



## Cadmium og cadmiumforbindelser (CAS nr. 7440-43-9). Fastsættelse af kvalitetskriterier. Opløst cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ )

Opdateret maj 2017 med hensyn til marint sediment, hvilket også har betydet ændring af kvalitetskriteriet for ferskvandssediment.

### Strukturformel



### **Vandkvalitetskriterier (VKK) og Korttidsvandkvalitetskriterier (KVKK)**

Hårdhed (mg $\text{CaCO}_3/\text{l}$ ) (Hardness)	VKK $\mu\text{g/l}$ (EQS)		KVKK $\mu\text{g/l}$ (MAC)
	Ferskvand (Freshwater)	Saltvand (Saltwater)	Fersk- og saltvand (Fresh- and saltwater)
$\leq 40$	$\leq 0,08$	0,2	$\leq 0,45$
40 - $< 50$	0,08	0,2	0,45
50 - $< 100$	0,09	0,2	0,6
100 - $< 200$	0,15	0,2	0,9
$\geq 200$	0,25	0,2	1,5

### **Sedimentkvalitetskriterie, ferskvand**

**Totalt:** 3,8 mg/kg tørvægt, tilføjet  
**tilgængeligt** 3,8 mg/kg tørvægt

### **Sedimentkvalitetskriterie, saltvand**

**Totalt:** 3,8 mg/kg tørvægt, tilføjet  
**tilgængeligt** 3,8 mg/kg tørvægt

## Summary

All data and calculations were taken from the EU risk assessment report (RAR) and the addendum thereto, plus from Hansen et al. 1996, and DeWin et al. 1996. The environmental quality standard (EQS) values for freshwater and saltwater and the corresponding maximal acceptable concentrations (MAC) are all in Directive 2008/105/EC, and in the draft new directive amending Directive 2008/105/EC.

Calculation of available Cd in sediments is based on the SEM-AVS model (Technical Guidance (EU vejledning) 2011), and requires measurements of sulphides, copper and lead, and preferably also mercury. However, as clear dose-response relationships were observed in Hansen et al. 1996, where AVS was in excess of the metal concentrations, the reliability of the SEM-AVS model is questioned.

With the extra data of Hansen et al. 1996 and DeWin et al. 1996 there are chronic values for more than 3 species representing more than 3 major taxonomic groups, including more than 2 marine species. Therefore, an assessment factor (AF) of 10 is applied to the lowest EC<sub>10</sub> or NOEC for both the marine and fresh-water environments.

The EC<sub>10</sub> values from Hansen et al. 1996 were estimated by the Danish Environmental Protection Agency from the data in the article.

Quality standards for the water column: See table above.

Quality standards for sediment and biota are as follows:

EQS<sub>sediment, freshwater</sub>:

Added	3.8 mg/kg dw
Available	3.8 mg/kg dw

EQS<sub>sediment, saltwater</sub>:

	3.8 mg/kg dw, added
Available	3.8 mg/kg dw

## STRUKTUR, EGENSKABER OG FOREKOMST

**Tabel 1.1 Fysisk-kemiske etc. egenskaber for cadmium**  
**Physico-chemical etc. properties of cadmium**

CAS-nr. / CAS No.	<b>7440-43-9</b>
Struktur / <i>Structure</i>	Cd
Synonymer / <i>Synonyms</i>	
Klassificering / <i>Classification</i> <sup>1</sup>	Sundhed: Carc. 1B, H350; Muta.2, H341; Repr.2, H361fd; Akut toks.2, H330; STOT RE1, H372. Miljø: Akvatisk akut 1, H400; Akvatisk kronisk 1, H410
Molekylær formel / <i>Empirical formula</i>	Cd, Cd <sup>2+</sup>
Molvægt / <i>Molar weight</i>	112,41 (flere isotoper forekommer (106-116))
Vandopløselighed / <i>Water solubility</i> (25°C)	Cd-metal: 0,192-0,135 mg/L ved start koncentrationer 1-100 mg Cd(s)/L CdO: 0,095-0,227 mg/L ved start koncentrationer 1-100 mg CdO(s)/L <sup>2</sup>
Damptryk / <i>Vapour pressure</i>	Cd(s) 133 Pa ved 394°C <sup>2</sup>
Octanol-vand fordelingskoefficient/ Log P <sub>ow</sub>	

