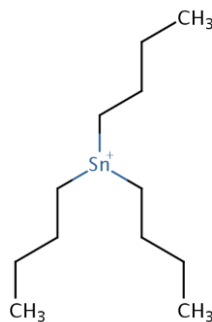




## Fastsættelse af kvalitetskriterier for vandmiljøet

### TBT (Tributyltin-kation)

CAS nr. 36643-28-4



Vandkvalitetskriterium	VKK <sub>ferskvand/saltvand</sub>	0,0002 µg/l (AA-QS; EU)
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK <sub>ferskvand/saltvand</sub>	0,0015 µg/l (MAC-QS; EU)
Sedimentkvalitetskriterium	SKK <sub>ferskvand/saltvand</sub>	1,3 µg/kg tørvægt (5% OC) 26 µg/kg tørvægt x f <sub>oc</sub>
Biota-kvalitetskriterium, sekundær forgiftning, ferskvand	BKK <sub>sek.forgiftn, ferskvand</sub>	0,01 mg/kg fisk vådvægt
Biota-kvalitetskriterium, sekundær forgiftning, ferskvand	BKK <sub>sek.forgiftn, ferskvand</sub>	0,003 mg/kg musling vådvægt
Biota-kvalitetskriterium, sekundær forgiftning, saltvand	BKK <sub>sek.forgiftn, saltvand</sub>	0,003 mg/kg fisk vådvægt
Biota-kvalitetskriterium, sekundær forgiftning, saltvand	BKK <sub>sek.forgiftn, saltvand</sub>	0,003 mg/kg musling vådvægt
Biota-kvalitetskriterium, human konsum	HKK	0,03 mg/kg fisk vådvægt

August 2021

# Indholdsfortegnelse

<b>FORORD</b>	<b>3</b>
<b>ENGLISH SUMMARY AND CONCLUSIONS</b>	<b>4</b>
<b>1 INDLEDNING</b>	<b>10</b>
<b>2 FYSISK KEMISKE EGENSKABER</b>	<b>12</b>
<b>3 SKÆBNE I MILJØET</b>	<b>14</b>
3.1 NEDBRYDELIGHED	14
3.2 BIOAKKUMULERING	14
3.3 NATURLIG FOREKOMST	16
<b>4 TOKSICITETSDATA</b>	<b>18</b>
4.1 TOKSICITET OVER FOR SEDIMENTLEVENDE ORGANISMER	18
4.1.1 <i>Kritiske undersøgelser</i>	19
4.2 TOKSICITET OVER FOR PATTEDYR OG FUGLE	19
4.3 TOKSICITET OVER FOR MENNESKER	20
<b>5 ANDRE EFFEKTER</b>	<b>21</b>
<b>6 UDLEDNING AF VANDKVALITETSKRITERIUM</b>	<b>22</b>
6.1 VANDKVALITETSKRITERIUM (VKK)	22
6.2 KORTTIDSVANDKVALITETSKRITERIUM (KVKK)	22
6.3 KVALITETSKRITERIUM FOR SEDIMENT (SKK)	22
6.3.1 <i>SKK ved anvendelse af usikkerhedsfaktormetoden</i>	23
6.3.2 <i>SKK ved anvendelse af SSD</i>	23
6.3.3 <i>Diskussion og konklusion på SKK for TBT</i>	24
6.4 KVALITETSKRITERIUM FOR BIOTA (BKK)	25
6.4.1 <i>Pattedyr, ferskvand</i>	25
6.4.2 <i>Fugle, ferskvand</i>	26
6.4.3 <i>Havpattedyr, saltvand</i>	27
<i>Konklusion på BKK</i>	27
6.5 KVALITETSKRITERIUM FOR HUMAN KONSUM AF VANDLEVENDE ORGANISMER (HKK)	28
6.6 VANDKVALITETSKRITERIER BASERET PÅ BKK OG HKK	28
<b>7 KONKLUSION</b>	<b>30</b>
<b>8 REFERENCER</b>	<b>31</b>

Bilag A: Sediment økotoksicitet af TBT

Bilag B: Toksicitetsdata over for pattedyr og fugle

Bilag C: Statistiske analyser til bestemmelse af SKK

Bilag D: SSD analyse til bestemmelse af SKK

Bilag E: EqP-metoden til bestemmelse af SKK

# Forord

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

Miljøstyrelsen (MST) udarbejder kvalitetskriterier for kemikalier i vandsøjlen (vandkvalitetskriterium), i sediment og i dyr og planter (biota).

MST bruger kvalitetskriterierne som det faglige grundlag til at kunne fastsætte miljøkvalitetskrav, hvorved der forstås den endelige koncentration af et bestemt forurenende stof i vand, sediment eller biota, som ikke må overskrides af hensyn til beskyttelsen af miljøet og menneskers sundhed.

Metodikken, der anvendes til udarbejdelse af miljøkvalitetskrav, er harmoniseret i EU og baserer sig på vandrammedirektivet (EU, 2000), EU's vejledning til fastsættelse af kvalitetskriterier i vandmiljøet (EU, 2018) og Miljøstyrelsens vejledning til fastsættelse af vandkvalitetskriterier (MST, 2004). Metodikken er endvidere i overensstemmelse med EU's vejledning til risikovurdering under REACH forordningen (EU, 2008).

Der er fastsat EU vandkvalitetskrav for tributyltin-forbindelser (tributyltinkation) (EC, 2005) på:  
Vandkvalitetskrav (VKK) (ferskvand og saltvand): 0,0002 µg TBT/l  
Korttidsvandkvalitetskrav (KVKK) (ferskvand og saltvand): 0,0015 µg TBT/l

Den seneste litteratursøgning er foretaget april 2021.

# English Summary and conclusions

Tributyltin compounds with the tributyltin cation (TBT) have been used primarily in anti-fouling paints for ships since the 1950s but have also been used in wood preservatives and as catalysts and stabilizers in PVC. It is estimated that about 2,000-3,000 tonnes were used per year in TBT-based paints (Mathiessen, 2019) in the mid-1980s, before the ban on using TBT in anti-fouling paints. It is thus estimated that shipping traffic contributed with about 0.2-1.4 tonnes of Sn-TBT in Danish waters.

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

QS for water has already been derived in EU for the tributyltin cation (EC, 2018) at:

EQS<sub>freshwater, saltwater</sub>: 0.0002 µg TBT/l

MAC<sub>freshwater, saltwater</sub>: 0.0015 µg TBT/l

Relevant ecotoxicity data for benthic organism, mammals and birds have primarily been retrieved from reviews and summary reports. An additional data search in the SETAC's database (SETAC Sediment Advisory Group (SEDAG), Spiked Sediment Toxicity Database) and US EPA's database (ECOTOXicology knowledgebase) was prepared as well.

## QS for sediment

It is relevant to derive a QS for sediment-dwelling organisms for TBT as the log  $K_{ow} > 3$  (3.1-4.1) (EU, 2018).

The ICES database (ICES, 2020) contains data on measurements of VDSI (Vas Deferens Sequence Index) for *Nassarius reticulatus*, concentration of TBT and organic carbon content for some sediments. In the database, 218 related measurements of TBT, organic carbon content and VDSI were found for *Nassarius reticulatus*. 48 measurements have been found for which the VDSI is measured to be below 0.3, which is considered as the non-effect level. The concentrations in these 48 measurements were between 0.5-5.6 µg Sn/kg (5% OC) with a 10% percentile value of 1.0 µg Sn/kg (5% OC) - corresponding to 2.4 µg TBT/kg (5% OC) (using a conversion factor of 2.44 (MST, 2004)).

Ecotoxicity data for benthic organisms are shown in appendix A, where the data used for the SSD analysis to establish the QS<sub>sed</sub> are shown with bold.

In the derivation of the QS<sub>sed</sub>, data for freshwater and marine sediment-dwelling organisms were pooled since statistical tests showed no significant differences (see appendix C). After pooling data suitable chronic data have been found for 10 different species with different living and feeding conditions (*Potamopyrgus antipodarum*, *Chironomus riparius*, *Monoporeia affinis*, *Hyaella azteca*,

*Hexagenia limbata*, *Tubifex tubifex*, *Echinocardium cordatum*, *Amandia brevis*, *Corophium volutator*, *Ruppia maritima*). These species represent six systemic groups (*Gastropoda*, *Insecta*, *Macrophyte*, *Annelida*, *Echinodermata*, *Amphipoda*), which are considered sufficient to determine the  $QS_{sed}$  from, based on a Species Sensitivity Distribution (SSD).

To perform the SSD, all effect concentrations are converted to an EU standard sediment with a 5% content of organic carbon. LOEC values are converted to NOEC by dividing by 2 (EU, 2018).

The available laboratory data on marine sediment-dwelling organisms suggest that marine species are less sensitive compared to freshwater species. However, the marine dataset lacks data for one of the most sensitive taxonomic groups: Gastropoda (snails). In the EU EQS dossier (EC, 2005) it was concluded that the two groups show similar sensitivity to TBT-compounds. Furthermore, TBT-cations in the marine is assumed to have a reduced bioavailability compared to freshwater due to higher salinity and increased pH – meaning less free TBT-cations will be available in the marine environment (Parmentier et al., 2019). Based on this and that it has been concluded that freshwater and marine data can be pooled it is assumed that the derived  $QS_{sed}$  protects both freshwater and marine sediment-dwelling organisms.

Via the establishment of the SSD in the program ETX v. 2.2 developed by RIVM, the  $HC_5$  is found at 2.7  $\mu\text{g}$  TBT/kg dry weight (5% OC).

Since only 10 different species and 6 taxonomic groups are represented, the  $HC_5$  is divided with an assessment factor of 5 resulting in the following QS for both freshwater and marine sediment:

$$\begin{aligned} QS_{sed, \text{freshwater, saltwater}} &= 1.3 \mu\text{g TBT/kg dry weight (5\% OC)} \\ &= 26 \mu\text{g TBT/kg dry weight} \times f_{oc} \end{aligned}$$

An  $OS_{sed, \text{freshwater, saltwater}}$  obtained with the deterministic approach using assessment factors is also derived.

QS for sediment can be determined, when three or more NOEC/ $EC_{10}$  values are found.

The critical  $EC_{10}$  of 2.98  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry weight (2.3% OC) for the freshwater snail, *Potamopyrgus antipodarum*, is converted to an  $EC_{10}$  in standard sediment (5% OC) of 16  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry weight. An assessment factor of 10 is applied and results in:

$$\begin{aligned} QS_{sed, \text{freshwater, saltwater}} &= 1.6 \mu\text{g TBT/kg dry weight (5\% OC)} \\ &= 32 \mu\text{g TBT/kg dry weight} \times f_{oc} \end{aligned}$$

It is noted that the  $QS_{sed, \text{freshwater, saltwater}}$  derived using the SSD-method (1.3  $\mu\text{g}$  TBT/kg dry weight (5% OC)) is a bit lower than the  $QS_{sed, \text{freshwater, saltwater}}$  derived using assessment factors (1.6  $\mu\text{g}$  TBT/kg dry weight (5% OC)).

It is also noted that the  $QS_{sed, \text{freshwater, saltwater}}$  derived is below but very comparable to the 10% percentile of the measured concentrations where VDSI is measured to be below the threshold of 0.3 (2.4  $\mu\text{g}$  TBT/kg (5% OC)).

Overall, it is concluded that the  $QS_{sed}$  to be used for both freshwater and marine sediments is:

$$QS_{sed, \text{freshwater, saltwater}} = 1.3 \mu\text{g TBT/kg dry weight (5\% OC)}$$

$$= 26 \mu\text{g TBT/kg dry weight} \times f_{oc}$$

It can be further mentioned that the EU dossier (EC, 2005) has derived a  $QS_{sed}$  based on the EqP-method to  $0,02 \mu\text{g TBT/kg dry weight}$  (10% OC) with a  $K_{oc}$  value of 1084, corresponding to  $0,01 \mu\text{g TBT/kg dry weight}$  (5% OC). The EU dossier is from 2005, and uses an older version of the guidance document (Lepper, 2004). Using the newest guidance document (EU, 2018) the  $QS_{sed}$  would be  $0.02 \mu\text{g TBT/kg dry weight}$  (5% OC) with  $K_{oc}$  1965 (calculations in appendix E). Since ecotoxicity data is available now, this method is not used to set the  $QS_{sed}$  in this dossier.

### **QS for biota, secondary poisoning**

The BCF for TBT is significantly  $>100$  and  $\log K_{OW} >3$  (3.1-4.1). It is therefore relevant to derive  $QS_{sec. pois.}$ . Further, TBT biomagnifies in the food web, so it is also relevant to derive a biota QS for marine mammals.

#### ***Mammals, freshwater***

The toxicity data for birds and mammals are listed in appendix B, where the data used to establish the  $QS_{sec. pois.}$  is shown with bold.

The lowest NOAEL (No Observed Adverse Effect Level), which  $QS_{biota}$  is calculated from, is  $0.025 \text{ mg/kg bw/day}$  for mammals in a study with rats with test duration greater than 24 months. As the NOAEL is based on a chronic test with mammals (in this case rats), the total assessment factor (AF) according to EU (2018) is a factor of 1 and 10, respectively (table 9 and table 10 in EU, 2018).

$$PNEC_{feed} = NOAEL/1/10 = 0.0025 \text{ mg TBT/kg bw/day}$$

$PNEC_{feed}$  is then energy normalized based on method A (p. 85-86) in EU (2018). The original study was not available, so an assumed bodyweight at 250 g for an adult rat was used in the calculation of the daily energy expenditure (DEE).

$$\begin{aligned} \text{Log DEE [kJ/d]} &= 0.8136 + 0.7149 * \log \text{bw [g]} \\ &= 0.8136 + 0.7149 * \log 250 \text{ g} = 2.53 \end{aligned}$$

$$DEE = 10^{2.53} = 338.8 \text{ kJ/day}$$

Then using DEE, the bodyweight in kg and  $PNEC_{oral}$  ( $0.0025 \text{ mg TBT/kg bw/day}$ ),  $PNEC_{feed}$  is energy normalized:

$$PNEC_{feed, energy-normalized} [\text{mg/kJ}] = 0.0025 \text{ mg TBT/kg bw/day} * (0.25 \text{ kg bw} / 338.8 \text{ kJ/day}) = 0.000018 \text{ mg/kJ}$$

$PNEC$  expressed as content in fish,  $PNEC_{fish}$ , is determined from an energy content of fish of  $21,000 \text{ kJ/kg dry weight}$  and a dry matter content of 26% stated in EU (2018):

$$PNEC_{fish} = 0.000018 \text{ mg/kJ} \times 21,000 \text{ kJ/kg dry weight} \times 0.26 = 0.01 \text{ mg/kg fish, wet weight}$$

A  $PNEC_{feed}$  expressed as mussel content,  $PNEC_{mussels}$ , is determined from an energy content of bivalves of  $19,000 \text{ kJ/kg dry weight}$  and a dry matter content of 8% stated in EU (2018):

$PNEC_{\text{mussels}} = 0.0000018 \text{ mg/kJ} \times 19,000 \text{ kJ/kg dry weight} \times 0.08 = 0.003 \text{ mg/kg mussels, wet weight}$

### ***Birds, freshwater***

Only one data set for birds (Japanese quail) with a NOEC of 24 mg/kg food was found. The study lasted for 6 weeks (appendix B). Based on the duration (42 days), and the lifespan of a Japanese quail (approximately 6 years), the study should be characterized as sub-acute. However, as the studied effect was reproduction, it is considered too conservative to set the study to a subacute study, which is why the study as a whole is handled as a subchronic study. When NOEC originates from a sub-chronic toxicological experiment, the total AF (according to tables 9 and 10 in the EU, 2018) is a factor of  $3 \times 10$ .

$NOEC = 20 \text{ mg/kg feed}$

$PNEC_{\text{feed}} = NOEC / 30 = 0.8 \text{ mg/kg feed}$

According to method B in EU (2018), the  $PNEC_{\text{feed}}$  should be energy normalized to calibrate the energy content of the food used in the toxicological study (here feed) with the energy content of the food for the organisms that are to be protected. Regarding eiders feeding primarily on mussels, mussels were here considered the critical food item.

$PNEC_{\text{feed}}$  is energy normalized on the basis of an energy content in grass and grain seeds, of 18,400 kJ/kg dry weight and a dry matter content of 85.3% stated in table 8 in EU (2018), as the energy content of the food in the relevant bird experiment is not stated:

$PNEC_{\text{feed, energy-norm.}} = 0.8 \text{ mg/kg food} / (18,400 \text{ kJ/kg dry weight} \times 0.853) = 0.000051 \text{ mg/kJ}$

$PNEC$  expressed as content in mussels,  $PNEC_{\text{mussels}}$ , is determined based of an energy content in mussels of 19.000 kJ/kg dry weight and a dry matter content of 8% (table 7 in EU, 2018):

$PNEC_{\text{mussels}} = 0.000051 \text{ mg/kJ} \times 19,000 \text{ kJ/kg dry weight} \times 0.08 = 0.078 \text{ mg/kg wet weight}$

The  $PNEC$  values for birds are noted to be higher than the values derived from the study with rats, so values for  $QS_{\text{sec.pois.freshwater}}$  are based on the study with rats.

