBT i dagvattensslam (33 %) vid 2-3,2 µg/kg TS. Detta visar på butyltennföreningarnas diffusa spridning från industri och konsumentprodukter.
Fenyltennföreningar - TPT i 17 % av proverna med halten 25 µg/kg TS. Ingen DPT eller MPT.
Oktyltennföreningar - DOT i 83 % av proverna, vid 3,9-10 µg/kg TS. MOT i 83 % av proverna vid 8-16 µg/kg TS.
Detta visar på oktyltennföreningars vida användning i PVC-produkter och andra konsumentprodukter med stor diffus spridning. Även påvisas hög fyndgrekvens och höga halter av MOT påvisande bidrag från nedbrytning av DOT.

I vatten från avloppsreningsverk sågs: (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 2)
Butyltennföreningar - TBT i 41 % av inkommande vatten vid 2,5-14 ng/l och i 3 % av utgående vatten vid 0,6-1,4 ng/l. DBT i 100 % av inkommande vatten till 8,2-270 ng/l och i 56 % utgående vatten vid 1-54 ng/l, utom i två avvikande prov från Helsingborgs ARV med 130 samt 2 700 ng/l, troligen med industriellt ursprung. MBT i 100 % av inkommande vatten vid 3,5-180 ng/l och i 77 % av utgående vatten vid 1,1-110 ng/l, utom i två avvikande prov från Helsingborgs ARV år 2008 med 570 samt 710 ng/l, troligen med industriellt ursprung.
Detta visar på att DBT och MBT har en stor diffus spridning från industri och konsumentprodukter, men ej TBT, och att TBT och att DBT bryts ned till MBT. Över hälften av utgående vatten innehåller DBT och MBT vilket innebär omfattande vidare spridning till vattenmiljön.
Fenyltennföreningar - TPT i 0 % av inkommande vatten men i 1,5 % av utgående vatten vid 1,8 ng/l. DPT i 0 % av inkommande vatten men i 17 % av utgående vatten vid 3,1-7,1 ng/l. MPT i 0 % av inkommande vatten men i 4 % av utgående vatten vid 0,7-5,9 ng/l.
Detta visar på den tidigare användningen av fenyltennföreningar som växtskyddsmedel med diffus spridning till avloppsreningsverken.
Oktyltennföreningar - DOT i 53 % av inkommande vatten vid 0,6-30 ng/l och i 9 % av utgående vatten vid 0,7-12 ng/l. MOT i 94 % av inkommande vatten vid 0,6-97 ng/l och i 15 % av utgående vattenprov vid 0,8-29 ng/l
Detta visar på oktyltennföreningars vida användning i PVC-produkter och andra konsumentprodukter med stor diffus spridning. Även påvisas hög fyndgrekvens och höga halter av MOT påvisande bidrag från nedbrytning av DOT.

I lakvatten identifierades inga organiska tennföreningar alls.

I ytvatten sågs: (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 2)

Butyltennföreningar TBT i ytvatten från bakgrundsmiljö i 16 % vid 1-7 ng/l och i påverkad miljö/ punktkällor i 16 % vid 0,5-7 ng/l. DBT från bakgrundsmiljö i 18 % vid 1,2-9,2 ng/l och i påverkad miljö/punktkällor i 24 % vid 1,1-13 ng/l. MBT från bakgrundsmiljö i 76 % vid 1,2-24 ng/l och från påverkad miljö/ punktkällor i 77 % vid 1-50 ng/l.
Detta visar dels på att TBT har en omfattande spridning i vattenmiljö både i bakgrundsmiljö och i påverkad miljö från dess bruk som antifoulingbiocid. Dock ses en klart större halt i påverkad miljö än i bakgrund. Halten av MBT är också mycket högre än av TBT och DBT, visande på MBT som persistent nedbrytningsprodukt från TBT och DBT.
Fenyltennföreningar - I ytvatten från bakgrundsmiljö sågs ingen TPT men från påverkad miljö/punktkällor i 6 % vid 0,01-4,2 ng Sn/l. Ingen DPT sågs i bakgrundsmiljö men från påverkad miljö/punktkällor i 7 % vid 0,02-4,7 ng Sn/l. Ingen MPT sågs i bakgrundsmiljö men från påverkad miljö/punktkällor i 7 % vid 0,01-4 ng Sn/l.
Detta visar på den tidigare användningen av fenyltennföreningar från dess bruk som antifoulingbiocid. Fynd-frekvenser och halter är låga visande på ämnenas snabbare nedbrytning jämfört med butyltennföreningar.
Oktyltennföreningar - DOT i ytvatten från urban bakgrundsmiljö i 1,7 % vid 8,1 ng/l och i påverkad miljö/punktkällor påvisades i 8 % vid 0,7-2,4 ng/l. MOT från urban bakgrundsmiljö i 1,7 % vid 2,5 ng/l och i påverkad miljö/punktkällor i 8 % vid 0,8-4,4 ng/l.
Detta visar på oktyltennföreningars vida användning i PVC-produkter och andra konsumentprodukter med stor diffus spridning.