1 CLP (2015)()

2 EU RAR (2002)

Cadmium er naturligt forekommende i jordskorpen. Det udvindes ikke for sig selv, men opnås som et biprodukt ved udvinding af andre metaller (zink og bly) (EU RAR, 2002). Cadmium forekommer kun i oxidationstrinnene 0 og +2 og kan derfor forekomme som forskellige salte, som Cd<sup>2+</sup> ioner, som metal Cd(s) eller som komplekser. Da metallisk cadmium og cadmiumsalte i vand til en vis grad vil opløses, og da det er den opløste form Cd<sup>2+</sup>, der er mest toksisk, foreslås her et vandkvalitetskriterie for opløst Cd<sup>2+</sup>.

I vandmiljøet vil cadmium adsorbere til suspenderet materiale og til sediment. Derfor vil cadmium i høj grad være at finde i sedimentet og kun i mindre grad i vandfasen. Fordelingskoefficienten for cadmiums fordeling mellem suspenderet materiale og vand (dvs. opløst/(uopløst)) er målt til omkring  $17 \cdot 10^3$ - $224 \cdot 10^3$ . Der er dog forskel på, hvor stor del, der adsorberes, alt efter pH, idet opløseligheden er højere ved lav end ved høj pH (EU RAR, 2002).

I vandfasen kan cadmium forekomme som opløste ioner, som opløste komplekser af Cd<sup>2+</sup> og diverse organiske ligander samt som adsorberet til suspenderet stof. Kompleksdannelsen anses for at være af mindre betydning i ferskvand, således at cadmium i filtreret ferskvand (typisk ved filtrering 0,45 µm) hovedsageligt kan antages at være opløst Cd<sup>2+</sup> (EU RAR, 2002).

Baggrundskoncentrationen i ferskvand er i EU-risikovurderingen for cadmium og cadmiumoxid sat til 0,05 µg opløst Cd/L, hvilket svarer til den hollandske værdi på 0,08 µg/L (RIVM, 1997). Baggrundsværdien er ifølge risikovurderingen sat højt for at tage hensyn til de forskellige forhold, der er i de forskellige EU-lande. I det nordlige Skandinavien er baggrundskoncentrationerne lavere (EU RAR, 2002).

For saltvand angiver man i RIVM en baggrundskoncentration på 0,025 µg/L (RIVM, 1997).

## Kvalitetskriterier

Alle data og beregninger følger EU's risikovurderingsrapport (2007) og tillægget til denne (2008), bortset fra supplerende data for marine sedimenter og for sundhed.

Værdierne for VKK og KVKK er optaget i Direktiv 2008/105/EF (et datterdirektiv til Vandrammedirektivet) og i efterfølgende opfølgninger af Vandrammedirektivet.

Hansen et al. 1996 undersøgte effekten af Cd i marint sediment på koloniseringen af sedimentet med organismer, der lever i og på sediment. Sedimentet var naturligt sediment, der først blev frosset for at dræbe tilstedeværende dyr og kiselalger. Det indeholdt 1% TOC, 17,2 µmol AVS pr. gram tørvægt, 3,17 µmol SEM, 5,6 % sand, 70,7 % silt og 23,7 % ler. Naturligt havvand blev ført i en strøm henover sedimentet og koloniseringen skete via larvestadier i vandet. Der var 4 koncentrationer inkl. kontrollen: 0, 0,1, 0,6 og 2,63 µmol Cd/µmol AVS.

Koloniseringen af i alt 55 arter af dyr og af kiselalger (på overfladen) blev noteret. Tætheden af kiselalgerne og 5 af dyrearterne viste en fuldstændig monoton negativ sammenhæng med Cd koncentrationen. (Beregnet af Miljøstyrelsen: Spearman-Rank korrelationskoefficienten,  $r_s = -1$ ; kiselalger, *Mediomastus ambiseta*, *Streblospio benedicti*, *Podarke obscura*, *Boccardia sp.* og Nematoda sp.). Fire af disse arter er havbørsteorme (Polychaeta).