Overall,  $QS_{\text{sec.pois.freshwater}}$  is determined as:

$QS_{\text{sec.pois.freshwater}} = \mathbf{0.01 \text{ mg/kg fish, wet weight}}$

$QS_{\text{sec.pois.freshwater}} = \mathbf{0.003 \text{ mg/kg mussels, wet weight}}$

### ***Marine mammals, saltwater***

A derivation of  $QS$  for marine water is relevant as TBT biomagnifies in the marine food chain with BMF values for TBT of 4.4 for harbour porpoise with cod, squid and flounder as the main food source (based on wet weight) (see table 3.2).

Derivation of QS for saltwater is calculated for marine mammals as a food basis on based of the lowest energy normalized PNEC, which is 0.0000018 mg/kJ for mammals. The Technical Guidance Document (EU, 2018) also states the energy content of marine mammals at 23,200 kJ/kg dry weight and a dry matter content of 32% (table 7, vertebrates). This gives to:

$$PNEC_{\text{marine mammals}} = 0.0000018 \text{ mg/kJ} \times 23,200 \text{ kJ/kg dry weight} \times 0.32 = 0.013 \text{ mg/kg marine mammal, wet weight}$$

This value is calculated back to a PNEC for fish and mussels using the page 89 in the EU (2018). For fish the BMF of 4.4 is used and results in the following  $QS_{\text{sec.pois.marine water}}$ :

$$QS_{\text{sec.pois., saltwater}} = 0.013 \text{ mg/kg marine mammals, wet weight} / 4.4 = \mathbf{0.003 \text{ mg/kg fish, wet weight}}$$

For mussels the BMF from marine mammals to mussels is used (table 3.2). The BMF is calculated as,  $BMF_{\text{marine mammals} \rightarrow \text{fish}} [4.4] \times BMF_{\text{fish} \rightarrow \text{crustaceans/snails}} [1.2] \times BMF_{\text{crustaceans/snails} \rightarrow \text{mussels}} [0.9] = 4.8$ .

$$QS_{\text{sec.pois., saltwater}} = 0.013 \text{ mg/kg marine mammals, wet weight} / 4.8 = \mathbf{0.003 \text{ mg/kg mussels, wet weight}}$$

### QS for human consumption

As TBT is classified H301, H372 and H360, then according to the Technical Guidance Document (EU, 2018), a QS for human consumption,  $QS_{\text{hh food}}$ , of aquatic organisms must be calculated.

A maximum tolerable daily intake for humans (TDI - Tolerable Daily Intake) for TBT of 0.00025 mg/kg bw/day has been established (EFSA, 2004).

According to EU (2018),  $QS_{\text{hh food}}$  is calculated on the assumption that a maximum of 20% of TDI must be derived from fish and seafood and that a standard food intake from this source corresponds to 0.00163 kg fish/kg bw/day.

Hereby  $QS_{\text{hh food}}$  can be calculated as:

$$QS_{\text{hh, food}} = 0.2 \times TDI / 0.00163 = 0.2 \times 0.00025 / 0.00163 = \mathbf{0.03 \text{ mg/kg fish, wet weight}}$$

### QS<sub>water</sub> based on QS<sub>biota, hh food</sub> and QS<sub>sec. pois.</sub>

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

$$QS_{\text{water}} = QS_{\text{sec. pois.}} \text{ or } QS_{\text{hh, food}} / \text{BAF}$$

The BAF for freshwater is calculated here as  $BCF \times BMF_1$ , where BCF is the bioconcentration factor in fish (rainbow trout, 406 l/kg, table 3.1) and  $BMF_1$  is the trophic biomagnification factor covering the food chain from algae to predatory fish. Table 3.2 notes  $BMF$ -values from mussels to



crustaceans/snails (0.9) and from crustaceans/snails to predatory fish (1.2). This gives the following BAF for freshwater (fw):

$$\text{BAF}_{\text{fw}} = \text{BCF} \times \text{BMF1} = 406 \text{ l/kg} \times 0.9 \times 1.2 = 438.5 \text{ l/kg}$$

For saltwater an extra BMF has to be added in order to protect marine mammals (porpoise). BAF for saltwater is derived as  $\text{BCF} \times \text{BMF1} \times \text{BMF2}$ , where BMF2 is the biomagnification factor from predatory fish to marine mammals (porpoise) (4.4, table 3.2). This results in the following BAF for saltwater (sw):

$$\text{BAF}_{\text{sw}} = \text{BCF} \times \text{BMF1} \times \text{BMF2} = 406 \text{ l/kg} \times 0.9 \times 1.2 \times 4.4 = 1929 \text{ l/kg}$$

Based on the above BAF factors,  $\text{QS}_{\text{water}}$  is found to be:

$$\text{QS}_{\text{freshwater}} = \text{QS}_{\text{sec. pois, freshwater}} / \text{BAF}_{\text{fw}} = 0.01 \text{ mg/kg fish, wet weight} / 438.5 \text{ l/kg} = 0.000023 \text{ mg/l} = 0.02 \text{ } \mu\text{g/l}$$

$$\text{QS}_{\text{saltwater}} = \text{QS}_{\text{sec. pois, saltwater}} / \text{BAF}_{\text{sw}} = 0.003 \text{ mg/kg fish, wet weight} / 1929 \text{ l/kg} = 0.0000016 \text{ mg/l} = 0.002 \text{ } \mu\text{g/l}$$

$$\text{QS}_{\text{hh food, water}} = \text{QS}_{\text{hh food}} / \text{BAF}_{\text{fw}} = 0.03 \text{ mg/kg fish, wet weight} / 438.5 \text{ l/kg} = 0.000068 \text{ mg/l} = 0.07 \text{ } \mu\text{g/l}$$

It should be noted that the EU  $\text{EQS}_{\text{freshwater, saltwater}}$  (0.0002  $\mu\text{g TBT/l}$ ) is lower than  $\text{QS}_{\text{freshwater}}$ ,  $\text{QS}_{\text{saltwater}}$  and  $\text{QS}_{\text{hh food, water}}$  which suggest that the water criteria does protect biota.

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

#### **QS for sediment**

$$\text{QS}_{\text{sed}} = 1.3 \text{ } \mu\text{g/kg dry weight (5\% OC)}; 26 \text{ } \mu\text{g/kg dry weight} \times f_{\text{oc}}$$

#### **QS for secondary poisoning**

$$\text{QS}_{\text{freshwater, fish}} = 0.01 \text{ mg/kg fish, wet weight}$$

$$\text{QS}_{\text{freshwater, mussels}} = 0.003 \text{ mg/kg mussels, wet weight}$$

$$\text{QS}_{\text{saltwater, fish}} = 0.003 \text{ mg/kg fish, wet weight}$$

$$\text{QS}_{\text{saltwater, mussels}} = 0.003 \text{ mg/kg mussels, wet weight}$$

#### **QS for human consumption**

$$\text{QS}_{\text{biota, hh food}} = 0.03 \text{ mg/kg fish, wet weight}$$

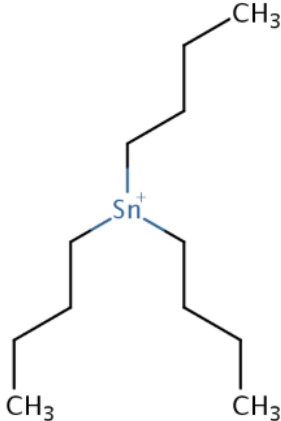
# 1 Indledning

Tributyltin-forbindelser med en tributyltin-kation (TBT) har primært været anvendt i antibegroningsmidler til skibe siden 1950'erne, men har også været anvendt i træbeskyttelsesmidler og som katalysatorer og stabilisatorer i PVC. Det er estimeret, at omkring 2.000-3.000 tons blev brugt om året i TBT-baserede malinger i midt-1980erne (Mathiessen, 2019). En væsentlig del af den anvendte TBT endte i havmiljøet, og det er estimeret at skibstrafikken bidrog med 0,2-1,4 tons Sn-TBT (Sn: Tin) i danske farvande (Miljøstyrelsen, 1997).

I dag er der et generelt forbud mod at bruge TBT i antibegroningsmidler. Stofferne tri-n-butyltin hydride, tributyltinchloride og bis(tributyltin) oxide anvendes kun som intermediære stoffer i fremstilling af andre stoffer, og der er derfor ingen oplysninger om tonnage for stofferne i ECHA's database.

Identiteten af TBT-kationen fremgår af tabel 1.1.

Tabel 1.1. Identitet af TBT

IUPAC navn	<b>Tributylstannanylium</b>
Strukturformel	
CAS nr.	36643-28-4 (tributyltin-kationen) Mest relevante repræsentanter for TBT-forbindelser: 688-73-3 (Tri-n-butyltin hydride, TBTH) 1461-22-9 (Tributyltinchloride, TBTCI) 56-35-9 (Bis(tributyltin) oxide, TBTO)
EINECS nr.	-
Kemisk formel	$C_{12}H_{27}Sn^+$
SMILES	<chem>CCCC[Sn+](CCCC)CCCC</chem>
Harmoniseret klassificering	Ingen harmoniseret klassificeringer

Selvklassificering	<p><b>TBTO (jf. registreringsdossieret, ECHA (56-35-9)):</b>  Acute Tox. 3; H301 (giftig ved indtagelse)  Acute Tox. 4; H312 (farlig ved hudkontakt)  Skin Irrit. 2; H315 (forårsager hudirritation)  Eye Irrit. 2; H319 (forårsager alvorlig øjenirritation)  STOT RE 1; H372 (forårsager organskader)  Repr. 1B; H360 (kan skade forplantningsevnen eller det ufødte barn)  Aquatic Acute 1; H400 (meget giftig for vandlevende organismer)  Aquatic Chronic 1; H410 (meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer)</p> <p><b>TBTCI (jf. registreringsdossieret, ECHA (1461-22-9)):</b>  Acute Tox. 3; H301 (giftig ved indtagelse)  Acute Tox. 3; H311 (giftig ved hudkontakt)  Acute Tox. 1; H330 (livsfarlig ved indånding)  Skin Irrit. 2; H315 (forårsager hudirritation)  Eye Damage 1; H318 (forårsager alvorlig øjenskade)  Skin Sens. 1; H317 (kan forårsage allergisk hudreaktion)  Repr. 1B; H360 (kan skade forplantningsevnen eller det ufødte barn ved oral eksponering)  Muta. 2; H341 (mistænkt for at forårsage genetiske defekter ved oral eksponering)  STOT Rep. Exp. 1; H372 (mistænkt for at forårsage genetiske defekter (eksponeringsvej ikke oplyst))  Aquatic Acute 1; H400 (meget giftig for vandlevende organismer)  Aquatic Chronic 1; H410 (meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer)</p> <p><b>TBTH (jf. registreringsdossieret, ECHA (688-73-3)):</b>  Acute Tox. 3; H301 (giftig ved indtagelse)  Acute Tox. 4; H312 (farlig ved hudkontakt)  Skin Irrit. 2; H315 (forårsager hudirritation)  Eye Irrit. 2; H319 (forårsager alvorlig)  Repr. 1B; H360 (kan skade forplantningsevnen eller det ufødte barn (eksponeringsvej ikke oplyst))  STOT Rep. Exp. 1; H372 (mistænkt for at forårsage genetiske defekter (eksponeringsvej ikke oplyst))  Aquatic Acute 1; H400 (meget giftig for vandlevende organismer)  Aquatic Chronic 1; H410 (meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer)</p>
--------------------	---

## 2 Fysisk kemiske egenskaber

De fysisk kemiske egenskaber for de TBT-forbindelser, der anses for relevante i forhold til fastsættelse af miljøkvalitetskriterier for TBT-kationen fremgår af tabel 2.1.

Tabel 2.1. Fysisk kemiske egenskaber for TBT

Parameter	Værdi	Reference
Molekylvægt, $M_w$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	290,04 291,04 (TBTH) 325,49 (TBTCl) 596,11 (TBTO)	Atomvægtstabel Atomvægtstabel MST, 2013 MST, 2013
Smeltepunkt, $T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	< -45 (TBTO)	ECHA (CAS: 56-35-9)
Kogepunkt, $T_b$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	113 <sup>1</sup> (TBTH) 180 <sup>2</sup> (TBTO)	ECHA (CAS: 688-73-3) MST, 2013
Damptryk, $P_v$ (Pa)	3,19 <sup>3</sup>	EC, 2005
Densitet	1,103 <sup>3</sup> (TBTH) 1,17 <sup>4</sup> (TBTO) 1,19 <sup>3</sup> (TBTCl)	ECHA (CAS: 688-73-3) ECHA (CAS: 56-35-9) ECHA (CAS: 1461-22-9)
Henry's konstant, $H$ ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-	-
Vandopløselighed, $S_w$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4 <sup>3</sup> 18-61,4 <sup>5</sup> (TBTO) Vandopløseligheden af TBTO er pH afhængig. 31 (pH 8,1) 0,75 (pH 6,6) 30 (pH 2,6)	MST, 2013 EC, 2005 (opsummering af vandopløseligheden givet i forskellige datakilder)
Dissociationskonstant, $\text{pK}_a$	~ 6,25 (TBT-kationen)	Arnold et al., 1997
Octanol/vand fordelingskoefficient, $\log K_{ow}$	3,1-4,1 3,2-3,8 (TBTO)	EC, 2005 ECHA (CAS: 56-35-9)
$K_{oc}$ ( $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) <sup>6</sup>	40.000-200.000 300-1.500.000 1030-3750 (sediment)	Sahlin & Ågerstrand, 2018 EC, 2005 EC, 2005

<sup>1</sup> ved 8 mmHg

<sup>2</sup> ved 2 mmHg

<sup>3</sup> ved 20  $^{\circ}\text{C}$

<sup>4</sup> ved 25  $^{\circ}\text{C}$

<sup>5</sup> pH og temperatur er ikke oplyst

<sup>6</sup> varierer med pH grundet TBT-specieringen. Fordelingen af TBTCl mellem porevand og sediment målt ved pH-værdier mellem 1,5 og 11,5 er fundet at være højest ved pH på 7,5 - 8 og mindre ved højere og lavere pH (gengivet i ECHA, 2008).

TBTO forventes at dissociere i vandige opløsninger under dannelse af en hydreret kation,  $\text{TBT}^+$  (Maguire et al., 1984; Laughlin et al., 1986 i ECHA, 2008). Den hydrerede kation kan danne komplekser med f.eks. chlorider (TBT-Cl), hydroxider (TBT-OH) og nitrater (TBT-NO<sub>3</sub>). I iltrigt

vand afhænger denne kompleksdannelse primært af pH og til dels af saliniteten. Stoffets opførsel i miljøet vil være afhængig af formen på stoffet.

Ved brug af formlerne og værdierne angivet i Arnold et al. (1997) kan det ved beregning findes, at ca. 88% af TBT vil være på formen TBT-OH, ca. 3% på formen TBT-Cl og ca. 9% på den kationiske form (TBT<sup>+</sup>) i marint vand (pH = 8, salinitet = 35‰). Videre kan det beregnes, at ca. 56% af TBT vil være på formen TBT-OH, <0,3% på formen TBT-Cl og ca. 44% på den kationiske form (TBT<sup>+</sup>) i ferskvand (pH ≈ 7, salinitet = 0,5‰).

## 3 Skæbne i miljøet

### 3.1 Nedbrydelighed

#### Abiotisk nedbrydning:

Abiotisk nedbrydning af TBT kan ske ved hydrolyse og fotolyse. Hydrolyse af TBT sker udelukkende ved ekstreme pH forhold og er derfor ikke af betydning under neutrale forhold i vand. Fotolyse af TBT sker under dannelse af dibutyltin og er afhængig af en række forhold såsom turbiditet og lys (MST, 2013).

Halveringstiden af TBT i saltvand afhænger af temperatur, pH, turbiditet og lys og er for den primære nedbrydning mellem én dag til få uger (MST, 2013).

#### Bionedbrydning:

TBT kan nedbrydes af mikroorganismer under aerobe og anaerobe forhold. Studier viser, at der kun forekommer delvis mikrobiel nedbrydning og ikke fuldstændig mineralisering (WHO, 1990; GDCh, 2003). Halveringstiden under aerobe forhold er rapporteret til 70 dage, mens den under anaerobe forhold er 200 dage (ECHA, 2008).

TBT anses som værende persistent i sediment med halveringstider på adskillige år (MST, 2013; ECHA, 2008).

### 3.2 Bioakkumulering

Følgende data i tabel 3.1 for TBT's bioakkumuleringspotentiale er hentet fra US EPA (2002).

Tabel 3.1. Oversigt over bioakkumuleringsdata (US EPA, 2002). BCF/BAF-værdier er angivet i l/kg.

