



Datablad för Irgarol

Kemakta Konsult AB
Institutet för Miljömedicin

Juni 2016

Innehåll

Inledning	1
<i>Generella riktvärden för Irgarol</i>	1
<i>Ämnesidentifikation</i>	1
Fysikaliska och kemiska uppgifter	2
<i>Fördelningskoefficienten mellan jord och vatten, K_d</i>	2
<i>Fördelningskoefficienter för organiska och flyktiga ämnen, K_{oc}, K_{ow} och H</i>	2
<i>Frifasgräns</i>	2
Bioupptagsfaktorer	3
<i>Upptag i växter</i>	3
<i>Upptag i fisk</i>	3
Toxicitetsparametrar	3
Övrig exponering	3
Cancerklassning.....	3
Hudupptag.....	3
Akuttoxicitet.....	3
TDI/Oral risk	4
RfC/Inhalationsrisk	4
Skydd av grundvatten	4
Skydd av markmiljö	4
<i>Markmiljö, känslig markanvändning</i>	5
<i>Markmiljö, mindre känslig markanvändning</i>	5
<i>Hänsyn till bioackumulering</i>	5
Bakgrundshalter i jord	6
Skydd av ytvatten	6
Referenser	7

Inledning

Detta dokument redovisar underlaget till val av ämnesparametrar för Irgarol i modellen för beräkning av riktvärden i förorenad mark. För parameterdefinitioner och en beskrivning av hur parametrarna används vid riktvärdesberäkning hänvisas till rapporten "Riktvärden för förorenad mark, Modellbeskrivning och vägledning" (Naturvårdsverket, 2009). Databladet är framtaget av Kemakta Konsult AB och Institutet för Miljömedicin på uppdrag av Naturvårdsverket.

Parametervärdena som redovisas nedan är framtagna för användning i riktvärdesmodellen och rekommenderas inte som bedömningsgrunder för andra ändamål, t.ex. bedömning av ytvattenhalter eller bedömning av grundvattenhalter.

Generella riktvärden för Irgarol

Generella riktvärden för Irgarol i mark

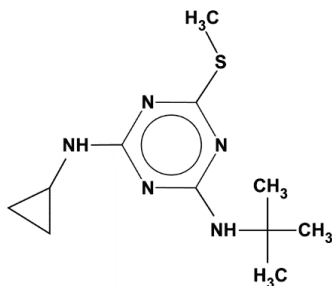
	Generella riktvärden	
Känslig markanvändning (KM)	0,004	mg/kg TS
Mindre känslig markanvändning (MKM)	0,015	mg/kg TS

Riktvärdet för KM styrs av skydd av markmiljön. Kravet på skydd av grundvatten är något högre, 0,04 mg/kg. Riktvärdet för skydd av ytvatten ligger på 0,14 mg/kg TS och skydd av hälsa är mycket högre, 76 mg/kg TS. Intag av växter är den dominerande exponeringsvägen för människor, men intag av dricksvatten är också en viktig exponeringsväg.

Även riktvärdet för MKM styrs av kravet på skydd av markmiljön. Riktvärden för skydd av grundvatten och skydd av ytvatten ligger ungefär en faktor 10 högre (0,13 respektive 0,14 mg/kg TS). Det hälsoriskbaserade riktvärdet är mycket högre.

Ämnesidentifikation

Irgarol (CAS nr 28159-98-0) är varunamnet för cybutrin eller cybutryne, en triazinförening (IUPAC namn: N-tert-butylamino-N-cyklopropylamino-6-metyltio-1,3,5-triazin-2,4-diamine).



Struktur för Irgarol

Irgarol orsakar en specifik och mycket effektiv störning på fotosyntes i växter och är därför effektiv mot algpåväxt. Ämnet har därför använts som biocid, huvudsakligen för båtbottnskydd, men även som konserveringsmedel i andra ytbeläggningar, fibrer, läder,

gummi, polymerer och byggnadsmaterial. Idag finns inga godkända preparat innehållande Irgarol registrerade i Sverige.

Irgarol bryts ned mikrobiellt eller genom fotolys, men betecknas som ”inte lättnedbrytbart”. Nedbrytningsprodukterna har bedömts vara mindre biologiskt aktiva än Irgarol, men kan vara persistenta i miljön.

Fysikaliska och kemiska uppgifter

Irgarol kan förväntas under normala förhållanden i miljön förekomma i neutral form (EU, 2011a). Fastläggning i mark och sediment kan därför förväntas ske genom hydrofoba reaktioner och beskrivas med en fördelningsfaktor för organiskt kol K_{oc} .