Da der kun er 4 koncentrationer, skal korrelationskoefficienten være lig med plus eller minus 1 for at opnå statistisk signifikans.

Men for mange andre af arterne (inkl. Polychaeta, Bivalvia (muslinger), Crustacea (krebsdyr) og Sipuncula (stjerneorme)) var der også en negativ sammenhæng (beregnet af MST), selvom  $r_s < 1$ . I alt 37 af arterne viste en negativ sammenhæng mellem koncentrationen af Cd i sedimentet og tætheden af dyrene efter 117 dage, mens 17 af arterne viste en positiv sammenhæng og én art viste slet ingen sammenhæng ( $r_s = 0$ ). 37 ud af 54 mulige er statistisk signifikant,  $P < 0,01$ . Endvidere var der ingen af de arter, der viste en positiv sammenhæng, som havde en fuldkommen monoton sammenhæng ( $r_s \neq 1$ ), og den numeriske værdi af  $r_s$  var statistisk signifikant større blandt de negative sammenhænge end blandt de positive (t-test:  $p = 0,008$ ).

Det kan derfor konkluderes, at der er en klar generel tendens til et fald i koloniseringsgraden med stigende koncentration af Cd i sedimentet.

EC<sub>10</sub> for de 6 arter med en fuldkommen monoton sammenhæng (-negativ) skønnedes (af Miljøstyrelsen) ud fra dosis-responskurver til:

Kiselalger: 0,03 µmol cd/µmol AVS  $\approx$  58 mg/kg sediment, tørvægt  
*M. ambiseta*: 0,03 µmol cd/µmol AVS  $\approx$  58 mg/kg sediment, tørvægt  
*S. benedicti*: 0,02 µmol cd/µmol AVS  $\approx$  38 mg/kg sediment, tørvægt  
*P. obscura*: 0,07 µmol cd/µmol AVS  $\approx$  135 mg/kg sediment, tørvægt  
*Boccardio sp.*: 0,03 µmol cd/µmol AVS  $\approx$  58 mg/kg sediment, tørvægt  
Nematoda sp.: 0,04 µmol cd/µmol AVS  $\approx$  77 mg/kg sediment, tørvægt

DeWitt et al. 1996 fandt en NOEC i sediment for amphipoden (krebsdyr) *Leptocheirus plumulosus* på 1370 mg/kg tørvægt.

I EU risikovurderingen var der kun én egentlig kronisk/langtids værdi i sediment på 115 mg Cd/kg sediment, tørvægt, for *Chironomus* sp.. For ferskvand blev det besluttet, at anvende en usikkerhedsfaktor (UF) på 50 i stedet for 100, da korttidstestene viste meget lille forskel i arternes følsomhed. Dette resulterede i et SKK for ferskvand på 2,3 mg/kg tørvægt.

Med det nuværende datamateriale haves der kroniske værdier for mere end 3 arter repræsenterende mere end 3 overordnede systematiske grupper og UF kan sænkes til 10. Der er endvidere mere end to saltvandsarter repræsenteret i materialet og for saltvand bliver UF således også 10.

Laveste EC<sub>10</sub> eller NOEC er 38 mg Cd/kg sediment, tørvægt.

$SKK_{\text{ferskvand}} = SKK_{\text{saltvand}} = 38 \text{ mg/kg} : 10 = 3,8 \text{ mg Cd/kg sediment, tørvægt}$

Beregning af tilgængeligt Cd i sedimenter er baseret på SEM-AVS (simultaneous extracted metal/acid volatile sulphide) modellen (EU vejledning, 2011) og kræver, man har målinger af sulfider, kobber og bly, og helst også kviksølv.

Da Cd koncentrationerne i Hansen et al. 1996 var lavere end den tilgængelige koncentration af AVS (AVS-SEM) og alligevel viste en klar dosis-respons, betyder det, at man ikke kan regne med SEM/AVS modellen, når det gælder Cd. Risikovurderingsrapporten taler om, at der evt. vil kunne udvikles en tilgængelighedsmodel, der kombinerer flere faktorer som f.eks. SEM, AVS, TOC m.m. Ovennævnte EC<sub>10</sub> værdier fra Hansen et al. 1996 er lavere end de AVS normaliserede NOEC fra risikovurderingsrapporten og betragtes derfor hér som også repræsenterende tilgængeligt Cd, hvilket betyder, at  $SKK_{\text{tilføjet}} = SKK_{\text{tilgængeligt}}$ .