	Vandkonc. (µg TBT/L)	Varighed (dage)	Væv	BCF (lab.); BAF (felt)	Reference
<b>Muslinger</b>					
Blåmuslinger <i>Mytilus edulis</i>	0,24	45	Bløddele	6.833	Thain & Waldock, 1985; Thain, 1986
Blåmuslinger <i>Mytilus edulis</i>	0,079 - 0,452	56	Bløddele	10.400 - 37.500	Salazar & Salazar, 1987
Blåmuslinger <i>Mytilus edulis</i>	< 0,1	Felt, 60	-	11.000 - 25.000	Salazar & Salazar, 1990a
Blåmuslinger <i>Mytilus edulis</i>	< 0,105	84	Bløddele	5.000 - 60.000	Salazar & Salazar, 1991
Stillehavsøsters <i>Crassostrea gigas</i>	0,146	56	Bløddele	11.400	Waldock & Thain, 1983
Stillehavsøsters <i>Crassostrea gigas</i>	0,146	21	Bløddele	6.047	Waldock & Thain, 1983

	Vandkonc. (µg TBT/L)	Varighed (dage)	Væv	BCF (lab.); BAF (felt)	Reference
Europæisk fladøsters <i>Ostrea edulis</i>	2,62	45	Bløddele	192,3	Thain & Waldock, 1985; Thain, 1986
<b>Snegle</b>					
Purpursnegl <i>Nucella lapillus</i>	0,0038 - 0,268	249 - 408	Bløddele	11.000 - 38.000	Bryan et al., 1987a
Purpursnegl <i>Nucella lapillus</i>	0,070	Felt, 529 - 634	Bløddele	17.000	Bryan et al., 1987a
Purpursnegl <i>Nucella lapillus</i>	0,0027 - 0,1246	365	Bløddele	7.625 - 21.964	Bailey et al., 1991
Purpursnegl <i>Nucella lapillus</i>	0,0026 - 0,1077	365	Bløddele	6.172 - 10.121	Harding et al., 1996
<b>Fisk</b>					
Regnbueørred <i>Oncorhynchus mykiss</i>	0,513	64	Hele kroppen	406	Martin et al., 1989
Regnbueørred <i>Oncorhynchus mykiss</i>	1,026	15	Muskel Peritoneal fedt	312 5.419	Martin et al., 1989
Karpe <i>Cyprinus carpio</i>	2,1	14	Muskel	501,2	Tsuda et al., 1988a
Guppi <i>Poecilia reticulatus</i>	0,54	14	Hele kroppen	460	Tsuda et al., 1990b
Guldfisk <i>Carassius auratus</i>	0,13	28	Hele kroppen	1.976	Tsuda et al., 1991b

TBTO har tendens til bioakkumulering, som kan resultere i høje koncentrationer i akvatiske organismer, især i muslinger og bløddyr som fx snegle. Thain & Waldock (1985) rapporterede en BCF på 6.833 for de bløde dele af blåmuslinger eksponeret ved 0,24 µg/L i 45 dage. I andre laboratorieeksponeringer med blåmuslinger observerede Salazar & Salazar (1987) BCF'er på 10.400 til 37.500 efter 56 dages eksponering.

BAF'er for muslinger på 11.000 til 25.000 fra feltinstallationer (Salazar & Salazar, 1990a) svarede henholdsvis til BCF'er for muslinger på 5.000 til 6.000 fra laboratorieundersøgelser (Salazar & Salazar, 1991) og der blev noteret en faldende BCF med stigende vandkoncentration af TBT. Laboratoriebestemte BCF'er for sneglen, *Nucella lapillus*, på 11.000 til 38.000 svarede til målte BAF'er på 17.000 i feltundersøgelser (Bryan et al., 1987a). Laboratorieundersøgelser af Bailey et al. (1991) og Harding et al. (1996) fandt lignende BAF'er i sneglen, *Nucella lapillus*, i intervallet 6.172 til 21.964. I disse test varierede TBT-koncentrationer fra 0,0026 til 0,1246 µg/L, men der blev ikke observeret en stigning i BAF'er med øget vandkoncentration af TBT.

De bløde dele af stillehavsøstersen, *Crassostrea gigas*, eksponeret for TBT i 56 dage indeholdte 11.400 gange eksponeringskoncentrationen på 0,144 µg/L (Waldock & Thain, 1983). En BCF på 6.047 blev observeret for de bløde dele af stillehavsøstersen eksponeret for 0,1460 µg/L i 21 dage (Waldock & Thain, 1983). Den laveste steady-state BCF rapporteret for en bivalve var 192,3 for de bløde dele af den europæiske fladøsters, *Ostrea edulis*, eksponeret for TBT-koncentration på 2,62 µg/L i 45 dage (Thain & Waldock, 1985; Thain, 1986).

Biokoncentreringen i fisk er lavere end for bløddyr. Martin et al. (1989) bestemte en BCF for regnbueørreden, *Oncorhynchus mykiss*, til 406 (hele kroppen) efter en 64-dages eksponering for 0,513 µg TBT/L. Steady-state blev opnået i fiskene i løbet af 24 til 48 timer.

I en separat eksponering for 1,026 µg TBT/L blev regnbueørredorganer analyseret for TBT-indhold efter en 15-dages eksponering. BCF'er varierede fra 312 for muskler til 5.419 for peritoneal fedt. Akkumuleringen af TBT var højere end for metabolitterne af di- og monobutyltin eller tin. Der blev fundet plateau af BCF'er efter 14 dage på henholdsvis 501,2 og 460 i karp, *Cyprinus carpio*, og i guppy, *Poecilia reticulatus*. Der blev målt en meget højere BCF på 1.976 i hele kroppen i guldfisken, *Carassius auratus*, sammenlignet med de øvrige testede fiskearter (tabel 3.1).

I en dansk undersøgelse af Strand & Jacobsen (2005) blev indholdet af organiske tinforbindelser bestemt i udvalgte planter og dyr (havplanter, invertebrater, fisk, fugle og pattedyr) for at vurdere belastningsniveauet samt bioakkumulering og fødekæderelationer. Der blev fortrinsvist målt i leveren fra de udvalgte dyr, da leveren er det organ, der indeholder de højeste niveauer af organotinforbindelser. Koncentrationen blev derefter omregnet til totalvægt af dyrene. Mellem hvert trin i fødekæden blev der beregnet en BMF-faktor. Resultatet er gengivet i tabel 3.2.

Tabel 3.2. Oversigt over biomagnifikationsfaktorer (BMF) estimeret fra det gennemsnitlige indhold af butyltinforbindelser (tributyltin + dibutyltin + monobutyltin) (angivet ved middelværdi) for forskellige organismer og trofiske niveauer repræsenteret i Bælthavets økosystem. De estimerede BMF-værdier er angivet i vådvægt. Fra Strand & Jacobsen (2005).

Table 3

Biomagnification factors (BMF) estimated from average concentrations of total butyltin (TBT+DBT+MBT) in seaweed and organisms at different trophic levels

Predator	<i>L</i> (%)	<i>P</i> (%)	<i>C</i> <sub>w.b.</sub> ng Sn g <sup>-1</sup> ww	Prey	<i>L</i> (%)	<i>P</i> (%)	<i>C</i> <sub>w.b.</sub> ng Sn g <sup>-1</sup> ww	BMF <sub>Butyltin</sub> average (range)
Swan	2.3	10	0.6	seaweed	–	–	3.0	~0.2 (0.1–0.3)
Whelk, crab	–	–	15	mussel	–	–	17	~0.9 (0.2–1.9)
Fish <sup>b</sup>	2.8	10	20	invertebrate <sup>a</sup>	–	–	16	~1.2 (0.3–4.7)
Diving duck <sup>c</sup>	2.4	10	18	invertebrate <sup>a</sup>	–	–	16	~1.2 (0.2–3.1)
Fish-eating bird <sup>d</sup>	3.3	10	10	invertebrate <sup>a</sup>	–	–	16	~0.7 (0.4–1.2)
Fish-eating bird <sup>d</sup>	3.3	10	10	fish <sup>b</sup>	2.8	10	20	~0.5 (0.3–0.9)
Seal	3.5	40	2.8	fish <sup>b</sup>	2.8	10	20	~0.2 (0.1–0.4)
Porpoise	3.2	20	86	fish <sup>b</sup>	2.8	10	20	~4.4 (1.1–18.7)

*L* is the average values of the fraction the liver weight contributes to the total body weight. *P* is literature values from studies with related species of the amount of butyltin retained in the liver relative to the total body burden. In seaweed and invertebrates, the butyltin concentration in the whole body has been analysed and *L* and *P* values are therefore not relevant.

The average concentration in the whole body, *C*<sub>w.b.</sub>, in organisms at the different trophic level are calculated as an average of the following species; (a) invertebrates: mussel, whelk and crab; (b) fish: flounder, cod, herring and sculpin; (c) diving ducks: eider duck and common scoter, (d) fish-eating birds: great black-backed gull and great cormorant.

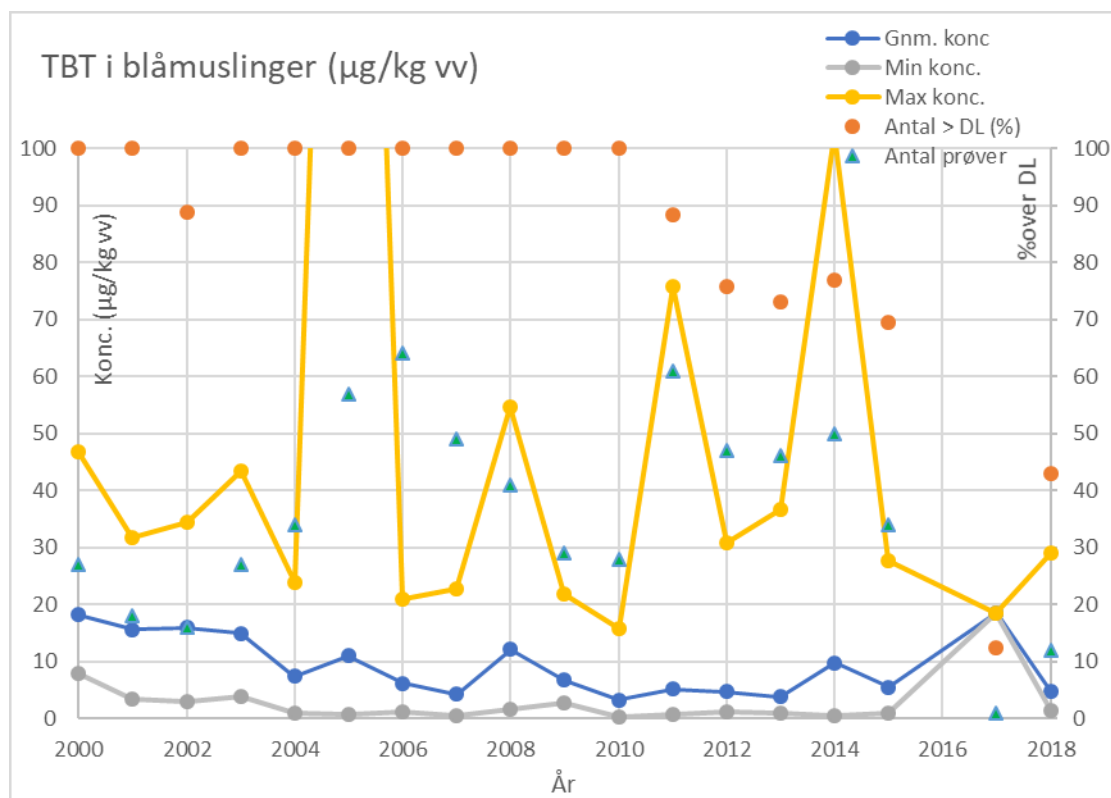
Det noteres, at primært pattedyr (marsvin) med en BMF på 4,4 (fisk → marsvin) opkoncentrerer TBT, hvorimod opkoncentreringen med en observeret BMF på mellem 0,2 (blæretank/ålegræs → knopsvane) og 1,2 (invertebrater → edderfugl/sortand) i fugle er væsentligt lavere.

### 3.3 Naturlig forekomst

TBT forekommer ikke naturligt i miljøet, men stammer fra menneskelig brug, som f.eks. frigivelse af TBT til vandmiljøet fra bundmaling på skibe. TBT findes stort set ikke opløst i vandet, men adsorberet til partikler og findes dermed i sedimentet (MST, 2013). Da TBT generelt stammer fra bundmaling på skibe forekommer stoffet primært i saltvand og i saltvandsorganismer.



Figur 3.1 viser målte koncentrationer af TBT i blåmuslinger i prøver fra 2000 til 2018. Data er hentet fra overfladevandsdatabasen ODA (OdaForAlle) for kystvande. Videre er fraktionen af prøver, hvor koncentrationer er over detektionsgrænsen (DL), vist. Det fremgår, at hvor der i perioden 2000-2010 blev detekteret TBT i stort set alle prøver (●: % detekterede ≈ 100%), så var der i 2017 og 2018 et væsentligt lavere relativt antal fund. Det fremgår også, at i 2018 blev der detekteret TBT i blåmuslinger i en koncentration på op til 30 µg/kg vådvægt (●:1 prøve), mens der i prøverne over DL er fundet en gennemsnitkoncentration på 4,8 µg/kg vådvægt.



Figur 3.1. Indholdet af TBT i blåmuslinger i prøver fra kystvande i årene 2000-2018. Data er hentet i databasen OdaForAlle. Graferne viser det årlige antal prøver med blåmuslinger (▲), % af disse prøver, hvor TBT-indholdet var over detektionsgrænsen (DL) (●) og koncentrationen i muslingerne (minimum●, gennemsnit● og maksimum●).

## 4 Toksicitetsdata

Der er generelt søgt data i let tilgængelige oversigtsværker og sammenfattende rapporter. Endvidere er der søgt efter data for sedimentlevende organismer i SETAC's database (SETAC Sediment Advisory Group (SEDAG), Spiked Sediment Toxicity Database) og i US EPA's database (ECOTOXicology knowledgebase), hvorefter de relevante data er fundet i original litteratur.

Troværdigheden af studierne er vurderet ved tildelingen af en Klimisch score fra 1 til 4 (Klimisch et al., 1997). Score 1 angiver, at studiet kan anvendes uden forbehold, mens score 2 angiver at studiet kan anvendes med forbehold, f.eks. at der er tilstrækkelige oplysninger til stede, selvom studiet ikke er udført i forhold til guideline. Studier som ikke er tilstrækkeligt beskrevet tildeles score 3 eller 4, hvor score 4 tildeles studier, hvor det ikke er muligt at vurdere kvaliteten og dermed troværdigheden.

### 4.1 Toksicitet over for sedimentlevende organismer

TBT vides at give anledning til imposex i flere vandlevende gastropoder, hvilket betyder, at hunner bliver maskuliniserede (udvikler penis). Niveaue for imposex vurderes ofte ud fra stadiet med dannelsen af "vas deferens" (sædstreng). Dannelsen vurderes ud fra op til ni forskellige stadier afhængigt af arten, hvor stadiet nul er den normale hun uden "vas deferens". For Nassariidae (familie, der tilhører Gastropoda) er der fem forskellige stadier (0-4), og et "vas deferens"-sekvensindeks (VDSI) på  $\leq 0,3$  betragtes som upåvirket (OSPAR, 2010). OSPAR (2008) har videre vurderet, at ved sedimentniveauer på under 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  svarer dette til VDSI  $<0,3$  (for Nassariidae).

ICES databasen (ICES, 2020) indeholder data for både målinger af VDSI for bl.a. *Nassarius reticulatus*, koncentration af TBT samt indhold af organisk karbon (OC) for nogle sedimenter. Ved et udtræk fra databasen er der fundet i alt 218 sammenhørende målinger af TBT, indhold af organisk karbon samt VDSI for *Nassarius reticulatus*. Ud af de 218 målinger er der fundet i alt 48 målinger, hvor VDSI er målt til at være upåvirket, da indekset er under 0,3. Koncentrationen har her varieret mellem 0,5-5,6  $\mu\text{g Sn}/\text{kg}$  (5% OC) (Sn: tin) med en 10%-percentil-værdi på 1,0  $\mu\text{g Sn}/\text{kg}$  (5% OC) - svarende til 2,4  $\mu\text{g TBT}/\text{kg}$  (5% OC)<sup>1</sup>.

Feltundersøgelser, der analyserer virkningerne af TBT på snegle i familien Nassariidae som funktion af TBT-niveaue i sediment, er blevet udført i marinaer, der ligger i Fiskebäckskil og Grebbestad i Sverige (Magnusson et al., 2012). Laveste niveau af TBT (1,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  tørvægt) og laveste grad af imposex (VDSI på 0,3) blev påvist i Fiskebäckskil. Der var et generelt fald i imposex- og TBT-koncentrationer som funktion af afstanden til havnen. Den laveste VDSI (0,4) i Grebbestad blev observeret på det referencested, hvor TBT blev målt i et niveau på 2,6  $\mu\text{g TBT}/\text{kg}$  tørvægt. Der blev påvist højere VDSI (1,6 og 0,5) andre steder, men disse lokaliteter havde reducerede niveauer af TBT påvist i sedimentet (ca. 0,5  $\mu\text{g TBT}/\text{kg}$  tørvægt). Det totale indhold af organisk karbon (TOC) blev ikke analyseret, men det er sandsynligt, at TOC (dvs.

<sup>1</sup> For at omregne fra  $\mu\text{g Sn}$  til  $\mu\text{g TBT}$  anvendes en konverteringsfaktor på 2,44 (MST, 2013).

biotilgængeligheden, da TBT binder til partikler herunder organisk karbon) kunne forklare disse uventede resultater (dvs. højere niveauer af TBT viste ikke forøget effekt i Grebbestad).

Der er fundet valide data (Klimisch score 1 eller 2) for kronisk toksicitet over for seks ferskvandsarter (*P. antipodarum*, *T. tubifex*, *H. azteca*, *M. affinis*, *C. riparius*, *H. limbata*) og fire saltvandsarter (*E. cordatum*, *C. volutator*, *A. bravis*, *R. maritima*), samt over for et marint meiobenthos samfund. Det samlede datasæt viser at arten, der udviser størst følsomhed over for TBT, er ferskvandssneglen, *Potamopyrgus antipodarum*. Laboratoriebaserede toksicitetsdata for de sedimentlevende organismer er listet i bilag A.