I sediment sågs: (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 2)
Butyltennföreningar finns alla väl spridda i sediment i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer. TBT i 80 % vid 1-30 000 µg/kg TS. DBT i 93 vid 0,4-3 400 µg/kg TS. MBT i 93 % vid 1,3-2 900 µg/kg TS.
Detta visar dels på att TBT har en omfattande spridning i vattenmiljö både i bakgrundsmiljö och i påverkad miljö från dess bruk som antifoulingbiocid. Halten av TBT är också mycket högre än av DBT och MBT, visande på ämnets höga persistens även om höga halter finns även av nedbrytningsprodukterna DBT och MBT.
Fenyltennföreningar finns alla väl spridda i sediment i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer. TPT i 33 % vid 0,1-170 µg/kg TS.
DPT i 35 % vid 0,5-1 200 µg/kg TS. MPT i 37 % vid 0,5-120 µg/kg TS.
Detta visar på den tidigare användningen av fenyltennföreningar från dess bruk som antifoulingbiocid. Fynd-frekvenser och halter är relativt låga visande på ämnenas snabbare nedbrytning jämfört med butyltennföreningar.
Oktyltennföreningar finns alla väl spridda i sediment i både skärgård och insjöar, kring hamnar och i bakgrundsmiljöer. DOT i 21 % vid 0,6-15 µg/kg TS. MOT i 45 % vid 0,2-31 µg/kg TS. Detta visar på oktyltennföreningars vida användning i PVC-produkter och andra konsumentprodukter med stor diffus spridning.

Summering persistens, bioackumulering och toxicitet

Butyltennföreningar - (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 3)
TBT är både **P**ersistent, **B**ioackumulerande och **T**oxiskt.
Ämnet ses långvarigt upplagrat i slam och sediment och förekommer i vattenprover där dock MBT dominerar. TBT är också rikligt bioackumulerande i fisk, mollusker och alger. Den akvatiska toxiciteten är mycket hög för fisk och blötdjur, t.ex. med hormonstörning och s.k. imposex i nätsnäcka.
TEBT beräknas ha samma egenskaper som TBT, **P**ersistent, **B**ioackumulerande och **T**oxisk.
DBT är också **P**ersistent men dock inte lika **b**ioackumulerande. DBT har emellertid också hög akvatisk **T**oxicitet.
MBT är **P**ersistent men ej **b**ioackumulerande och måttligt **t**oxisk.

Fenyltennföreningar - (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 3)
TPT är **P**ersistent och **B**ioackumulerar kraftigt i fisk ostron och snäcka. Ämnet har också mycket hög akvatisk **T**oxicitet, t.ex. med hormonstörning och s.k. imposex i nätsnäcka.
DPT och **MPT** är båda **P**ersistenta men ej **b**ioackumulerande och ej klart klassificerade som **t**oxiska. Detta beror på att inga kroniska effektvärden finns att tillgå för dem. Emellertid finns det akuta effektvärdsen för den marina mikroalgen *Platymonas sp.* med mycket låga EC50 effektvärden för MPT och DPTpå 80 resp. 25 ng/l varför även DPT och MPT bör betraktas som potentiellt toxiska.

Oktyltennföreningar- (Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 3)
DOT och **MOT** är båda **P**ersistenta men ej klart **b**ioackumulerande och ej klassificerat **t**oxiska då de uppvisar en måttlig kronisk toxicitet.

Tabell 7 - Tennorganiska föreningar 3 Fysikaliska parametrar samt halveringstider för degradering i miljön **för samtliga tennorganiska föreningar** i Naturvårdsverkets screeningverksamhet år 2000-2013.