SKK ligger formentlig tæt på den naturlige baggrundskoncentration, og skal derfor betragtes som en værdi føjet til den naturlige baggrundskoncentration ( $SKK_{\text{tilføjet}}$ ). I FOREGS databasen er der målinger i sediment fra 5 lokaliteter. Fire af disse værdier ligger mellem 0,33 – 0,62 mg/kg, mens den femte værdi er på 2,2 mg/kg.

## Referencer

CLP 2015: Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) n r. 1272/2008 af 16. december 2008 om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger og om ændring og ophævelse af direktiv 67/548/EØF og 1999/45/EF og om ændring af forordning (EF) nr. 1907/2006 (EØS-relevant tekst), samt ændringer til og med 2015.

Dewitt, T.; R.C. Swartz, D.J. Hansen, D. McGovern & W.J. Berry 1996: Bioavailability and chronic toxicity of cadmium in sediment to the estuarine amphipod *Leptocheirus plumulosus*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15: 2095-2101.

Direktiv 2008/105/EF. Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2008/105/EF af 16. december 2008 om miljøkvalitetskrav inden for vandpolitiken, om ændring og senere ophævelse af Rådets direktiv 82/176/EØF, 83/513/EØF, 84/156/EØF, 84/491/EØF og 86/280/EØF og om ændring af Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2000/60/EF. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:DA:PDF>

DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy

EFSA 2009: Cadmium in food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. EFSA journal 980: 1-39.

EU risikovurdering (og tillæg): ([https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/information-from-existing-substances-regulation?p\\_p\\_id=viewsubstances\\_WAR\\_echarevsubstanceportlet&p\\_p\\_lifecycle=0&p\\_p\\_state=normal&p\\_p\\_mode=view&p\\_p\\_col\\_id=column-1&p\\_p\\_col\\_pos=1&p\\_p\\_col\\_count=2&\\_viewsubstances\\_WAR\\_echarevsubstanceportlet\\_delta=50&\\_viewsubstances\\_WAR\\_echarevsubstanceportlet\\_keywords=&\\_viewsubstances\\_WAR\\_echarevsubstanceportlet\\_advancedSearch=false&\\_viewsubstances\\_WAR\\_echarevsubstanceportlet\\_andOperator=true&\\_viewsubstances\\_WAR\\_echarevsubstanceportlet\\_orderByCol=staticField\\_-104&\\_viewsubstances\\_WAR\\_echarevsubstanceportlet\\_orderByType=asc&\\_viewsubstances\\_WAR\\_echarevsubstanceportlet\\_resetCur=false&\\_viewsubstances\\_WAR\\_echarevsubstanceportlet\\_cur=2](https://echa.europa.eu/da/information-on-chemicals/information-from-existing-substances-regulation?p_p_id=viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_pos=1&p_p_col_count=2&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_delta=50&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_keywords=&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_advancedSearch=false&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_andOperator=true&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_orderByCol=staticField_-104&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_orderByType=asc&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_resetCur=false&_viewsubstances_WAR_echarevsubstanceportlet_cur=2))

EU vejledning: Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. <https://circabc.europa.eu/sd/d/0cc3581b-5f65-4b6f-91c6-433a1e947838/TGD-EQS%20CIS-WFD%2027%20EC%202011.pdf>

Hansen, D.J.; J.D. Mahony, W.J. Berry, S.J. Benyl, J.M. Corbin, S.D. Pratt, D.M. Di Toro & M.B. Abel 1996: CHRONIC EFFECT OF CADMIUM IN SEDIMENTS ON COLONIZATION BY BENTHIC MARINE ORGANISMS: AN EVALUATION OF THE ROLE OF INTERSTITIAL CADMIUM AND ACID-VOLATILE SULFIDE IN BIOLOGICAL AVAILABILITY. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 15, No. 12: 2126–2137.