De tilgængelige laboratoriedata for saltvandssediment antyder, at saltvandsarter er mindre følsomme sammenlignet med ferskvandsarter. Det marine datasæt mangler dog data for den en af de mest følsomme taksonomiske grupper: Gastropoda (snegle). Det konkluderes jf. EU EQS databladet for TBT fra Europa Kommissionen (EC, 2005), at ferskvands- og saltvandsarter udviser lignende følsomhed over for TBT-forbindelser. Videre antages TBT-kationen i saltvand at have reduceret biotilgængelighed sammenlignet med ferskvand på baggrund af dets speciering ved den højere saltholdighed og pH (se tabel 2.1) – der vil være færre frie kationer tilstede i det marine miljø (Parmentier et al., 2019).

Som beskrevet ovenfor er Gastropoda (snegle) en af de mest følsomme taksonomiske grupper over for eksponering for TBT. Parmentier et al. (2019) påpeger også at andre taksonomiske grupper såsom krebsdyr herunder hesterejer, *Cragon cragon*, påvirkes på endpoints, som vækst og reproduktion, ved eksponering for TBT.

#### 4.1.1 Kritiske undersøgelser

Duft et al. (2003) undersøgte effekter af TBT-eksponering på ferskvandssneglen, *Potamopyrgus antipodarum*, under anvendelse af kunstigt spiket sediment med varigheder på 2, 4 og 8 uger. Den laveste effektkoncentration blev fundet på antallet af nye embryoner (uden skaller) efter 4 ugers eksponering. Der blev anvendt syv koncentrationer i bioassayet, og effekter blev allerede observeret ved den laveste koncentration (EC<sub>10</sub> på 0,98 µg Sn/kg tørvægt). EC<sub>10</sub> var højere efter 8 ugers eksponering (2,98 µg Sn/kg tørvægt) sammenlignet med 4 ugers eksponeringen, hvilket antages at skyldes, at TBT er adsorberet til sedimentet efter længere varighed. Det er meget sandsynligt, at biotilgængeligheden i miljøet reduceres med tiden (dvs. ved "aldring"). Derudover var dosisresponskurven betydeligt nemmere at aflæse efter 8 uger sammenlignet med efter 4 uger. Baseret på dette antages 8-ugers EC<sub>10</sub> at være mere pålidelig. Denne EC<sub>10</sub> værdi på 2,98 µg Sn/kg tørvægt kan omregnes til 16 µg TBT/kg tørvægt udtrykt som 5% TOC (et TOC-indhold på 2,3% blev anvendt i bioassayet)<sup>2</sup>.

#### 4.2 Toksicitet over for pattedyr og fugle

Data for toksicitet over for pattedyr og fugle er fundet i publicerede ekspertrapporter med gennemgang af tilgængelige data for tinforbindelser, herunder for tributyl-forbindelserne TBTO og

<sup>2</sup> Værdien omregnes fra et OC indhold på 2,3% til et EU standardsedimentindhold på 5% OC (EU, 2018) og der anvendes en konverteringsfaktor på 2,44 (MST, 2013) for at omregne fra µg Sn til µg TBT: (2,98 µg Sn/kg tørvægt / 0,023 \* 0,05) \* 2,44 = 15,8 µg TBT/kg tørvægt ≈ 16 µg TBT/kg tørvægt.

TBTCl, mens der ses bort fra data på DBT (dibutyltin) og MBT (monobutyltin) samt forbindelser af typen TPT (triphenyltin).

Orale LD<sub>50</sub>-værdier for TBT-forbindelser er rapporteret for rotter fra 94 til 234 mg TBT/kg lgv. og for mus mellem 44 og 230 mg TBT/kg lgv. for akut toksicitet (værdier refereret i MST, 2013). Værdierne for akut toksicitet over for pattedyr og fugle anvendes dog ikke her. NOAEL-værdier (No Observed Adverse Effect Level) fra studier af kronisk toksicitet af TBT-forbindelser er samlet i bilag B, hvor en oversigt over undersøgelser med gentagen eller længerevarende dosering af rotter og mus med TBTO er angivet. Den laveste NOAEL for TBTO er rapporteret til 0,025 mg TBT/kg lgv/dag i et studie med rotter med testvarighed på over 24 måneder.

#### 4.3 Toksicitet over for mennesker

Jf. registreringsdossiererne (ECHA, 2018) har TBTO, TBTH og TBTCl en række selvklassificeringer, som relatere sig til skadelige effekter på mennesker. Selvklassificeringerne er angivet i tabel 1.1.

Baseret på studier af kroniske immunologiske effekter i rotter (Wester et al., 1988, 1990; Vos et al., 1990 citeret i bl.a. WHO, 2016), har EFSA udledt en TDI på 0,25 µg TBT/kg lgv/dag ved anvendelse af NOAEL på 0,025 mg/kg lgv/dag for TBTO og en usikkerhedsfaktor på 100 (WHO, 2016; EFSA, 2004). EFSA konkluderer, at denne værdi også er repræsentativ for stofferne TBT, DBT (dibutyltin), TPT (triphenyltin) og DOT (di-n-octyltin), som udøver samme virkemåde og potentiale. Det konkluderes desuden, at effekten er additiv. TDI'en svarer til 0,1 µg Sn/kg lgv.

Baseret på samme studie udleder US EPA en oral Reference Dosis (RfD) på 0,3 µg/kg/dag for TBTO (refereret i MST, 2013), mens ATSDR (ATSDR, 2005) udleder en oral maximal grænseværdi (MRL) på 0,3 µg/kg/dag baseret på et lignende studie, men over kortere tid (4,5-6 måneder).

MST har i 2015 fastlagt et drikkevandskriterie på 0,1 µg Sn/L for summen af tin-forbindelser samt et kvalitetskrav for tin i jord på 1 mg Sn/kg jord (MST, 2013). Begge værdier er baseret på TDI på 0,03 µg Sn/kg lgv/dag. TDI-værdien er beregnet ud fra en værdi på 0,0025 mg TBTCl/kg lgv/dag fra Tryphonas et al. (2004), som i MST (2013) vurderes som værende en LOAEL-værdi.

WHO (2016) har udledt, en sundhedsbaseret værdi (HBV) for drikkevand på 1,5 µg/L svarende til 0,6 µg Sn/L for summen af tin-forbindelser (TBT, DBT, TPT og DOT). Værdien er baseret på en TDI på 0,25 µg/kg lgv. TDI-værdien er beregnet ud fra en NOAEL-værdi på 0,0025 mg TBTO/kg lgv/dag (Wester et al., 1988, 1990; Vos et al., 1990).

## 5 Andre effekter

TBT, TBTH og TBTO er alle listet i gruppe I på Europa Kommissionens kandidatliste over prioriterede stoffer til undersøgelse af hormonforstyrrende effekter, hvilket betyder at der er fundet beviser for hormonforstyrrende effekter i mindst én levende organisme (EC, 2019).

# 6 Udledning af vandkvalitetskriterium

## 6.1 Vandkvalitetskriterium (VKK)

Der er fastsat et EU-vandkvalitetskrav for TBT-kationen, dækkende både ferskvand og saltvand, som er implementeret i dansk lovgivning ved Bekendtgørelse nr. 1625 af 19/12/2017 om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand (Miljø- og Fødevareministeriet, 2017):

Generelt vandkvalitetskrav:

Indlandsvand: 0,0002  $\mu\text{g TBT/L}$   
Andet overfladevand: 0,0002  $\mu\text{g TBT/L}$

## 6.2 Korttidsvandkvalitetskriterium (KVKK)

Tilsvarende er der i samme lovgivning som nævnt ovenfor fastsat følgende korttidsvandkvalitetskrav (maksimumkoncentration), dækkende både ferskvand og saltvand:

Maksimumkoncentration:

Indlandsvand: 0,0015  $\mu\text{g TBT/L}$   
Andet overfladevand: 0,0015  $\mu\text{g TBT/L}$

## 6.3 Kvalitetskriterium for sediment (SKK)

Generelt anses stoffer med en adsorptionskoefficient til organisk karbon ( $K_{oc}$ ) lavere end 1000 L/kg ikke for at ophobes i sediment. SKK skal derfor i følge EU-vejledningen (2018) kun beregnes for stoffer med en  $\log K_{oc}$  eller  $\log K_{ow} \geq 3$ . Med en  $\log K_{ow}$  på 4,96 og  $K_{oc}$ -værdier væsentligt over 1000 L/kg (tabel 2.1) er det derfor relevant at beregne SKK for TBT.

Grundet begrænset data for saltvands sediment er der udført statistiske analyser for at vurdere om ferskvands- og saltvandsdata kan slås sammen. Tests for normalfordeling, herunder Kolmogorov-Smirnov, Shapiro-Wilk, mfl. (se bilag C), på logtransformeret data viser at det samlede datasæt ikke er signifikant forskellig fra en normalfordeling, og derved er data normalfordelt. En F-test, hvor nul-hypotesen er at saltvands- og ferskvandsdata har ens varians, viser at nul-hypotesen forkastes (se bilag C). Da data er normalfordelt, men varianserne er forskellige, laves en non-parametrisk Mann-Whitney U test. Mann-Whitney U testens nul-hypotese er at saltvands- og ferskvandsdata har ens gennemsnit og i dette tilfælde accepteres nul-hypotesen (se bilag C). For både normalfordelingstests, F-test og Mann-Whitney U testen er et signifikansniveau ( $\alpha$ ) på 0,05 antaget i overensstemmelse med EU-vejledningen (EU, 2018).

Det vurderes ud fra overstående, samt at TBT-kationen udviser sammenlignelig sensitivitet i fersk- og saltvand (afsnit 4.1), at ved at basere miljøkvalitetskriteriet for TBT i sediment på data for både

ferskvands- og saltvandsarter, vil det afledte sedimentkvalitetskriterie beskytte organismer i både ferskvands- og saltvandsedimenter.

Ved at pulje data for både ferskvands- og saltvandssedimentlevende organismer, er der samlet fundet kroniske data med en Klimisch score 1 eller 2 for 10 forskellige sedimentlevende organismer med forskellige leve- og fødevilkår, som repræsenterer seks overordnede taksonomiske grupper (*Snegle, Insekter, Makrofyter, Ledorme, Pighuder og Krebsdyr*), hvilket akkurat vurderes at være tilstrækkelig til at bestemme SKK ud fra en Species Sensitivity Distribution (SSD). Til sammenligning er det også undersøgt, hvilken SKK, der nås frem til, ved anvendelse af usikkerhedsfaktormetoden.

### 6.3.1 SKK ved anvendelse af usikkerhedsfaktormetoden

Den laveste effektkoncentration for det puljede datasæt er EC<sub>10</sub> på 2,98 µg Sn/kg tørvægt (2,3% OC) for ferskvandssneglen, *Potamopyrgus antipodarum*. Denne konverteres til en EC<sub>10</sub> i EU standard-sediment (5% OC), samt til en værdi for TBT kationen ved at anvende en faktor på 2,44 (MST, 2013):

$$EC_{10} = (2,98 \text{ µg Sn/kg tørvægt} / 0,023 * 0,05) * 2,44 = 15,8 \text{ µg TBT/kg tørvægt} \approx 16 \text{ µg TBT/kg tørvægt (5\% OC)}$$

Der anvendes en usikkerhedsfaktor på 10 jf. tabel 11 i EU-vejledningen (EU, 2018), da der er minimum tre valide NOEC/EC<sub>10</sub>-værdier tilgængelige fra arter med forskellige leve- og fødestrategier. Dette resulterer i følgende sedimentkvalitetskriterium:

$$SKK_{\text{ferskvand/saltvand}} = 16 \text{ µg TBT/kg tørvægt} / 10 = 1,6 \text{ µg TBT/kg tørvægt (5\% OC)}$$
$$SKK_{\text{ferskvand/saltvand}} = 1,6 \text{ µg TBT/kg tørvægt} / 0,05 = 32 \text{ µg TBT/kg tørvægt} \times f_{oc}$$

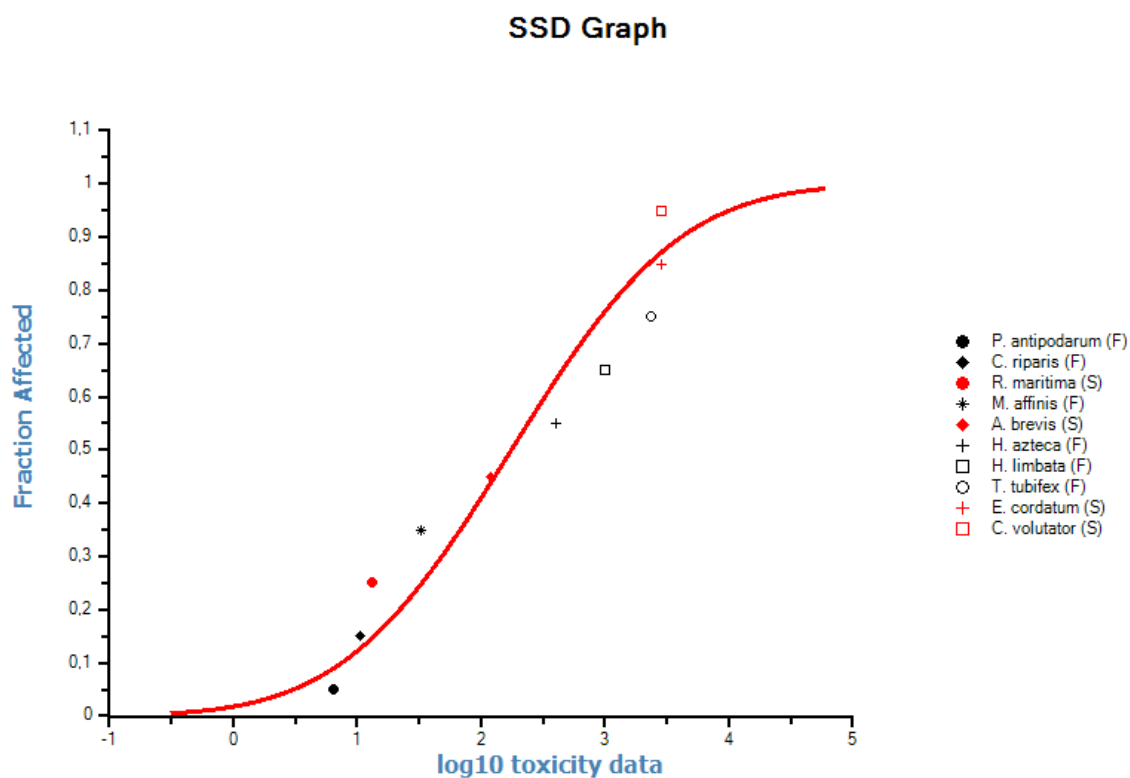
### 6.3.2 SKK ved anvendelse af SSD

SSD-analysen er udført i programmet ETX v. 2.2 fra 2017 udviklet af RIVM. I analysen indgår de kroniske effektkoncentrationer for ferskvands- og saltvandslevende sedimentarter, som er markeret med fed i bilag A. Hvis der i et studie er forskellige "endpoints", eller testforholdene er forskellige, anvendes den laveste effektkoncentration i SSD-analysen.

Samtlige effektkoncentrationer blev normaliseret til et standardsediment med et 5% OC-indhold. Videre blev anvendte koncentrationer omregnet til µg Sn/kg tørstof (5% OC) ved brug af en konverteringsfaktor fra µg TBT til µg Sn på 2,44 (MST, 2013).

LOEC-værdier er konverteret til en NOEC-værdi ved division med 2 jf. tabel 20 i EU-vejledningen (EU, 2018).

Ud fra de statistiske test (bilag C) vurderes det acceptabelt at slå de kroniske datasæt for fersk- og saltvandslevende sedimentarter sammen, således er der nok data (10 forskellige arter fordelt på seks taksonomiske grupper) til at etablere en SSD (bilag D). SSD-analysen ses nedenfor i figur 6.1.



Figur 6.1. SSD-fordeling for målte effektkoncentrationer i sediment for TBT-Sn.

HC<sub>5</sub> beregnes til 2,7 µg Sn/kg tørvægt (5% OC). Det nedre og øvre 90% konfidensinterval ligger på hhv. 0,14 og 14,3 µg Sn/kg tørvægt (5% OC). Konverteret til en værdi for TBT kationen vha. konverteringsfaktoren på 2,44 (HC<sub>5</sub> = 2,7 \* 2,44) svarer HC<sub>5</sub> til 6,6 µg TBT/kg tørvægt (5% OC).

Med kun 10 arter repræsenterende seks overordnede taksonomiske grupper anvendes en usikkerhedsfaktor på 5 (EU, 2018).

SKK = 6,6 µg TBT/kg tørvægt (5% OC) / 5 = **1,3 µg TBT/kg tørvægt (5% OC)**

SKK = 1,3 µg TBT/kg tørvægt / 0,05 = **26 µg/kg tørvægt x f<sub>oc</sub>**

### 6.3.3 Diskussion og konklusion på SKK for TBT

SKK afledt ved brug af SSD (1,3 µg TBT/kg tørvægt (5% OC)) resultere i en mindre værdi end SKK, afledt ved brug af usikkerhedsfaktormetoden (1,6 µg TBT/kg tørvægt (5% OC)). Begge udelede SKK-værdier er under, men meget sammenlignelig med 10%-percentilen af de målte koncentrationer (2,4 µg TBT/kg (5% OC)), hvor VDSI er målt til at være under 0,3.