Fördelningskoefficienten mellan jord och vatten, K_d

Fastläggningen i jorden av Irgarol beräknas med fördelningsfaktorn mellan vatten och organiskt kol, se nedan. Detta innebär att K_d -värdet inte anges i riktvärdesmodellen.

Fördelningskoefficienter för organiska och flyktiga ämnen, K_{oc} , K_{ow} och H

Parametervärden i riktvärdesmodellen, fördelningsfaktorer mellan vatten och organiskt kol (K_{oc}), oktanol och vatten (K_{ow}) samt Henrys konstant (H) för Irgarol

K_{ow}	l/kg	8900
K_{oc}	l/kg	1400
H	dimensionslös	$6,7 \cdot 10^{-6}$

Rapporterade värden för fördelningsfaktorn för organiskt kol, K_{oc} ligger kring 1000 l/kg, i intervallet 500-2500 l/kg. (Kemi, 1998) För beräkning av riktvärden används ett värde på 1400 l/kg, från EU (2011a).

Värden för fördelningsfaktorn vatten-oktanol, K_{ow} , ligger i intervallet 600-10 000 l/kg (Kemi, 1998). För beräkning av riktvärden används ett värde på 8900 l/kg (EU, 2011a).

Vattenlösligheten ligger kring 7 mg/l och flyktigheten är låg, vilket medför låga värden på Henrys konstant. Värden mellan $1,7 \cdot 10^{-7}$ och $6,7 \cdot 10^{-6}$ (dimensionslös) har beräknats (USEPA, 2012). För beräkning av riktvärden används ett värde på $6,7 \cdot 10^{-6}$.

Frifasgräns

Parametervärden i riktvärdesmodellen, frifasgräns för Irgarol

Cfreephase	50	mg/kg
------------	----	-------

För Irgarol är teoretiska beräkningar av halten när fri fas kan uppkomma inte helt relevant eftersom halterna blir orimligt höga långt innan risk för frifas kan förekomma. Därför används istället de gränser som rekommenderas för farligt avfall enligt Avfall Sverige (2007). Irgarol klassas som bekämpningsmedel A eftersom den tas upp som prioriterade ämnen på vattenpolitikens område i direktiv 2013/39/EU.

Bioupptagsfaktorer

Upptag i växter

Upptag i växter beräknas av modellen enligt ”Riktvärden för förorenad mark” (Naturvårdsverket, 2009) avsnitt 4.6.2.

Upptag i fisk

Beräknas av modellen enligt ”Riktvärden för förorenad mark”, avsnitt 4.7 (Naturvårdsverket, 2009).

Toxicitetsparametrar

Exponering för höga doser Irgarol har i djurexperiment visats orsaka minskat matintag och minskad vikt. Även lokala irritationseffekter i tarmen har rapporterats i djurstudier (ECHA, 2015).

Underlaget för bedömning av hälsoeffekter av Irgarol är litet och det finns därför en osäkerhet i bedömningen av den kritiska effekten samt TDI-värdet.

Övrig exponering

Inga data har hittats om bakgrundsexponering för Irgarol. Riktvärdena för Irgarol baserar sig på att 50 procent av det tolerabla dagliga intaget (TDI) kan tas i anspråk av det förorenade området.

Cancerklassning

Irgarol är inte klassificerat av International Agency for Research on Cancer (IARC, 2016). Irgarol anses inte vara genotoxiskt (Biocidal Products Committee, ECHA 2015).

Hudupptag

Parametervärdet i riktvärdesmodellen, hudupptagsfaktor för Irgarol

f_{du}	0,01	dimensionslös-
----------	------	----------------

Irgarol har ett lågt hudupptag. En extrapoleringsfaktor mellan extern och intern exponering av 0,5 % anges i EU (2011a). I riktvärdesmodellen beräknas hudupptaget i relation till absorptionen vid oralt intag (som antas vara 50%). Detta innebär att hudupptagsfaktorn i modellen blir $0,5\%/50\% = 1\%$.

Akuttoxicitet

Irgarol är inte akuttoxiskt, LD50 oralt för råttan anges till >2000 mg/kg och LD50 inhalation till 4090 mg/m³ (EU, 2011a). Irgarol bedöms därför inte vara så akuttoxiskt att förgiftning orsakas

av enstaka intag av förorenad jord med de halter som vanligtvis förekommer på förorenade områden.