Egenskap	Vattenlöslighet pH 4-7	Ångtryck	Log K_{ow}	K_{oc}	Henrys lags K_H	BCF akvatiskt	$t_{1/2}$-jord/ $t_{1/2}$-vatten	PBT ?	Lägsta akvatiska effektvärden Akut/ Kroniskt
Enhet	mg/l	Pa		ml/g	Pa m^3 mol^{-1}	l/kg	dagar		
MBT	8,2	5,84	0,18	ber 1,76 sed 75 354	201	ber 3	150/ 150	**P**bt	**25 mg/l** EC50 (*Daphnia magna*)
DBT	36	0,15	0,97-1,89	ber 42,8 jord 61 664 sed 223 867	1,27	fisk 12	122/ 150	**P**b**T**	**43 µg/l** EC50 (*Scenedesmus obliquus*) **2 µg/l** NOEC (*Mytilus edulis*)
TBT	10	1,0	4,76	sed 90 800	2×10^{-2}	fisk 24-1976 mollusker 2000- 180 427	105-150/ 6-245 Anaerobt sediment: 2-3 år	**PBT**	**1,3 µg/l** LC50 (*Oncorhynchus mykiss*) **0,001 µg/l** NOEC (*Nucella lapillus*)
TeBT	olösl.	0,64	9,4	sed 101 400	607 903	ber 100	som **TBT**	PBT	**2 µg/l** EC50 (*Daphnia magna*)
MPT	1,4 x 10^4	37	-0,08	318	163			**P**bt	**0,08 µg/l** EC50 (*Platymonas sp.*)
DPT	50	0,12	1, 38	183	5,46			**P**bt	**0,025 µg/l** EC50 (*Platymonas sp.*)
TPT	40	2,1 x 10^{-5}	4,2	4 677	0,00675	fisk 800		**PBT**	**0,00063 µg/l** EC50 (*Platymonas sp.*) **0,25 µg/l** NOEC (*Nucella reticulata*)
MOT	0,33	0,55	2,14	68,2	1420	ber 10	150/ 150	**P**bt	**220 µg/l** EC50 (*Scenedesmus subspicatus*) **40 µg/l** NOEC (*Daphnia magna*)
DOT	0,26	5,2 x 10^{-4}	5,82	ber 65 200 jord 292 556	0,056	ber 630	150/ 150	**PB**t	**>0,24 mg/l** LC50 (*Brachydanio rerio*) **20 µg/l** NOEC (*Scenedesmus subspicatus*)
TOT								-	**20 ng/organism** NOEC (*Nassarius obsoletus*)

ber = beräknad sed=sediment

Ekotoxikologiska effektnivåer

TBT

Oslo-Pariskommisionen (OSPAR) har tagit fram högsta värden för TBT där inga ekotoxikologiska effekter anses förekomma, denna nivå EAC (ekotoxikological safety level) är i vatten 0,1 ng/l, i mussla 12 µg/kg TS samt 10 ng/kg TS för sediment (OSPAR 2011).

Hälsorisker

Undersökningar i människa visar på att tennorganiska föreningar (OTC) finns i blodsystemet (Kannan et al., 1999) och i lever (Nielsen J B & Strand J, 2002). Det har också visats att butyltenn-föreningar kan passera blod-hjärn-barriären och att de utövar en immunosuppressiv effekt på människa (OSPAR commission, 2000). Vissa akuta hälsoproblem från OTC-föreningar har observerats i yrkesarbetare som blandar antifouling-färg eller gummivulkaniserare. Hälsoeffekter består i irriterade andningsvägar och allvarlig hud- och ögonirritation (Rotterdam Convention, 2009). Majoriteten av den mänskliga befolkningen är emellertid exponerad för OTC-ämnen via födan. I en finsk studie där mängden dagligt intag av OTC räknades ut (Rantakokko et al., 2006) visade resultatet visade på att OTC-nivån i födointaget endast motsvarade 1 % av ett grupp-TDI (Tolerabelt Dagligt Intag), för TBT, DBT, DOT och DPT, på 0.27µg/kg eller 0,1 µg/kg kv/dag som Sn, föreslaget av Europiska kommissionen (EC RPA, 2005). För en person med stort fisk- och skaldjursintag kan risken dock vara högre. och stor oro har t.ex. setts för taiwanesiska fiskare med stort födointag av TBT (Chien et al., 2002).
Det har också visats att TBT och vissa andra xenobiotika kan öka antalet fettceller eller öla inlagringen av fett i existerande fettceller, så kallad obesogen effekt (Grün & Blumberg, 2006; Janesick & Blumberg, 2011).

Utsläpp till miljön/spridningsvägar

Tennorganiska föreningar sprids till miljön via många vägar (OSPAR 2011).