I EU-databladet (EC, 2005) er SKK beregnet ved anvendelse af ligevægtsberegninger (EqP-metoden) til 0,02 µg TBT/kg tørvægt (10% OC) ved anvendelse af K<sub>oc</sub> på 1084, svarende til 0,01 µg TBT/kg tørvægt (5% OC). EU-databladet er fra 2005 og anvender derfor en ældre udgave af EU-vejledningen. Anvendes EqP-metoden fra den nyeste version af EU-vejledningen (EU, 2018) kan en noget sammenlignelig SKK beregnes til 0,02 µg TBT/kg tørvægt (5% OC) ved anvendelse af det K<sub>oc</sub> på 1965 (geometrisk gennemsnit af 1030-3750) (udregninger ses i bilag E).



Da EU-databladet (EC, 2005) anvender EqP-metoden og der i det nærværende datablad anvendes toksicitetsdata for sedimentlevende organismer til fastsættelse af SKK, havnes der derfor på to forskellige SKK i de to datablade.

Samlet anbefales det at anvende det SKK, som blev afledt ved brug af SSD:

$$\text{SKK} = 1,3 \text{ } \mu\text{g/kg tørvægt (5\% OC)}$$

$$\text{SKK} = 26 \text{ } \mu\text{g/kg tørvægt} \times f_{oc}$$

#### 6.4 Kvalitetskriterium for biota (BKK)

Ifølge EU-vejledningen (EU, 2018) bør der for stoffer med en BCF over 100 eller en  $\log K_{ow} > 3$  fastsættes et kvalitetskriterium, der beskytter mod sekundær forgiftning af fugle, pattedyr og andre toppredatorer gennem ophobning i fødekæderne. BCF er fundet til at være væsentlig over 100 i fisk og muslinger (afsnit 3.2) ligesom  $\log K_{ow} > 3$  (tabel 2.1).

Toksicitetsdata for biota er listet i bilag B, hvor de anvendte værdier er markeret med fed.

##### 6.4.1 Pattedyr, ferskvand

Som beskrevet i afsnit 4.2 er den laveste NOAEL på 0,025 mg TBT/kg lgv/dag for pattedyr i et studie med rotter med testvarighed på over 24 måneder.

BKK beregnes ud fra NOAEL i et fodringsforsøg, hvor  $\text{NOAEL}_{\text{foder}}$  angiver den højeste koncentration i foderet, hvor der ingen statistisk signifikant forskel var mellem eksponerede og ueksponerede (kontrol) dyr. NOAEL bestemmes ud fra toksikologiske dosis-respons data og en usikkerhedsfaktor, som beror på typen af underliggende data. Når NOAEL stammer fra et kronisk toksikologisk forsøg med et pattedyr (i dette tilfælde rotter), anvendes en usikkerhedsfaktor på 1 (tabel 9 i EU, 2018) for at konvertere til en kronisk NOEC værdi ( $\text{PNEC}_{\text{foder}}$ ) og en usikkerhedsfaktor på 10 (tabel 10 i EU, 2018) for at ekstrapolere fra laboratorie til forskellige beskyttelses niveauer.

$$\text{PNEC}_{\text{foder}} = \text{NOAEL} / 1/10 = 0,0025 \text{ mg TBT/kg lgv/dag}$$

$\text{PNEC}_{\text{foder}}$  skal ifølge EU (2018) energinormaliseres for at kalibrere energiindholdet i føden, som er brugt i de bagvedliggende toksikologiske undersøgelser (her foder) med energiindholdet i føden for de organismer, der ønskes beskyttet. Jf. EU-vejledningen (EU, 2018) anvendes metode A (s. 85-86) til at energinormalisere  $\text{PNEC}_{\text{foder}}$ , samt en antaget legemsvægt for en voksen rotte på 250 g, da originalstudiet ikke var muligt at tilgå. Følgende ligning anvendes for pattedyr:

$$\begin{aligned} \text{Log DEE [kJ/d]} &= 0,8136 + 0,7149 * \log \text{lgv [g]} \\ &= 0,8136 + 0,7149 * \log 250 \text{ g} = 2,53 \end{aligned}$$

$$\text{DEE [kJ/d]} = 10^{2,53} = 338,8 \text{ kJ/d}$$

Dernæst anvendes overstående værdi, legemsvægten angivet i kg og  $\text{PNEC}_{\text{foder}}$  på 0,0025 mg/kg lgv/dag, til at energinormalisere  $\text{PNEC}_{\text{foder}}$ , jf. EU-vejledningen (EU, 2018) s. 86, øverst:

$$\text{Konc}_{\text{energinormaliseret}} [\text{mg/kJ}] = \text{dose} * (\text{lgv}/\text{DEE})$$

$$= 0,0025 \text{ mg/kg lgv/dag} * (0,25 \text{ kg} / 338,8 \text{ kJ/d}) = 0,0000018 \text{ mg/kJ}$$

PNEC udtrykt som indhold i fersk fisk,  $\text{PNEC}_{\text{fisk}}$ , bestemmes ud fra et energiindhold i fisk på 21.000 kJ/kg tørvægt og et tørstofindhold på 26% jf. tabel 7 i EU-vejledningen (EU, 2018):

$$\text{PNEC}_{\text{fisk}} = 0,0000018 \text{ mg TBT/kJ} \times 21.000 \text{ kJ/kg tørvægt} \times 0,26 = \mathbf{0,01 \text{ mg TBT/kg fisk, vådvægt}}$$

En PNEC udtrykt som indhold i muslinger,  $\text{PNEC}_{\text{muslinger}}$ , bestemmes ud fra et energiindhold i musling på 19.000 kJ/kg tørvægt og et tørstofindhold på 8% jf. tabel 7 i EU-vejledningen (EU, 2018):

$$\text{PNEC}_{\text{muslinger}} = 0,0000018 \text{ mg TBT/kJ} \times 19.000 \text{ kJ/kg tørvægt} \times 0,08 = \mathbf{0,003 \text{ mg TBT/kg muslinger, vådvægt}}$$

#### 6.4.2 Fugle, ferskvand

Der er kun et toksicitetsstudie for fugle (Japansk vagtel) med en varighed på 6 uger, hvor NOEC på 24 mg/kg føde er angivet (bilag B). Ud fra varigheden (42 dage), og levetiden for en Japansk vagtel (ca. 6 år), burde studiet karakteriseres som subakut. Imidlertid, da den undersøgte effekt er reproduktion, vurderes det for konservativt hvorfor studiet samlet er vurderet som et subkronisk studie. Når NOEC stammer fra et subkronisk toksikologisk forsøg er den samlede usikkerhedsfaktor (jf. tabel 9 og 10 i EU, 2018)  $3 \times 10 = 30$ .

$$\text{NOEC} = 20 \text{ mg/kg foder}$$

$$\text{PNEC}_{\text{foder}} = \text{NOEC} / 30 = 0,8 \text{ mg/kg foder}$$

PNEC skal ifølge EU-vejledningen (EU, 2018) ved anvendelse af metode B (s. 86) energinormaliseres for at kalibrere energiindholdet i føden, som er brugt i de bagvedliggende toksikologiske undersøgelser (her foder) med energiindholdet i føden for de organismer, der ønskes beskyttet. Edderfugle ønskes beskyttet (figur 3.1), som primært lever af muslinger. Dermed anvendes muslinger som det kritiske fødeemne.

$\text{PNEC}_{\text{foder}}$  energinormaliseres ud fra et energiindhold i græs- og kornfrø, på 18.400 kJ/kg tørvægt og et tørstofindhold på 85,3 % jf. tabel 8 i EU-vejledningen (EU, 2018), da energiindholdet for føden i det pågældende fugleforsøg ikke er oplyst:

$$\text{PNEC}_{\text{energinorm.}} = 0,8 \text{ mg/kg foder} / (18.400 \text{ kJ/kg tørvægt} \times 0,853) = 0,000051 \text{ mg/kJ}$$

PNEC udtrykt som indhold i muslinger,  $\text{PNEC}_{\text{muslinger}}$ , bestemmes ud fra et energiindhold i muslinger på 19.000 kJ/kg tørvægt og et tørstofindhold på 8% jf. tabel 7 i EU-vejledningen (EU, 2018):

$$\text{PNEC}_{\text{muslinger}} = 0,000051 \text{ mg/kJ} \times 19.000 \text{ kJ/kg tørvægt} \times 0,08 = 0,078 \text{ mg TBT/kg muslinger, vådvægt}$$

$PNEC_{\text{muslinger}}$  på 0,078 mg/kg muslinger, vådvægt afledt fra studiet med Japansk vagtel er højere end  $PNEC_{\text{muslinger}}$  på 0,003 mg/kg muslinger, vådvægt afledt fra studie med rotter, hvorfor udledning af BKK baseres på rottestudiet.

### 6.4.3 Havpattedyr, saltvand

En udledning af BKK for saltvand er relevant, da TBT biomagnificerer i den marine fødekæde. Der er angivet BMF-værdier for TBT på 4,4 for marsvin med torsk, ulke og skrubber som væsentligste fødekilde (baseret på vådvægt) (se tabel 3.2).

Udledning af BKK for saltvand beregnes for havpattedyr som fødegrundlag på baggrund af den laveste energinormaliseret  $PNEC$  værdi, som er 0,0000018 mg/kJ for pattedyr.  $PNEC$  udtrykt som indhold i havpattedyr (vertebrater),  $PNEC_{\text{havpattedyr}}$ , bestemmes ud fra et energiindhold i havpattedyr på 23.000 kJ/kg tørvægt og et tørstofindhold på 32 % jf. tabel 7 i EU-vejledningen (EU, 2018):

$$PNEC_{\text{havpattedyr}} = 0,0000018 \text{ mg/kJ} \times 23.000 \text{ kJ/kg tørvægt} \times 0,32 = 0,013 \text{ mg TBT/kg havpattedyr, vådvægt}$$

Jf. EU-vejledningen (side 89 i EU, 2018) vurderes havpattedyr uegnet i overvågningen og derfor tilbageregnes  $PNEC_{\text{havpattedyr}}$  til en  $PNEC$  for henholdsvis fisk og musling, der anvendes som kriterie for saltvand,  $BKK_{\text{sek. forgiftn., saltvand}}$ . Tilbageregningen til fisk sker ved at dividere med BMF-værdien på 4,4 for havpattedyr:

$$BKK_{\text{sek. forgiftn. saltvand}} = 0,013 \text{ mg TBT/kg havpattedyr} / 4,4 = \mathbf{0,003 \text{ mg TBT/kg fisk, vådvægt}}$$

For at tilbageregne til en  $PNEC$  for musling divideres  $PNEC_{\text{havpattedyr}}$  med BMF-værdierne fra havpattedyr til musling:  $BMF_{\text{havpattedyr} \rightarrow \text{fisk}} [4,4] \times BMF_{\text{fisk} \rightarrow \text{krebsdyr/snegle}} [1,2] \times BMF_{\text{krebsdyr/snegle} \rightarrow \text{musling}} [0,9] = 4,8$ .

$$BKK_{\text{sek. forgiftn. saltvand}} = 0,013 \text{ mg TBT/kg havpattedyr} / 4,8 = \mathbf{0,003 \text{ mg TBT/kg musling, vådvægt}}$$

### Konklusion på BKK

Ved sammenligning af beregningerne for pattedyr og fugle for ferskvand fremgår det tydeligt, at rottestudiet er det mest kritiske med hensyn til bestemmelsen af  $BKK_{\text{sek. forgiftn., ferskvand}}$ . Derved fås følgende værdier for BKK:

$$BKK_{\text{sek. forgiftn. ferskvand}} = 0,01 \text{ mg/kg fisk, vådvægt}$$

$$BKK_{\text{sek. forgiftn. ferskvand}} = 0,003 \text{ mg/kg muslinger, vådvægt}$$

$$BKK_{\text{sek. forgiftn. saltvand}} = 0,003 \text{ mg/kg fisk, vådvægt}$$

$$BKK_{\text{sek. forgiftn. saltvand}} = 0,003 \text{ mg/kg musling, vådvægt}$$

## 6.5 Kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer (HKK)

Da TBTO/TBTH/TBTC1 er selvklassificeret Acute Tox. 3; H301 (giftig ved indtagelse), Repr. 1B; H360 (kan skade forplantningsevnen eller det ufødte barn ved oral eksponering) og STOT Rep. Exp. 1; H372 (mistænkt for at forårsage genetiske defekter (eksponeringsvej ikke oplyst)), skal der jf. EU-vejledningen (EU, 2018) beregnes et kvalitetskriterium for human konsum af vandlevende organismer, HKK.

Der er fastsat et maksimalt tolerabelt dagligt indtag for mennesker (TDI - Tolerable Daily Intake) for TBT på 0,00025 mg/kg lgv/dag (EFSA, 2004).

Ifølge EU-vejledningen (EU, 2018) beregnes HKK ud fra en forudsætning om, at maksimalt 20% af TDI må stamme fra fisk og skaldyr, og at et standard-fødeindtag fra denne kilde svarer til 0,00163 kg fisk/kg lgv/dag.

Herved kan HKK beregnes som:

$$\text{HKK} = 0,2 \times \text{TDI} / 0,00163 = 0,2 \times 0,00025 / 0,00163 = \mathbf{0,03 \text{ mg/kg fisk, vådvægt}}$$

## 6.6 Vandkvalitetskriterier baseret på BKK og HKK

Ifølge EU-vejledningen (EU, 2018) bør biotakvalitetskriterierne BKK og HKK konverteres til vandkvalitetskriterier for at sikre, at vandkvalitetskriterierne baseret på direkte effekter er tilstrækkelige konservative til at beskytte mod sekundære effekter gennem bioakkumulering i fødekæder.

For sekundær forgiftning vil konvertering til et vandkvalitetskriterie ( $\text{BKK}_{\text{vand}}$ ) baseret på det laveste biotakvalitetskriterie på 0,003 mg/kg musling, vådvægt være for konservativ, da antagelsen vil være at pattedyr kun lever af muslinger. Det vil derved kun repræsentere et "worst case" scenarie. Da TBT biomagnificerer op igennem fødekæden er det mere repræsentativt at basere  $\text{BKK}_{\text{vand}}$  på biotakvalitetskriterierne for fisk. Ud fra de angivne biokoncentreringsfaktorer (BCF) for fisk i tabel 3.1 er BCF-værdi for regnbueørreden (406 l/kg) mest repræsentativt at anvende for de danske farvande og vandløb.

$\text{BKK}_{\text{ferskvand}}$ ,  $\text{BKK}_{\text{saltvand}}$  og  $\text{HKK}_{\text{vand}}$  beregnes som biotakvalitetskriterie / BAF, hvor BAF er bioakkumuleringsfaktoren.

BAF for ferskvand beregnes som  $\text{BCF} \times \text{BMF}_1$ , hvor  $\text{BMF}_1$  er den trofiske biomagnifikationsfaktor dækkende fødekæden fra alge til rovfisk. I tabel 3.2 er angivet  $\text{BMF}$ -værdier fra muslinger til krebsdyr, snegle o.l. (0,9) og fra krebsdyr, snegle o.l. til rovfisk (1,2). Dette resulterer i følgende BAF for ferskvand:

$$\text{BAF}_{\text{ferskvand}} = \text{BCF} \times \text{BMF}_1 = 406 \text{ l/kg} \times 0,9 \times 1,2 = 438,5 \text{ l/kg}$$

For saltvand skal der sættes et ekstra led på ved beregning af BAF, for at sikre beskyttelse af havpattedyr (marsvin) gennem deres fødeindtag. BAF for saltvand bestemmes her som  $\text{BCF} \times \text{BMF}_1 \times \text{BMF}_2$ , hvor  $\text{BMF}_2$  er biomagnificeringsfaktoren fra rovfisk til havpattedyr (marsvin) (4,4, tabel 3.2). Dette resulterer i følgende BAF for saltvand:

$$\text{BAF}_{\text{saltvand}} = \text{BCF} \times \text{BMF1} \times \text{BMF2} = 406 \text{ l/kg} \times 0,9 \times 1,2 \times 4,4 = 1929 \text{ l/kg}$$

På baggrund af ovennævnte BAF-faktorer kan  $\text{BKK}_{\text{ferskvand}}$ ,  $\text{BKK}_{\text{saltvand}}$  og  $\text{HKK}_{\text{vand}}$  fås til:

$$\text{BKK}_{\text{ferskvand}} = \text{BKK}_{\text{sek. forgift., ferskvand}} / \text{BAF}_{\text{ferskvand}} = 0,01 \text{ mg/kg fisk, vådvægt} / 438,5 \text{ l/kg} = 0,000023 \text{ mg/l} = 0,02 \text{ } \mu\text{g/l}$$

$$\text{BKK}_{\text{saltvand}} = \text{BKK}_{\text{sek. forgift., saltvand}} / \text{BAF}_{\text{saltvand}} = 0,003 \text{ mg/kg fisk, vådvægt} / 1929 \text{ l/kg} = 0,0000016 \text{ mg/l} = 0,002 \text{ } \mu\text{g/l}$$

$$\text{HKK}_{\text{vand}} = \text{HKK} / \text{BAF}_{\text{ferskvand}} = 0,03 \text{ mg/kg fisk, vådvægt} / 438,5 \text{ l/k} = 0,000068 \text{ mg/l} = 0,07 \text{ } \mu\text{g/l}$$

Det noteres således, at det EU fastsatte VKK (0,0002  $\mu\text{g/l}$ ) gældende for både ferskvand og saltvand er lavere end  $\text{BKK}_{\text{ferskvand}}$ ,  $\text{BKK}_{\text{saltvand}}$  og  $\text{HKK}_{\text{vand}}$  og dermed sikrer vandkravet beskyttelse af biota.