TDI/Oral risk

Parametervärdet i riktvärdesmodellen, TDI-värdet för Irgarol.

TDI	0,08	mg/kg kroppsvikt och dag
-----	------	--------------------------

Värdet för TDI är baserat på ECHA:s AEL (Acceptable Exposure Level) som anges i (ECHA, 2015). Värdet baseras på en studie av skador under fosterutvecklingen på kanin som gav ett NOAEL på 15 mg/kg kroppsvikt. Justering för 50 % absorption samt en osäkerhetsfaktor på 100 resulterade i ett AEL på 0,08 mg/kg kroppsvikt och dag.

RfC/Inhalationsrisk

Referenskoncentrationer för Irgarol i luft saknas. I stället beräknas envägs-koncentrationen för exponeringsvägen ”Inandning av damm” från det orala TDI-värdet utifrån antaganden om andningshastighet och lungretention, se avsnitt 3.6.2 i rapporten ”Riktvärden för förorenad mark, modellbeskrivning och vägledning” (Naturvårdsverket, 2009).

Skydd av grundvatten

Parametervärdet i riktvärdesmodellen, haltkriterium för Irgarol i grundvatten

Ccrit_gw	0,0001	mg/l
----------	--------	------

Inga dricksvattennormer har hittats för Irgarol. Eftersom Irgarol är ett bekämpningsmedel gäller enligt EU Direktiv 98/83/EC och Livsmedelsverket (2015) ett generellt gränsvärde för dricksvatten på 0,1 µg/l. En beräkning utgående från TDI-värdet enligt den metod som används av WHO (konsumtion 2 l/d, kroppsvikt 70 kg och 10 % av TDI från dricksvattnet) skulle ge en dricksvattennorm på ca 280 µg/l. För beräkning av riktvärden används 0,1 µg/l som haltkriterium.

Skydd av markmiljö

Antalet ekotoxikologiska tester på Irgarol i markmiljön är starkt begränsat. Därför har akvatiska data använts för att med hjälp av jämviktsfördelningar härleda skyddsnivåer. Denna metod har använts av van Wezel och Vlaadingen (2004) för att ta fram ett ERL-värde (Ecological Risk Limit) i jord för Irgarol. ERL-värdet motsvarar 95-procents skydd av arter. Det beräknade ERL för jord är 1,4 µg/kg TS. Samma värde presenteras också som ett MPC-värde för jord av RIVM (2001a). ERL-värdet utgår från ett ERL för vatten på 0,024 µg/l (Aldenberg och Jaworska, 2000) och en fördelningsfaktor på 58 l/kg. Värdet för ERL-vatten är dock högre än det föreslagna MKN-värdet på 0,0025 µg/l, se avsnitt Skydd av ytvatten.

Med hjälp av den artkänslighetsfördelning för akvatiska data som redovisas i EU (2011c) har ett jämviktsvärde för jord beräknats. I beräkningen används ett K_{oc}-värde på 1400 l/kg och en antagen halt organiskt kol på 5 %. Värdet som motsvarar 75 procents skydd (KM-nivå) har beräknats till 4 µg/kg TS och värden motsvarande 50 procents skydd (MKM-nivå) till 14 µg/kg TS. I beräkningen används en osäkerhetsfaktor på 1, vilket är lägre än den faktor som används i EU (2011c) för att beräkna MKN för ytvatten och sediment. Trots att EU anser att datafördelningen är jämn och att data finns för de mest känsliga arterna använder de en säkerhetsfaktor på 3 eftersom antalet värden (12 stycken) är mindre än rekommendationen på 15 värden.

En jämförelse har också gjorts med kriterier för skydd av markmiljön för andra triaziner (terbutryn, terbutylazine, terbumeton, simetryn, atrazine och simazine). Dessa ämnen har en liknande verkan som Irgarol och används också som bekämpningsmedel. Även om det finns likheter så kan naturligtvis väsentliga skillnader finnas, bland annat är flera av de övriga föreningarna klorerade. I studier på mikroalger har Irgarol befunnits vara mer toxiskt än andra triaziner (Okamura et al., 2000; Bérard et al., 2003). När det gäller effekter på längd av salladsrötter uppvisade nedbrytningsprodukten till Irgarol (M1) den högsta toxiciteten (Okamura et al., 2000).