- Läckage, erosion från antifoulingfärg på undervattensstrukturer och båtar (TBT/TPT) och utsläpp och förluster i hamnaktiviteter (TBT).
- Utsläpp till havs av OTC-kontaminerat material från användning i hamnar (TBT/DBT)
- Industriella utsläpp från produktion av alla OTC-föreningar.
- Från industriell användning av DBT/MBT och DOT/MOT-föreningar som stabiliserare i plast och som katalysatorer.
- Användandet av TBT för träskydd och -konservering; vid applicering, läckage och deponi av byggavfall.
- Från användandet av konsumentprodukter innehållande PVC-plast (DBT/MBT/DOT/MOT).

- Från användandet av antiseptika innehållande OTC i olika produkter.
- Från användandet av TPT i jordbruk främst som växtskyddsmedel i potatisodling.
- Diffusa urbana utsläpp via dagvatten: DBT, MBT, DOT, MOT
- Hushåll och industrier via reningsverk: DBT, MBT, DOT, MOT
- Via orenade tekniska produkter kan DBT inkludera fraktioner av TBT och TeBT samt DOT fraktioner av TOT.
- Organiska tennföreningar kan lufttransporteras. Därför kan föreningarna även förekomma i avlägsna inlandsregioner. OTC-förekomst i marken härrörde från industrin

Slutsatser

- Tennorganiska föreningar (OTC) är i högsta grad närvarande och väl spridda i alla matriser.
- Högst närvaro finns i avloppsslam, industrislam, dagvattensslam och sediment. Höga halter av OTC finns även rapporterat från biota, särskilt i fet fisk och mussla.
- Den tidigare omfattande användningen av tributyltenn (TBT) och trifenyltenn (TPT) som antifoulingmedel på fritidsbåtar och fartyg är i stort helt utfasad och har under lång tid varit begränsad i Sverige. Trots detta förekommer särskilt butyltennföreningar i höga frekvenser och halter i marin miljö, särskilt kring hamnar och marinor men även vitt spritt även långt ut till havs.
- TBT-halterna som förekommer i ytvatten, även från bakgrundsmiljöer, samt i inkommande och utgående avloppsvatten, överstiger alla OSPAR:s rekommenderade gränsvärden för icke ekologisk påverkan, oftast kraftigt.
- TBT-halterna i mussla överstiger likaså kraftigt OSPAR:s gränsvärden.
- TBT-halterna i sediment överstiger likaså mycket kraftigt OSPAR:s rekommenderade gränsvärden.
- Bruket av butyltenn- och oktyltennföreningar i plaster orsakar diffusa utsläpp i urbana miljöer särskilt i avloppsreningsverk.
- TBT och DBT dealkyleras till MBT i avloppsreningsverk.
- Butyltenn- och oktyltennföreningar kan läcka till miljön från industrier där de används.
- Butyltennföreningar återfanns i alla områden och matriser som undersökters och DBT och MBT var de mest talrikt förekommande OTC-föreningarna.
- Oktyltennföreningar förekom framförallt i slam och vatten i avloppsreningsverk, i industri- och dagvattensslam men även i sediment. Oktyltenn förekom inte i livsmedel eller i biota utom i ett enstaka musselprov.
- Fenyltennföreningar återfanns i både sötvattensmiljö och marint, främst i anslutning till sjöfart, och kunde ses i hög frekvens och halt i livsmedel (kött, fisk och musslor) samt i biota (fisk och blötdjur).

- Fisk och andra födovaror innehöll butyltenn- och fenyltennföreningar.
- Nivån av tennorganiska föreningar överstiger generellt risknivåer för hälsa och miljö.
- En fortsatt regelbunden övervakning av butyltenn-, fenyltenn- och oktyltennföreningar är högeligen nödvändig.

Referenser

Chien L-C, Hung T-C, Choang K-Y, Yeh C-Y, Meng P-J, Shieh M-J & Han B-C, 2002. Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. Science of the Total Environment, Volume 285, Issues 1–3, 21 February 2002, 177–185.

EC/RPA, 2005. Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Final report - September 2005, prepared for the European Commission by Risk & Policy Analysts limited (RPA). URL: (sidan besökt 2014-06-06) http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/studies/organotins_3rd_report_16_sept_2005_en.pdf

Grün F & Blumberg B, 2006. Environmental Obesogens: Organotins and Endocrine Disruption via Nuclear receptor Signaling. Endocrinology 147(6) (Supplement): S50-S55.URL: (sidan besökt 2014-09-02) http://press.endocrine.org/doi/full/10.1210/en.2005-1129

Huang J-H & Klemm O, 2004. Atmospheric speciation of ionic organotin, organolead and organomercury compounds in NE Bavaria (Germany), in: Atmospheric Environment 38, 5013-5023.