# 7 Konklusion

Følgende forslag til kvalitetskriterier er fundet:

## Sedimentkvalitetskriterium

$$\begin{aligned} \text{SKK}_{\text{ferskvand/saltvand}} &= 1,3 \mu\text{g/kg tørvægt (5\% OC)} \\ &= 26 \mu\text{g/kg tørvægt} \times f_{\text{oc}} \end{aligned}$$

## Kvalitetskriterium for biota

$$\text{BKK}_{\text{sek.forgiftn.ferskvand}} = 0,01 \text{ mg/kg fisk, vådvægt}$$

$$\text{BKK}_{\text{sek.forgiftn.ferskvand}} = 0,003 \text{ mg/kg muslinger, vådvægt}$$

$$\text{BKK}_{\text{sek.forgiftn.saltvand}} = 0,003 \text{ mg/kg fisk, vådvægt}$$

$$\text{BKK}_{\text{sek.forgiftn.saltvand}} = 0,003 \text{ mg/kg musling, vådvægt}$$

## Sundhedskvalitetskriterium

$$\text{HKK} = 0,03 \text{ mg/kg fisk, vådvægt}$$

## 8 Referencer

Arnold, C.G., Weidenhaupt, A., David, M.M., Müller, S.R., Haderlein, S.B. & Schwarzenbach, R.P. (1997). Aqueous Speciation and 1-Octanol-Water partitioning of Tributyl- og Triphenyltin: Effect of pH and Ion Composition. *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, pp. 2596-2602.

ATSDR (2005). Toxicological Profile for tin and tin compounds. ATSDR 2005, U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Austen Melanie C. & Andrea J. McEvoy (1997). Experimental Effects of Tributyltin (TBT) Contaminated Sediment On A Range Of Meiobenthic Communities. *Environmental Pollution*, 96(3), 435-444.

Bartlett, A.J., Borgmann, U., Dixon, D.G., Batchelor, S.P. & Maguire, R.J. (2004). Accumulation of tributyltin in *Hyalella azteca* as an indicator of chronic toxicity: Survival, growth, and reproduction, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No 12, pp. 2878-2888.

Bartlett, A.J., Borgmann, U., Dixon, D.G., Batchelor, S.P. & Maguire, R.J. (2005). Toxicity and bioaccumulation of tributyltin in *Hyalella Azteca* from freshwater harbor sediments in the Great Lakes Basin, Canada, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 62: 1243-1253.

Bartlett, A.J., Borgmann, U., Dixon, D.G., Batchelor, S.P., Maguire, J.R. (2007). Comparison of Toxicity and Bioaccumulation of Tributyltin in *Hyalella azteca* and Five Other Freshwater Invertebrates. *Water Quality Research Journal of Canada* Vol. 42(1), pp 1-10

Coenen, T.M.M., Brouwer, A., Enninga, I.C. & Koeman, J.H. (1992). Subchronic toxicity and reproduction effects of tri-n-butyl oxide in Japanese quail. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 23, pp. 457-463.

Day, K.E., Maguire, R.J., Milani, D., Batchelor, S.P. (1998). Toxicity of tributyltin to four species of freshwater benthic invertebrates using spiked sediment bioassays. *Water Qual Res J Can* 33:111–132

Duft, M., Schulte-Oehlmann, U., Tillmann, M.A., Markert, B. & Oehlmann, J. (2003). Toxicity Of Triphenyltin And Tributyltin To The Freshwater Mudsnaillpotamopyrgus Antipodarum In A New Sediment Biotest. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 22, No. 1, pp. 145–152. ©2003 SETAC.

EC (2005). Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet for TBT Compounds.

EC (2019). Endocrine disruptors.

[https://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/substances\\_en.htm#priority\\_list](https://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/substances_en.htm#priority_list)

- ECHA (2008). Member State Committee Support Document for identification of Bis(tributyltin) oxide as a substance of very high concern. October 2008.  
<https://echa.europa.eu/documents/10162/52f3fc94-c78f-436f-98ca-e0f845f37a9a>
- ECHA (CAS: 56-35-9) (2018). REACH registreringsdossier for TBTO.
- ECHA (CAS: 688-73-3) (2018). REACH registreringsdossier for TBTH.
- ECHA (CAS: 1461-22-9) (2018). REACH registreringsdossier for TBTH.
- EFSA (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. Adapted 22 September 2004.
- EU (2000). Europa-Parlamentets og Rådets Direktiv 2000/60/EF om fastsættelse af en ramme for fællesskabets vandpolitiske foranstaltninger af 23. oktober 2000.
- EU (2008). ECHA: Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment ([https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information\\_requirements\\_r10\\_en.pdf/bb902be7-a503-4ab7-9036-d866b8ddce69](https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r10_en.pdf/bb902be7-a503-4ab7-9036-d866b8ddce69)).
- EU (2018). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Final draft revised Guidance Document No. 27. Technical Guidance Document for Deriving Environmental Quality Standards.
- Fowler, J., Cohen, L. & Jarvis, P. (1998). Practical statistics for field biology, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 259 pp.
- GDCh (2003). BUA Report 238 (Supplementary Reports IX), Tributyltin oxide (Bis-[tri-nbutyltin] oxide) (No. 36), CDCh-Advisory Committee on Existing Chemicals (BUA).
- GraphPad (2009). <https://www.graphpad.com/support/faq/how-can-i-determine-an-ec90-or-any-ec-value-other-than-ec50/>
- ICES (2020). Dataportal for bl.a. marine data. <https://www.ices.dk/data/Pages/default.aspx>
- Jacobson, T., Sundelin, B., Yang, G., Ford, A.T. (2011). Low dose TBT exposure decreases amphipod immunocompetence and reproductive fitness. *Aquatic Toxicology* 101 (2011) 72–77.
- Jensen, H.F., Holmer, M., Dahllöf, I. (2004). Effects of tributyltin (TBT) on the seagrass *Ruppia maritima*. *Mar Pollut Bull* 49:564–573.
- Jensen, J., Sanderson, H., Larsen, M.M., Johansson, L.S. & Kallestrup, H. (2019). Assessment of Hazardous Substances in Danish Sediment And Biota According To Norwegian, Swedish And Dutch Quality, Technical Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy No. 146.



Klimisch, H.J., Andreae, M. & Tillmann, U. (1997). A Systematic Approach for Evaluating the Quality of Experimental Toxicological and Ecotoxicological Data, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* Vol. 25, pp 1–5, doi:10.1006/rtp.1996.1076, PMID.

Laughlin, R.B. Jr, Guard, H.E. & Coleman, W.M. (1986). Tributyltin in seawater: Speciation and octanol-water partitioning coefficient. *Environ. Sci. Technol.* 20, pp 201-204.

Lepper, P. (2004). Manual of the Methodological Framework Used to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances of the Water Framework Directive. Peter Lepper, Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology, 15 November 2004. <http://www.wrrl-info.de/docs/manual-derivation-qs.pdf>

Lilley, T.M., Ruokolainen, L., Pikkarainen, A., Laine, V.N., Kilpimaa, J., Rantala, M.J., Nikinmaa, M. (2012). Impact of Tributyltin on Immune Response and Life History Traits of *Chironomus riparius*: Single and Multigeneration Effects and Recovery from Pollution. *Environmental Science and Technology* Vol. 46 (13), pp 7382-7389.

Magnusson, M., Cato, I. & Granmo, Å. (2012). Sekundär spridning och effekter av organiska tennföreningar från småbåtshamnar. *Marine Monitoring AB, Rapport 2012:1.*

Maguire, R.J. (1984). Butyltin compounds and inorganic tin in sediments in Ontario. *Environmental Science and Technology.* 18 (4), 291-294.

Marinkovic, M., Verweij, R.A., Nummerdor, G.A., Jonker, M.J., Kraak, M.H.S. & Admiraal, W. (2011). Life cycle responses of the midge *Chironomus riparius* to compounds with different modes of action. *Environ Sci Technol* 45:1645–1651. doi:10.1021/es102904y

Matthiesen (2019). The impact of organotin pollution on aquatic invertebrate communities—are molluscs the only group whose populations have been affected? *Current Opinion in Environmental Science & Health* 11:13–20.

Meador, J.P., Krone, C.A., Dyer, D.W. & Varanasi, U. (1997). Toxicity of sediment-associated tributyltin to infaunal invertebrates: species comparison and the role of organic carbon. *Mar Environ Res* 43:219–241.

Meador, J.P. & Rice, C.A. (2001). Impaired growth in the polychaete *Armandia brevis* exposed to tributyltin in sediment, *Marine Environmental Research*, 51, 113-129.

Miljøstyrelsen (1997). Massestrømsanalyse for tin med særligt fokus på organotinforbindelser. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, Nr 7.

Miljø- og Fødevareministeriet (2017). Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand. BEK nr. 1625 af 19/12/2017.

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

MST (2013). Tributyltin compounds (TBT). Evaluation of health hazards and proposal of health-based quality criteria for soil and drinking water. Environmental project no. 1524.

OdaForAlle. On-line monitoringsdatabase. <https://odaforalle.au.dk/>

OSPAR (2008). 2007/2008 CEMP Assessment: Trends and concentrations of selected hazardous substances in sediments and trends in TBT-specific biological effects. OSPAR Commission 2008.

OSPAR (2010). EcoQO on imposex in dogwhelks and other selected gastropods. Quality status report. Evaluation of the OSPAR system of EcoQOs for the North Sea. [https://qsr2010.ospar.org/media/assessments/p00406\\_supplements/p00406\\_suppl\\_6\\_imposex\\_dogwhelks.pdf](https://qsr2010.ospar.org/media/assessments/p00406_supplements/p00406_suppl_6_imposex_dogwhelks.pdf)

Parmentier, K.F.V., Verhaegen, Y., De Witte, B.P., Hoffman, S., Delbare, D.H.R., Roose, P.M., Hylland, K.D.E., Burgeot, T., Smagghe, G.J. & Cooreman, K. (2019). Tributyltin: A Bottom-Up Regulator of the *Crangon crangon* Population? *Front. Mar. Sci.* 6:633.

Sahlin, S. & Ågerstrand, M. (2018). Tributyltin – TBT. Sediment EQS derivation. ACES report number 29. Department of Environmental Science and Analytical Chemistry, Stockholm University.

Schipper, C.A., Dubbeldam, M., Feist, S.W., Rietjens, I.M.C.M. & Murk, T.A. (2008). Cultivation of the heart urchin *Echinocardium cordatum* and validation of its use in marine toxicity testing for environmental risk assessment. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* Vol. 364 (1), pp 11-18.

Strand, J. & Jacobsen, J.A. (2005). Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters. *Science of the Total Environment* 350, 72-85.

Stronkhorst, J., van Hattum, B. & Bowner, T. (1999). Bioaccumulation and toxicity of tributyltin to a burrowing heart urchin and an amphipod in spiked, silty marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 18, No. 10, pp 2343-2351.

Tryphonas, H., Cooke, G., Caldwell, D., Bondy, G., Parenteau, M., Hayward, S. & Pulido, O. (2004). Oral (gavage), in utero and post-natal exposure of Sprague–Dawley rats to low doses of tributyltin chloride: Part II: effects on the immune system. *Food and Chemical Toxicology* 42, 221-235.

US EPA (2002). Ambient Aquatic Life. Water Quality Criteria for Tributyltin (TBT) – Draft. EPA-822-B-02-001. Følgende referencer er nævnt her i rapporten:

- Bailey, S.K., Davies, I.M., Hardin, M.J.C. & Shanks, A.M. (1991). Effects of tributyltin oxide on the dogwhelk *Nucella lapillus* (L.). The Scottish Office Agriculture and Fisheries Department Marine Laboratory, Aberdeen, Scotland. Fisheries Research Services Report. Project No. P14/39/13/2, 11 November. 153p.
- Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Burt, G.R. & Hummerstone, L.G. (1987a). The effects of tributyltin (TBT) accumulation on adult dog-whelks, *Nucella lapillus*: Longterm field and laboratory experiments. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 67:525-544.

- Harding, M.J.C., Bailey, S.K., & Davies, I.M. (1996). Effects of TBT on the reproductive success of the dogwhelk *Nucella lapillus*. Napier University of Edinburgh and The Scottish Office of Agriculture, Environment and Fisheries Department, Aberdeen, Scotland. 75 pp.
- Martin, R.C., Dixon, D.G., Maguire, R.J., Hodson, P.J. & Tkacz, R.J. (1989). Acute toxicity, uptake, depuration and tissue distribution of tri-*n*-butyltin in rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *Aquat. Toxicol.* 15:37-52.
- Salazar, M.H. & Salazar, S.M. (1987). Tributyltin effects on juvenile mussel growth. In: *Oceans 87*, Vol. 4. Proceedings International Organotin Symposium. Marine Technology Society, Washington, DC. pp. 1504-1510.
- Salazar, M.H. & Salazar, S.M. (1990a). Utility of mussel growth in assessing the environmental effects of tributyltin. *Proc. 3rd International Organotin Symposium April 17-20, 1990, Monaco*, pp. 132-136.
- Salazar, M.H. & Salazar, S.M. (1991). Assessing site-specific effects of TBT with mussel growth rates. *Mar. Environ. Res.* 32:131-150.
- Thain, J.E. & Waldock, M.J. (1985). The growth of bivalve spat exposed to organotin leachates from antifouling paints. *Int. Counc. Explor. Sea, Mariculture Committee E:28*. 10 pp.
- Thain, J.E. (1986). Toxicity of TBT to bivalves: Effects on reproduction, growth and survival. In: *Oceans 86*, Vol. 4. Proceedings International Organotin Symposium. Marine Technology Society, Washington, DC. pp. 1306-1313
- Tsuda, T., Nakanishi, H., Aoki, S. & Takebayashi, J. (1988a). Bioconcentration and metabolism of butyltin compounds in carp. *Wat. Res.* 22:647-651.
- Tsuda, T., Aoki, S., Kojima, M. & Harada, H. (1990b). Differences between freshwater and seawater-acclimated guppies in the accumulation and excretion of tri-*n*-butyltin chloride and triphenyltin chloride. *Wat. Res.* 24:1373-1376.
- Tsuda, T., Aoki, S., Kojima, M. & Harada, H. (1991b). Accumulation of tri-*n*-butyltin chloride and triphenyltin chloride by oral and via gill intake of goldfish (*Carassius auratus*). *Comp. Biochem. Physiol.* 99C:69-72.
- Waldock, M.J. & Thain, J.E. (1983). Shell thickening in *Crassostrea gigas*: Organotin antifouling or sediment induced? *Mar. Pollut. Bull.* 14:411-415.
- Vos J.G., De Klerk A., Krajnc E.I., Van Loveren H., Rozing J. (1990). Immunotoxicity of bis(tri-*n*-butyltin)oxide in the rat: effects on thymus-dependent immunity and on nonspecific resistance following long-term exposure in young versus aged rats. *Toxicol Appl Pharmacol.* 105:144–55.
- Wester P.W., Krajnc E.I., van Leeuwen F.X.R., Loeber J.G., van der Heijden C.A. & Vaessen H.A.M.G. (1988). Two year feeding study in rats with bis(tri-*n*-butyltin)oxide (TBTO). Bilthoven: National Institute of Public Health and Environmental Hygiene (Report 658112 003).
- Wester P.W., Krajnc E.I., van Leeuwen F.X., Loeber J.G., van der Heijden C.A. & Vaessen H.A. (1990). Chronic toxicity and carcinogenicity of bis(tri-*n*-butyltin) oxide (TBTO) in the rat. *Food Chem. Toxicol.* 28:179–96.

van Herwijnen, R. (2012). Environmental risk limits for organotin compounds. RIVM report 607711009/2012.

WHO (2016). Organotins in Drinking-water. Draft background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 18 January 2016. Version for public review WHO/SDE/WSH/XXX p. 29.

WHO (1990). Environmental Health Criteria 116, Tributyltin compounds. International Programme on Chemicals Safety, World Health Organisation, Geneva, 1990.

# Bilag A

## Sediment økotoxicitet af TBT (LC<sub>x</sub>, LOEC, NOEC, PNEC osv.)

### Ferskvandsorganismer

#### Akut toksicitet

Arter	Stof	Varighed	Effekt	Værdi	Bemærkninger	Reference	Troværdighed (1-4)
<b>Snegle</b> <i>Potamopyrgus antipodarum</i>		4 uger	EC <sub>50</sub> , Embryo produktion	<u>Embryoer uden skal</u> 45,8 µg Sn/kg ~100 µg Sn/kg (5% OC) ~243 µg TBT/kg (5% OC) <u>Total antal embryoer</u> 173 µg Sn/kg ~376 µg Sn/kg (5% OC) ~918 µg TBT/kg (5% OC)	Forsøgstemperatur 15 ± 1 °C. Sediment: 2,3% organisk karbon (OC) indhold.	Duft et al., 2003	2
<i>Potamopyrgus antipodarum</i>		4 uger	LC <sub>50</sub> , Embryo produktion	<u>Total antal embryoer</u> 542 µg Sn/kg ~1178 µg Sn/kg (5% OC) ~2875 µg TBT/kg (5% OC)	Forsøgstemperatur 15 ± 1 °C. Sediment: 2,3% OC.	Duft et al., 2003	2
<i>Potamopyrgus antipodarum</i>		8 uger	EC <sub>50</sub> , Embryo produktion	<u>Embryoer uden skal</u> 64 µg Sn/kg ~139 µg Sn/kg (5% OC) ~339 µg TBT/kg (5% OC) <u>Total antal embryoer</u> 93,9 µg Sn/kg ~204 µg Sn/kg (5% OC) ~498 µg TBT/kg (5% OC)	Forsøgstemperatur 15 ± 1 °C. Sediment: 2,3% OC.	Duft et al., 2003	2
<i>Potamopyrgus antipodarum</i>		8 uger	LC <sub>50</sub> , Embryo produktion	<u>Total antal embryoer</u> 431 µg Sn/kg ~937 µg Sn/kg (5% OC) ~2286 µg TBT/kg (5% OC)	Forsøgstemperatur 15 ± 1 °C. Sediment: 2,3% OC.	Duft et al., 2003	2

tv: tørvægt

**Sediment økotoksicitet af TBT (LC<sub>x</sub>, LOEC, NOEC, PNEC osv.)**

**Ferskvandsorganismer**

**Kronisk toksicitet**

Værdier markeret med fed indgår i SSD-analysen.