För atrazin anger RIVM (2001b) ett MPC-värde (95 % skydd) för jord på 48 µg/kg TS och ett SRC-värde (50% skydd) på 710 µg/kg TS. MPC-värdet bygger på det lägsta NOEC-värdet för markprocesser delat med en osäkerhetsfaktor på 50. SRC-värdet bygger på data för vattenlevande arter och en jämviktsfördelning. Det värde som tagits fram direkt från marklevande arter skulle ge ett 3 gånger högre värde.

Markmiljö, känslig markanvändning

Parametervärdet i riktvärdesmodellen, miljöriskbaserade riktvärden för Irgarol vid känslig markanvändning

E _{KM}	0,004	mg/kg TS
-----------------	-------	----------

Detta värde är baserat på artkänslighetsfördelning för akvatiska data från EU (2011c).

Markmiljö, mindre känslig markanvändning

Parametervärdet i riktvärdesmodellen, miljöriskbaserade riktvärden för Irgarol vid mindre känslig markanvändning

E _{MKM}	0,015	mg/kg Ts
------------------	-------	----------

Detta värde är baserat på artkänslighetsfördelning för akvatiska data från EU (2011c).

Hänsyn till bioackumulering

Inga utredningar av sekundära effekter på fåglar och djur högre i näringskedjan har påträffats, därför är det osäkert om riktvärdena för skydd av markmiljön ger ett skydd mot djur högre upp i näringskedjan. Irgarol har potential för bioackumulering, log K_{ow}-värdet är högre än 3, och PPDB bedömer att bioackumulering av Irgarol kan vara viktig vad gäller påverkan på miljön. Däremot har ECHA (2015) gjort bedömningen att Irgarol inte är bioackumulerbar.

I EU (2011c) har effekter på däggdjur och fåglar utvärderats vid framtagning av riktvärden för den akvatiska miljön. Riktvärdet utgick ifrån en miljökvalitetsnorm för biota (som kan utgöra föda) på 230 µg/kg (beräknat från ett lägsta NOEC på 100 mg/kg för leverförändringar hos råttor och en osäkerhetsfaktor på 300). Denna MKN har använts för att ge en översiktlig uppskattning av en halt i mark där effekter på fåglar och djur högre upp i näringskedjan kan förekomma. En bioackumulationsfaktor för maskar på 1,4 har beräknats enligt RIVM (1994). Beräkningen ger att en halt i marken på 0,16 mg/kg TS skulle krävas för att ge den kritiska halten i maskar. Detta indikerar att riktvärden för skydd av markmiljö ger skydd mot sekundära effekter på fåglar och däggdjur för både känslig och mindre känslig markanvändning.

Bakgrundshalter i jord

Bakgrundshalter används inte för beräkning av riktvärden för organiska ämnen, inklusive Irgarol.

Skydd av ytvatten

Parametervärdet i riktvärdesmodellen, haltkriterium för Irgarol i ytvatten

Ccrit_sw	0,00125	µg/l
----------	---------	------

För Irgarol är det pelagiska samhället den känsligaste delen av både sötvatten-system och marina system. MKN-värde (AA-EQS-värdet) från EU (2013) är 0,0025 µg/l och är baserat på data för skydd av primära producenter i det pelagiska samhället. Värdet är 5-percentilen (7,61 ng/l) från en artkänslighetsfördelning av NOEC-data för primära producenter och en säkerhetsfaktor 3. Säkerhetsfaktorn tar hänsyn till att datafördelningen är mycket jämn och att fördelningen har mindre än 15 NOEC-värden. Värdet för skydd av sedimentmiljön (AA-QSsed) är 0,18 µg/kg TS sediment, och är beräknat från MKN-värdet i vatten med en fördelningsfaktor. Värdet för predator djur (som tar hänsyn till eventuell bioackumulering i näringskedjan) är högre; 239 µg/kg. I EU(2011b) beräknades PNEC-värdet för skydd av ytvatten även från resultaten av mesocosmstudier för både sötvatten och havsvatten. Värdet ligger i samma nivå (0,002 µg/l) som värdet som beräknades från artkänslighetsfördelningen. Både dessa värden är i nivå med det förslag till gränsvärde för ytvatten på 0,003 µg/l som tagits fram i Sverige (Naturvårdsverket, 2008).

Riskbedömningen (EU, 2011a) som gjordes för Irgarol använde något lägre PNEC-värden för skydd av akvatiska organismer. Från en sammanställning av vatten för marina och sötvattenorganismer beräknades ett PNEC-värde på 0,4 ng/l utifrån på NOEC-data för tre trofiska nivåer (fisk, evertebrater och alg) och en osäkerhetsfaktor på 100. Denna faktor användes eftersom det saknas kroniska data för vissa marina organismer. I EU(2011a) presenteras värden för predator djur som halt i föda; 1,87 mg/kg för fåglar och 1,67 mg/kg för däggdjur.