Janesick & Blumberg, 2011. Endocrine disrupting chemicals and the developmental programming of adipogenesis and obesity. Birth Defects Research, Part C, Embryo Today 2011(Mar);93(1):34-50. doi: 10.1002/bdrc.20197

Kannan K, Senthilkumar K & Giesy J P, 1999. Occurrence of butyl compounds in human blood. Environmental Science & Technology 33: 1776–1779.

Sturgeon RE & Mester Z, 2002. Analytical applications of volatile metal derivatives. Applied Spectroscopy, Vol. 56 (8), 202A-213A.

Nielsen J B & Strand J, 2002.Butyltin compounds in human liver, 2002. Environmental Research, (88):2, 129-133.

OSPAR, 2000. OSPAR Commission 2000 (Update 2004). OSPAR Background Document on Organic Tin Compounds. URL: (sidan besökt 2014-09-02) http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00103/p00103_bd%20on%20organotin%202004%20update.pdf

OSPAR, 2011. Background Document on Organic tin compounds. http://www.google.se/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCgQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.ospar.org%2Fdocuments%2Fdbase%2Fpublications%2Fp00535%2Fp00535_background%2520on%2520organic%2520tin%2520compounds_update%25202011.pdf&ei=FYv8U4fAIIqCzAOT44GIBQ&usg=AFQjCNF4x6csUNUZSwAmpFoJl9wc29hOTQ&sig2=DKmxPGYHrxuP3U15xUEO5A

Rantakokko P, Kuningaskatri T, Saastamoinen K, & Vartiainen T, 2006. Dietary intake of organotin compounds in Finland: A market-basket study. Food Additives and Contaminants, August 2006; 23(8): 749–756

Rotterdam Convention, 2009. Operation of the prior informed consent procedure for banned or severely restricted chemicals, Decision Guidance Document. Tributyltin compounds. URL: (sidan besökt 2014-09-02) http://www.pic.int/Portals/5/DGDs/DGD_TBT_EN.pdf

Biociders spridning i miljön och deras hälso- och miljörisker

Screening år 2000-2013
En kunskapsöversikt

STAFFAN E. TJUS

RAPPORT 6634

NATURVÅRDSVERKET
ISBN 978-91-620-6634-5
ISSN 0282-7298

Rapporten uttrycker nödvändigtvis inte Naturvårdsverkets ställningstagande. Författaren svarar själv för innehållet och anges vid referens till rapporten.

Rapporten beskriver 56 olika biociders förekomst och utbredning i svensk natur & miljö under åren 2000-2013 samt deras eventuella risker för miljö och hälsa. En översikt ges över biocidernas verkan, användning, spridning, persistens, ackumulering, miljötoxicitet samt hälsopåverkan. Med detta som grund ges också rekommendationer för åtgärder.

Biocider har stor påverkan på våra liv och vår miljö! De ingår i stor utsträckning i vår vardag i produkter som schampo, krämer, kosmetika, tvättmedel, insektsmedel, desinfektionsmedel, impregnerat trävirke, i läkemedel, i plastprodukter och behandlad frukt. Biociderna sprids även till miljön från industriellt bruk.

Många av biociderna är debatterade och ifrågasatta, som triklosan, parabener och imidakloprid, det sistnämnda nyligen jämfört med ddt i sin påverkan på insekter och fåglar. Det har också tillkommit nya typer av antibakteriella konsumentartiklar med ”nanopartiklar” av t.ex. Silver eller triklosan som används i ”funktionella kläder” vilka kan få en stor framtida miljöpåverkan.

Andra mycket farliga biocider är redan utfasade från bruk, som organiska tennföreningar och pentaklorfenol, vilka dock ändå i stor utsträckning dröjer sig kvar då de är persistenta och bioackumulerande och samtidigt toxiska.

Naturvårdsverket 106 48 Stockholm. Besöksadress: Stockholm – Valhallavägen 195, Östersund – Forskarens väg 5 hus Ub. Tel: 010 698 10 00, fax: 010 698 10 99, e-post: registrator@naturvardsverket.se Internet: www.naturvardsverket.se **Beställningar** Ordertel: 08 505 933 40, orderfax: 08 505 933 99, e-post: natur@cm.se Postadress: Arkitektkopia AB, Box 11093, 161 11 Bromma. Internet: www.naturvardsverket.se/publikationer