Arter	Stof	Varighed	Effekt	Værdi	Bemærkninger	Reference	Troværdighed (1-4)
<b>Snegle</b> <i>Potamopyrgus antipodarum</i>		4 uger	EC <sub>10</sub> , Embryo produktion	<u>Embryoer uden skal.</u> 0,98 µg Sn/kg ~2,1 µg Sn/kg (5% OC) ~5,2 µg TBT/kg (5% OC) <u>Total antal embryoer</u> 10,6 µg Sn/kg ~23 µg Sn/kg (5% OC) ~56 µg TBT/kg (5% OC)	Forsøgstemperatur 15 ± 1 °C. Sediment: 2,3% OC.	Duft et al., 2003	2
<i>Potamopyrgus antipodarum</i>		4 uger	LOEC, Embryo produktion	<u>Total antal embryoer</u> 10 µg Sn/kg ~22 µg Sn/kg (5% OC) ~53 µg TBT/kg (5% OC)	Forsøgstemperatur 15 ± 1 °C. Sediment: 2,3% OC.	Duft et al., 2003	2
<i>Potamopyrgus antipodarum</i>		<b>8 uger</b>	<b>EC<sub>10</sub>, Embryo produktion</b>	<u>Embryoer uden skal</u> 2,98 µg Sn/kg tv <b>~6,5 µg Sn/kg tv (5% OC)</b> ~16 µg TBT/kg tv (5 % OC) <u>Total antal embryoer</u> 3.5 µg Sn/kg ~7,6 µg Sn/kg (5% OC) ~18,6 µg TBT/kg (5% OC)	<b>Forsøgstemperatur 15±1 °C. Sediment: 2,3% OC.</b>	<b>Duft et al., 2003</b>	<b>2</b>
<i>Physella gyrina</i>			LOEC/LC <sub>100</sub>	1900 µg Sn/kg tv ~4750 µg Sn/kg tv (5% OC) ~11.590 µg TBT/kg tv (5% OC)	Sediment: 2% OC	Bartlett et al., 2007	Ikke relevant at vurdere, da det er en LC <sub>100</sub> -værdi. Kan ikke anvendes til SKK-afledningen

<b>Ledorm</b> Slambørsteorm <i>Tubifex tubifex</i>		LOEC/LC <sub>100</sub>	1900 µg Sn/kg ~4750 µg Sn/kg tv (5% OC) ~11.590 µg TBT/kg tv (5% OC)	Sediment: 2% OC	Bartlett et al., 2007	Ikke relevant at vurdere, da det er en LC <sub>100</sub> -værdi. Kan ikke anvendes til SKK-afledningen
<b>Slambørsteorm</b> <i>Tubifex tubifex</i>	<b>28 dage</b>	<b>NOEC, gennemsnitlig antal unger pr. voksen</b>	700 µg Sn/kg <b>~2349 µg Sn/kg (5% OC)</b> ~5732 µg TBT/kg (5% OC)	<b>Sediment: 1,49% OC</b> <b>Aflæst ud fra figur 5b i artiklen.</b>	<b>Day et al., 1998</b>	<b>2</b>
<b>Krebsdyr</b> Stor dafnie <i>Daphnia magna</i>		LOEC/LC <sub>100</sub>	1920 µg Sn/kg tv ~4800 µg Sn/kg tv (5% OC) ~11.712 µg TBT/kg tv (5% OC)	Sediment: 2% OC	Bartlett et al., 2007	Ikke relevant at vurdere, da det er en LC <sub>100</sub> -værdi. Kan ikke anvendes til SKK-afledningen
Mexicansk ferskvandstangloppe <i>Hyaella azteca</i>	4 uger	NOEC, Vækst, overlevelse	<u>Kingston:</u> >4000 µg Sn/kg tv >9760 µg TBT/ kg tv <u>Montreal:</u> >800 µg Sn/kg tv >1952 µg TBT/ kg tv <u>Port Weller:</u> 520 µg Sn/kg tv ~1269 µg TBT/kg tv <u>Toronto:</u> 310 µg Sn/kg tv ~756 µg TBT/kg tv	Sediment fra havne; max. konc. Biotilgængelighed mindre end i spiket sediment. OC-indhold ikke beskrevet for de fire sedimentter.	Bartlett et al., 2005	2
<b>Mexicansk ferskvandstangloppe</b> <i>Hyaella azteca</i>	<b>10 uger</b>	<b>EC<sub>10</sub>, reproduktion</b>	160 µg Sn/kg tv <b>~400 µg Sn/kg tv (5% OC)</b> ~1637 µg TBT/kg tv (5% OC)	<b>Ferskvand, spiket sediment, 2% OC.</b> <b>Aflæst ud fra figur 5 i studiet.</b>	<b>Bartlett et al., 2004</b>	<b>2</b>

Mexicansk ferskvandstangloppe <i>Hyalella azteca</i>		4 uger	LC <sub>10</sub> , overlevelse	600 µg Sn/kg tv ~1500 µg Sn/kg tv (5% OC) ~3660 µg TBT/kg tv (5% OC)	Ferskvand, spiket sediment, 2% OC. Aflæst ud fra figur 3a i studiet.	Bartlett et al., 2004	2
Mexicansk ferskvandstangloppe <i>Hyalella azteca</i>		10 uger	LC <sub>10</sub> , overlevelse	275 µg Sn/kg tv ~687,5 µg Sn/kg tv (5% OC) ~1677,5 µg TBT/kg tv (5% OC)	Ferskvand, spiket sediment, 2% OC. Aflæst ud fra figur 3b i studiet.	Bartlett et al., 2004	2
Mexicansk ferskvandstangloppe <i>Hyalella azteca</i>	TBTCI	16 uger	LOEC/LC <sub>100</sub> , Vækst, overlevelse	Ingen signifikant effekt	Forsøgstemperatur 25 ± 1 °C	Bartlett et al., 2007	Ikke relevant at vurdere, da det er en LC <sub>100</sub> -værdi. Kan ikke anvendes til SKK-afledningen
Hvid østersøstangloppe <i>Monoporeia affinis</i>	TBTO	35 dage	NOEC, Overlevelse	170 µg TBT/kg tv ~193 µg TBT/kg tv (5% OC) ~79 µg Sn/kg tv (5% OC)	Forsøgstemperatur 5 ± 0,5 °C, så relevant for vinterforhold. Indholdet af organisk materiale (målt som glødetab) er angivet til 7,6% (±0,02), hvilket omregnes til et organisk karbon indhold på 4,4% (±0,02).	Jacobson et al., 2011	2
Hvid østersøstangloppe <i>Monoporeia affinis</i>	TBTO	35 dage	LOEC, Oocyt, død	170 µg TBT/kg tv ~193 µg TBT/kg tv (5% OC) ~79 µg Sn/kg tv (5% OC)	Forsøgstemperatur 5 ± 0,5 °C, så relevant for vinterforhold. Indholdet af organisk materiale (målt som glødetab) er angivet til 7,6% (±0,02), hvilket omregnes til et organisk karbon indhold på 4,4% (±0,02).	Jacobson et al., 2011	2
Hvid østersøstangloppe <i>Monoporeia affinis</i>	TBTO	35 dage	NOEC, sexual maturation (lige på grænsen til, hvor der kan observeres signifikante	70 µg TBT/kg tv ~80 µg TBT/kg tv (5% OC) ~33 µg Sn/kg tv (5% OC)	<b>Forsøgstemperatur 5 ± 0,5 °C, så relevant for vinterforhold. Indholdet af organisk materiale (målt som</b>	<b>Jacobson et al., 2011</b>	<b>2</b>



<b>Insekter</b>			<b>effekter)</b>		<b>glødetab) er angivet til 7,6% (±0,02), hvilket omregnes til et organisk karbon indhold på 4,4% (±0,02).</b>		
<i>Chironomus riparius</i>	TBTCI	> 15 dage	LOEC, forsinket larveudvikling (mest følsomme endpoint. Overlevelse, frugtbarhed, vægt, hemocytter og phenoloxidase var mindre følsomme)	24 µg TBT/kg ~52 µg TBT/kg (5% OC) ~21 µg Sn/kg (5% OC) <sup>3</sup>	Forsøgstemperatur 18 °C, så relevant for sommer-forhold. Glødetab målt til 4% OM, som omregnes til 2,32% OC.	Lilley et al., 2012	2
<i>Chironomus riparius</i>	TBTCI	> 15 dage	LOEC, reduktion i larveoverlevelse	117 µg TBT/kg ~252 µg TBT/kg (5% OC) ~103 µg Sn/kg (5% OC)	Forsøgstemperatur 18 °C, så relevant for sommer-forhold. Glødetab målt til 4% OM, som omregnes til 2,32% OC.	Lilley et al., 2012	2
<i>Hexagenia limbata</i>	TBTCI	21 dage	NOEC, reproduktion	300 µg Sn/kg ~1007 µg Sn/kg (5% OC) ~2457 µg TBT/kg (5% OC)	Forsøgstemperatur 25 ± 1 °C Sediment: 1,49% OC Aflæst ud fra figur 3b i artiklen.	Day et al., 1998	2

tv: tørvægt

<sup>3</sup> Bemærk at denne er en LOEC, og derved divideres denne værdi med 2 for at konvertere til NOEC før den anvendes i SSD beregningerne.

**Sediment økotoksicitet af TBT (LC<sub>x</sub>, LOEC, NOEC, PNEC osv.)**

**Marine organismer**

Akut toksicitet

Arter	Varighed	Effekt	Værdi	Bemærkninger	Reference	Troværdighed (1-4)
<b>Pighuder</b> Almindelig sømus <i>Echinocardium cordatum</i>	14 dage	LC <sub>50</sub> , Overlevelse	<u>Felt <i>E. Cordatum</i>:</u> 702 µg Sn/kg tv ~1713 µg TBT/kg tv <u>Kultiverede <i>E. Cordatum</i>:</u> 1525 µg Sn/g tv ~3721 µg TBT/kg tv	Både felt-organismer og kultiverede organismer blev benyttet. Testtemperatur 15 ± 2°C Salinitet 32 ± 4 g/L OC ikke angivet.	Schipper et al., 2008	2
Almindelig sømus <i>Echinocardium cordatum</i> (voksne fra off-shore lokation i Nordsøen)	14 dage	LC <sub>50</sub> , Overlevelse	4055 µg Sn/kg tv ~10.138 µg Sn/kg tv (5% OC) ~24.736 µg TBT/kg tv (5% OC)	TOC 2% Forsøgstemperatur 14-15,4 °C	Stronkhorst et al., 1999	2
Almindelig sømus <i>Echinocardium cordatum</i> (voksne fra off-shore lokation i Nordsøen)	28 dage	LC <sub>50</sub> , Overlevelse	1594 ng Sn/g tv ~3985 µg Sn/kg tv (5% OC) ~9723 µg TBT/kg tv (5% OC)	TOC 2% Forsøgstemperatur 14-15,4 °C	Stronkhorst et al., 1999	2
<b>Krebsdyr</b> <i>Rhepoxynius abronius</i>	10 dage	LC <sub>50</sub> , overlevelse	175.000 µg TBT/kg tv (5% OC) ~72 600 µg Sn/kg (5% OC)	OC i test 0,04-0,05% (meget lavt).	Meador et al., 1997	2 (3)
<i>Eohaustorius washingtonianus</i>	10 dage	LC <sub>50</sub> , overlevelse	8500 µg TBT/kg (5% OC) ~3500 µg Sn/kg (5% OC)	OC i test 0,13-0,25% (meget lavt).	Meador et al., 1997	3
<b>Ledorme (annelida)</b> <i>Armandia brevis</i>	21 dage	EC <sub>50</sub> , Vækst	224 µg TBT/kg tv ~1931 µg TBT/kg tv (5% OC) ~791 µg Sn/kg tv (5% OC)	0,58% TOC; sediment fra Mitchell Bay. Forsøgstemperatur 13 ± 1 °C.	Meador & Rice, 2001	2
<i>Armandia brevis</i>	42 dage	LC <sub>50</sub> , overlevelse	902 µg TBT/kg tv ~7776 µg TBT/kg tv (5% OC) ~3187 µg Sn/kg tv (5% OC)	0,58% TOC; sediment fra Mitchell Bay. Forsøgstemperatur 13 ± 1 °C.	Meador & Rice, 2001	2

tv: tørvægt

## Sediment økotoxicitet af TBT (LC<sub>x</sub>, LOEC, NOEC, PNEC osv.)

### Marine organismer

#### Kronisk toksicitet

Værdier markeret med fed indgår i SSD-analysen.

Arter	Stof	Varighed	Effekt	Værdi	Bemærkninger	Reference	Troværdighed (1-4)
<b>Pighuder</b> Almindelig sømus <i>Echinocardium cordatum</i>	TBTCI	14 dage	NOEC, Overlevelse	1144 µg Sn/kg tv ~2860 µg Sn/kg tv (5% OC) ~6978 µg TBT/kg tv (5% OC)	Spiket marint sediment, 2% OC. Forsøgstemperatur 14-15,4 °C	Stronkhorst et al., 1999	2
<b>Almindelig sømus</b> <i>Echinocardium cordatum</i>		28 dage	NOEC, Overlevelse	1144 µg Sn/kg tv ~2860 µg Sn/kg tv (5% OC) ~6978 µg TBT/kg tv (5% OC)	<b>Spiket marint sediment, 2% OC.</b> <b>Forsøgstemperatur 14-15,4 °C</b>	<b>Stronkhorst et al., 1999</b>	2
<b>Krebsdyr</b> Slikkrebs <i>Corophium volutator</i>		10 dage	NOEC, Dødelighed	1144 µg Sn/kg tv ~2860 µg Sn/kg tv (5% OC) ~6978 µg TBT/kg tv (5% OC)	<b>Spiket marint sediment, 2% OC, 15 °C</b>	<b>Stronkhorst et al., 1999</b>	2
<b>Ledorm (annelida)</b> <i>Armandia brevis</i>		21 dage	EC <sub>10</sub> , Vækst	34 µg TBT/kg tv ~293 µg TBT/kg tv (5 % OC) ~120 µg Sn/kg tv (5% OC)	<b>0,58% TOC; sediment fra Mitchell Bay.</b> <b>Forsøgstemperatur 13 ± 1 °C.</b>	<b>Meador &amp; Rice, 2001</b>	2
<b>Makrofyt</b>							

<i>Ruppia maritima</i> <sup>4</sup>		21 dage	EC <sub>10</sub> , Vækst	2,9 µg Sn/kg ~13 µg Sn/kg (5% OC) ~32 µg TBT/kg (5% OC)	Værdi er aflæst fra graf. Forsøgstemperatur: 15 °C OC: 1,09%	Jensen et al., 2004	2
<b>Marine samfund</b>							
Marin meiobenthos samfund	TBTC1	2 måneder	LOEC	920 µg Sn/kg tv	20°C Salinitet: 35 ‰ Rame offshore mudret sand To andre sedimenter blev undersøgt: Exe estuary sand (lavt indhold af OC): effekter ved alle testkoncentrationer (0,3; 0,6; 0,9; nominal µg/kg tørvægt) Lynher estuary mud – kun signifikante effekter ved den mellemste koncentration. OC ikke oplyst.	Austen & McEvoy, 1997	2

tv: tørvægt

<sup>4</sup> *Ruppia maritima* er en brakvandsplante, der tåler høj salinitet.