Hormonstörande effekter har studerats i snäckor. Ingen påverkan observerades i halter upp till 177 mg/l och 2,5 µg/l i två studier (*Lymnaea stagnalis* resp. *Ilyanassa obsoleta*), men effekter i halter i nivån ng/l observerades i en mesocosmstudie på *Radix balthica* (EU, 2011b).

Som parametervärde för skydd av ytvatten väljs halva värdet av MKN (0,00125 µg/l).

Referenser

- Aldenbergt, Jaworska J S, (2000). Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 46, 1–18.
- Avfall Sverige (2007). *Uppdaterade bedömningsgrunder för förorenade massor*. Rapport 2007:01, Avfall Sverige.
- Bérard A, Dorigo U, Mercier I, Becker-van Sloten K, Grandjean D och Le Boulanger C (2003). Comparison of the ecotoxicological impact of triazines Irgarol 1051 and atrazine on microalgal cultures and natural microalgal communities in Lake Geneva. *Chemosphere* 53 (203), p 935-944.
- ECHA (2015). Biocidal Products Committee, Yttrande om ansökan om godkännande av Irgarol. En ansökan från Ciba Specialty Chemicals Inc. 2006, ansökan utvärderades av Nederländska myndigheter.
http://echa.europa.eu/documents/10162/21680461/bpc_opinion_cybutryne_pt21_en.pdf
- EU (2011a). Competent Authority Report. Cybutryne Product type PT 21 (Antifouling), Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market. Inclusion of active substance in Annex I to Directive 98/8/EC, januari 2011, Nederländerna.
- EU (2011b). Technical support for the impact assessment of the review of priority substances under directive 2000/60/EC. Substance Assessment Cybutryne. Juni 2011. Inkluderar Cybutryne EQS Dossier 2011 Cybutryne (Irgarol). Sub-group on review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive).
- EU (2011c). Cybutryne EQS dossier 2011 prepared by the Sub-Group on Review of the Priority Substances List (under Working Group E of the Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive). <https://circabc.europa.eu/sd/d/1eb5aa3b-bf6c-48ca-8ce0-00488a0c2905/Cybutryne%20EQS%20%20dossier%202011.pdf>
- EU (2013). Europaparlamentets och rådets direktiv 2013/39/EU av den 12 augusti 2013 om ändring av direktiven 2000/60/EG och 2008/105/EG vad gäller prioriterade ämnen på vattenpolitikens område.
- IARC (2016). Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–115, International Agency for Research on Cancer,
http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php
- KemI (1998). Antifoulingprodukter Fartyg. PM 1998-10-20.
- Livsmedelsverket (2015). *Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten*. SLVFS 2001:30, Innehåller ändringar tom LIVSFS 2015:3.
- Naturvårdsverket (2008). Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen. Stöd till vattenmyndigheterna vid statusklassificering och fastställande av MKN. Naturvårdsverket rapport 5799.
- Naturvårdsverket (2009). Riktvärden för förorenad mark. Modellbeskrivning och vägledning, Naturvårdsverket Rapport 5976.

Okamura H, Aoyama I, Liu D, Maguire R J, Pacepavicius G J och Lau Y L (2000). Fate and ecotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 in the aquatic environment, *Wat. Res.* 34, p 3523-3530.

PPDB (2014). Pesticide Properties DataBase. University of Hertfordshire.
<http://www.herts.ac.uk/aeru> (sökning december 2014)

RIVM (1994). *Towards Integrated Environmental Quality Objectives for several compounds with a potential for secondary poisoning*. Report no. 679101 012. EJ van de Plassche. National Institute of Public Health and the Environment. Bilthoven, Netherlands

RIVM (2001a). Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for antifouling substances: Irgarol 1051, dichlofluanid, ziram, chlorothalonil and TCMTB. RIVM rapport 601501 008. National Institute of Public Health and the Environment, Netherlands.

RIVM (2001b); Ecotoxicological Serious Risk Concentrations for soil, sediment and (ground)water: updated proposals for first series of compounds. RIVM rapport 711701 020. National Institute of Public Health and the Environment, Netherlands.

USEPA (2012). EPI Suite – Estimation Program Interface ver 4.11.

van Wezel A P och Vlaadringen P (2004). Environmental risk limits for antifouling substances. *Aquatic Toxicology* 66 (2004) 427–444.