**Data for dødelig intern dosis af TBT i sedimentlevende organismer**

Arter	Stof	Varighed	Effekt	Værdi	Bemærkninger	Reference	Troværdighed (1-4)
<b>Søpindsvin</b>							
Almindelig sømus <i>Echinocardium cordatum</i>	TBTCl	6-8 dage	LBR, Dødelighed	3,4 ± 0,7 nmol TBT/g vådvægt (1010 nmol TBT/ g lipid)	Spiked marine sediment, 15 °C. Lethal body residue	Stronkhorst et al., 1999	2
Almindelig sømus <i>Echinocardium cordatum</i>	TBTCl	21-27 dage	LBR, Dødelighed	0,8 ± 0,2 nmol TBT/g vådvægt (240 nmol TBT/g lipid)	Spiked marine sediment, 15 °C. Lethal body residue	Stronkhorst et al., 1999	2
<b>Ledorme</b>							
<i>Armandia brevis</i>		42 dage	Dødelighed	NOER = 971 ng/g tørvægt ER <sub>50</sub> = 6829 ng/g tørvægt	Spiked marine sediment. No observed effect for tissue (NOER) og effective tissue residue (ER)	Meador og Rice, 2001	2
<b>Krebsdyr</b>							
Mexicansk ferskvandstangloppe <i>Hyalella azteca</i>	TBTCl	4 uger	LBC <sub>50</sub> , Dødelighed	4300 ng Sn/g	Freshwater, spiked sediment, F0 generation	Bartlett et al., 2004	2
Mexicansk ferskvandstangloppe <i>Hyalella azteca</i>	TBTCl	10 uger	LBC <sub>50</sub> , Dødelighed	2790 ng Sn/g	Freshwater, spiked sediment, F0 generation	Bartlett et al., 2004	2
Mexicansk ferskvandstangloppe <i>Hyalella azteca</i>	TBTCl	10 uger	LBC <sub>50</sub> , Biomasse produktion	3840 ng Sn/g	Freshwater, spiked sediment, F0 generation	Bartlett et al., 2004	2
Mexicansk ferskvandstangloppe <i>Hyalella azteca</i>	TBTCl	10 uger	LBC <sub>50</sub> , Reproduktion	790 ng Sn/g	Freshwater, spiked sediment, F0 generation	Bartlett et al., 2004	2

# Bilag B

## Toksicitet over for pattedyr og fugle (EC<sub>50</sub>, NOEC, EC<sub>x</sub>, PNEC osv.)

Kronisk og sub-kronisk toksicitet. Studier med oralt indtag

Arter	Stof	Varighed	Effekt mål	NOAEL mg/kg lgv/dag	Reference	Troværdighed (1-4)
<b>Gnavere</b>						
<b>Rotter</b>	TBTO	2 år	Ændring i hæmatologiske og immunologiske parametre	0,025	Wester et al., 1988, 1990; citeret i WHO, 2016; EFSA, 2004; MST, 2013	2
Rotter	TBTO	15-17 måneder	Reduceret resistens mod <i>T. spiralis</i> infektion (immunologisk effekt)	0,025	Vos et al., 1990 citeret i WHO, 2016; EFSA, 2004; MST, 2013	2
Rotter	TBTO	4-6 måneder	Reduceret resistens mod <i>T. spiralis</i> infektion (immunologisk effekt)	0,025	Vos et al., 1990 citeret i WHO, 2016; EFSA, 2004; MST, 2013	2
Rotter	TBTO	2 år	Ændring i væskeindtag og urinering (nedsat nyrefunktion)	0,19	Wester et al., 1990 citeret i EC, 2005	-
Rotter	TBTO	10 uger + 15 uger	2 generationsstudie: Faldende vægt af brislen, faldende vægt af afkom	0,29 - 0,34	Schroeder, 1990 citeret i EC, 2005; EFSA, 2004; MST, 2013	-
Rotte	TBTC	4-7 dage fra drægtighed	Reproduktion, hunkøn	4,1	Harazono et al., 1998, 2000 citeret i EFSA, 2004	-
Rotte	TBTO	6-20 dage fra drægtighed	Udvikling, moderdyr og afkom	5	Crofton et al., 1989 citeret i EFSA, 2004; MST, 2013; WHO, 2016	-
Mus	TBTO	18 måneder	Carcinogene effekter; ingen tumordannelse	7,7-9,2	Daly, 1992 citeret i EFSA, 2004; MST, 2013; WHO, 2016	-
Mus	TBTO	5-15 dage fra drægtighed	Prenatal udvikling; moderdyr og afkom	5,8	Davis et al., 1987 citeret i EFSA, 2004; MST, 2013; WHO, 2016	-
<b>Fugle</b>						
<b>Japansk vagtel (Japanese quail)</b>	TBTO	6 uger under æglægningsperioden	Sub-kronisk toksicitet og reproduktion, udklækning af æg	NOEC (føde): 24 mg/kg føde	Coenen et al. (1992)	Ikke adgang til artiklen. Omtalt og refereret i Herwijnen et al. (2012)

# Bilag C

## Statistiske analyser til bestemmelse af SKK

Som beskrevet i afsnit 6.3, udføres der en række statistiske analyser til bestemmelse af, hvorvidt ferskvands- og saltvandsdata for sedimentlevende arter kan slås sammen. De statistiske analyser er beskrevet nedenfor.

### Test for normal-fordeling ved anvendelse af logtransformerede data

Det logtransformeret datasæt testes først for normalfordeling ved en Kolmogorov-Smirnov-test, Shapiro-Wilk test / Shapiro-Francia test, Anderson-Darling test, Jarque & Bera test, Cramer-von Mises test og d'Agostino-Pearson test. Resultaterne ses nedenfor.

Kolmogorov-Smirnov-test, viser nedenfor at data er normalfordelt.

(<https://www.socscistatistics.com/tests/kolmogorov/default.aspx>)

The test statistic ( $D$ ), which you'll see below, provides a measurement of the divergence of your sample distribution from the normal distribution. The higher the value of  $D$ , the less probable it is that your data is normally distributed. The  $p$ -value quantifies this probability, with a low probability indicating that your sample diverges from a normal distribution to an extent unlikely to arise merely by chance. Put simply, high  $D$ , low  $p$ , is evidence that your data *is not* normally distributed.

It's also worth taking a look at the figures provided for skewness and kurtosis. The nearer both these are to zero, the more likely it is that your distribution is normal.

#### Your Data

```
0.81291335
7
1.02118929
9
1.51851394
2.60205999
1
3.00302947
1
3.37088301
7
1.11394335
2
2.07918124
6
3.45636603
3
3.45636603
3
```

#### Distribution Summary

```
Count : 10
Mean: 2.24344
Median: 2.340621
Standard Deviation: 1.069146
Skewness: -0.124268
Kurtosis: -1.89753
```

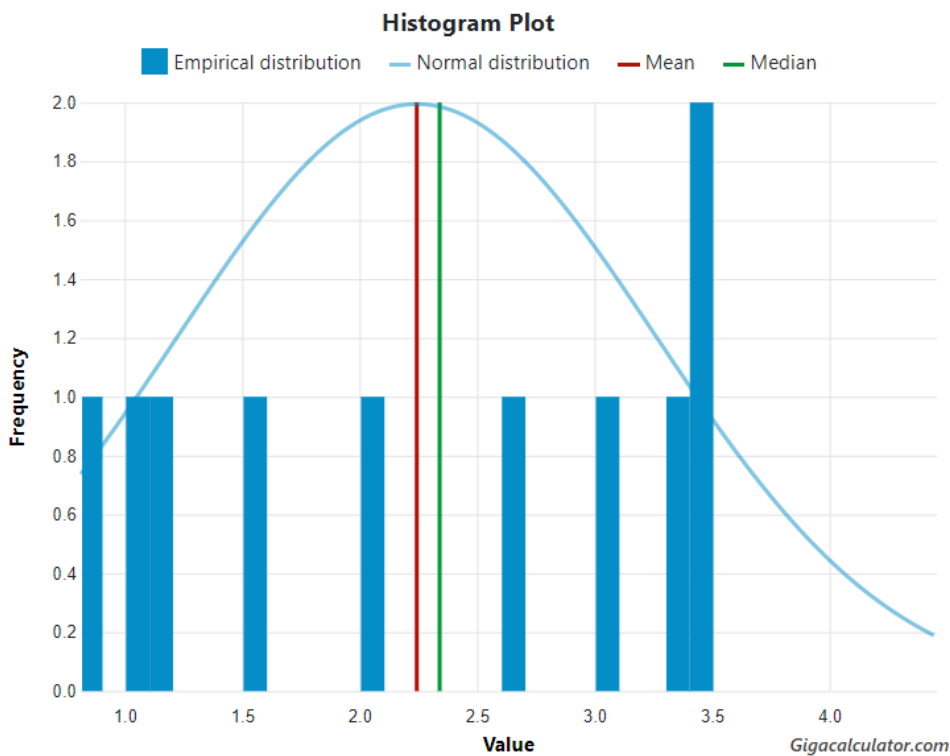
*Result:* The value of the K-S test statistic ( $D$ ) is .17304.

The  $p$ -value is .87763. Your data does *not* differ significantly from that which is normally distributed.

Shapiro-Wilk test / Shapiro-Francia test ( $n < 50 / n > 50$ ), Anderson-Darling test, Jarque & Bera test, Cramer-von Mises test, d'Agostino-Pearson test, viser nedenfor at data er normalfordelt, da p-værdierne  $> 0,05$  – dog med undtagelse af Shapiro-Francia testen.

(<https://www.gigacalculator.com/calculators/normality-test-calculator.php>)

Shapiro-Wilk p-value	<b>0.1241 (W = 0.8773)</b>
Shapiro-Francia p-value	<b>0.0001 (W' = 0.5008)</b>
D'Agostino-Pearson p-value	<b>0.1286 (K<sup>2</sup> = 4.1029)</b>
Jarque-Bera p-value	<b>0.5740 (JB = 1.1102)</b>
Cramer-von Mises p-value	<b>0.1887 (W = 0.0792)</b>
Anderson-Darling p-value	<b>0.1365 (W = 0.5366)</b>
Data Points	<b>10</b>
Mean	<b>2.2434</b>
Range	<b>0.8129 - 3.4564</b>
Standard deviation	<b>1.0143</b>





### Test for varians (F-test)

Det samme datasæt for ferskvand- og saltvandslevende arter, som blev anvendt i test for normalfordeling, testes for varians ved en F-test, hvor nul-hypotesen er at datasættene har ens varians. Resultaterne fra testen er præsenteret nedenfor og viser at nul-hypotesen forkastes idet F-værdien er større end F-kritisk.

F-test: Dobbelt stikprøve for varians

	<i>Ferskvand</i>	<i>Saltvand</i>
Middelværdi	634,3333333	1463,25
Varians	855763,7667	2603122,25
Observationer	6	4
fg	5	3
F	0,328745132	
P(F<=f) en-halet	0,131101866	
F-kritisk en-halet	0,184861632	

Nul-hypotese: variansen er den samme for ferskvands- og saltvandsdata

F (0,33) > F-kritisk (0,18) => nul-hypotesen forkastes

### Test for gennemsnit (Mann-Whitney U test)

Da variansen ifl. F-testen ikke er ens for de to datasæt, anvendes en non-parametrisk test, her Mann-Whitney U, til at se om ferskvand- og saltvandsdata kan slås sammen. Nul-hypotesen er at de to datasæt har ens gennemsnit. I tabel C.1. fremgår den rådata, som indgår i Mann-Whitney U testen, samt selve resultaterne i tabel C.2..

Tabel C.1. Ferskvands- og saltvandsdata, der indgår i Mann-Whitney U testen, samt opdeling i datapulje og rank af det samlede datasæt.

<b>Organisme</b> <b>F: ferskvand, S: saltvand</b>	<b>µg Sn/kg tørvægt</b> <b>(5% OC) <sup>1</sup></b>	<b>Datapulje</b>	<b>Rank</b>
Potamopyrgus antipodarum (F)	6,5	1	1
Chironomus riparius (F)	10,5	1	2
Monoporeia affinis (F)	33	1	4
Hyalella azteca (F)	400	1	6
Hexagenia limbata (F)	1007	1	7
Tubifex tubifex (F)	2349	1	8
Ruppia maritima (S)	13	2	3
Armandia brevis (S)	120	2	5
Echinocardium cordatum (S)	2860	2	9,5
Corophium volutator (S)	2860	2	9,5

<sup>1</sup>Værdier anvendt i SSD analysen

Tabel C.2. Resultater af Mann-Whitney U testen efter beregning og aflæsning af kritiske tabelværdier i Fowler et al., 1998.

R <sub>1</sub> =	28	Sum af alle rank i datapulje 1
R <sub>2</sub> =	27	Sum af alle rank i datapulje 2
n <sub>1</sub> =	6	Antal værdier i datapulje 1
n <sub>2</sub> =	4	Antal værdier i datapulje 2
U <sub>1</sub> =	7	Formel angives i Fowler et al., 1998

$U_2 =$	17	Formel angives i Fowler et al., 1998
$U =$	7	Mindste af de to U værdier
$U' =$	2	Aflæst ud fra tabelværdi med $\alpha = 0,05$

Da den kritiske værdi,  $U'$ , er mindre end  $U$  accepteres nul-hypotesten og ferskvands- og saltvandsdata slås sammen.

# Bilag D

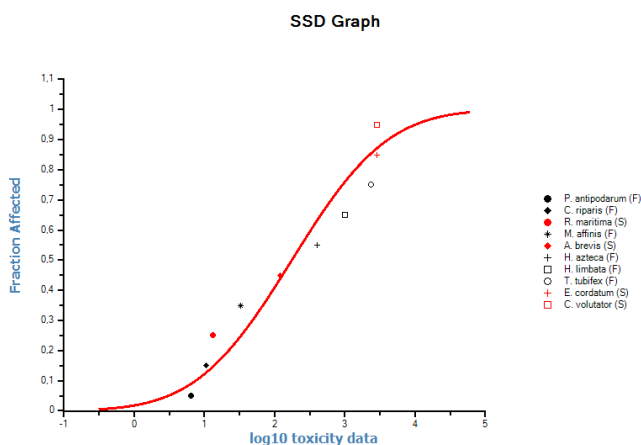
## SSD-analyse til bestemmelse af SKK

Til bestemmelse af SKK er der udført en SSD-analyse i programmet ETX v. 2.2 fra 2017 udviklet af RIVM. Analysen er udført på det samlede datasæt for ferskvands- og saltvandslevende organismer i sedimentet, med de kroniske effektkoncentrationer, der er angivet med fed i bilag A og i tabellen "Input toxicity data" nedenfor.

Nedenfor ses SSD-fordelingen af data samt at goodness of fit analyserne for normalfordeling er accepteret i alle test (Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnov og Cramer von mises) og ved alle signifikans niveauer. SSD-analysen resulterer i en HC<sub>5</sub>-værdi på 2,7 µg Sn/kg tørvægt (5% OC) med et nedre og øvre 90% konfidensinterval på 0,14 og 14,3 µg Sn/kg tørvægt (5% OC).

### Input toxicity data

Data no.	Toxicity data	Label
1	6,5	P. antipodarum (F)
2	10,5	C. riparis (F)
3	13	R. maritima (S)
4	33	M. affinis (F)
5	120	A. brevis (S)
6	400	H. azteca (F)
7	1007	H. limbata (F)
8	2349	T. tubifex (F)
9	2860	E. cordatum (S)
10	2860	C. volutator (S)



## Toxicity data

### Anderson-Darling test for normality

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

AD Statistic: **5,15E-1**  
n: **10**

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

### Kolmogorov-Smirnov test for normality

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

KS Statistic: **5,52E-1**  
n: **10**

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

### Cramer von Mises test for normality

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

CM Statistic: **6,29E-2**  
n: **10**

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

## HC5 results

Name	Value	log10 (Value)	Description
LL HC5	1,353E-1	-8,688E-1	lower estimate of the HC5
HC5	2,656E0	4,242E-1	median estimate of the HC5
UL HC5	1,432E1	1,156E0	upper estimate of the HC5
sprHC5	1,058E2	2,025E0	spread of the HC5 estimate

# Bilag E

## EqP-metoden til bestemmelse af SKK

Nedenstående er en sammenligning af beregning af sedimentkvalitetskriterium ved EqP-metoden for EU-databladet (EC, 2004) ved anvendelse af tidligere EU-vejledning (Lepper, 2004) og nærværende datablad ved anvendelse af nyere EU-vejledning (EU, 2018). Forskelle mellem de to metoder er indikeret med rød.

EU-datablad ( $K_{oc} = 1084$ ):

$$QS_{sed\_ww} [mg/kg] = (K_{pSPM-water} [27 m^3/m^3] / \text{bulk density}_{SPM.wet} [1150 kg/m^3]) * 1000 * QS_{water} [0.0000002 mg/l] = 0.0000046 mg/kg ww$$

$$K_{pSMP-water} = f_{solid} [0.1] * (K_{p_{susp}} [108 l/kg] / 1000) * RHO_{solid} [2500 kg/m^3] = 27 m^3/m^3$$

$$K_{p_{susp}} = f_{oc} [0.1] * K_{oc} [1084] = 108 l/kg$$

$QS_{sed\_ww}$  konverteres til tørvægt ved anvendelse af en konverteringsfaktor på 4.6:

$$QS_{sed\_dw} [mg/kg] = QS_{sed\_ww} [0.0000046 mg/kg ww] * 4.6 = 0.00002 mg/kg dw = 0.02 \mu g/kg dw$$

(10% OC)  $\approx$  0.01  $\mu g/kg dw$  (5% OC)

Nærværende datablad ( $K_{oc} = 1965$ , geometrisk gennemsnit af 1030-3750):

$$QS_{sed\_ww} [mg/kg] = (K_{sed-water} [49.95 m^3/m^3] / RHO_{sed} [1300 kg/m^3]) * 1000 * QS_{water} [0.0000002 mg/l] = 0.0000077 mg/kg ww$$

$$K_{sed-water} = F_{water_{sed}} [0.8] + F_{solid_{sed}} [0.2] * (K_{p_{sed}} [98.3 l/kg] / 1000) * RHO_{solid} [2500 kg/m^3] = 49.95 m^3/m^3$$

$$K_{p_{sed}} = F_{oc_{sed}} [0.05] * K_{oc} [1965] = 98.3 l/kg$$

$QS_{sed\_ww}$  konverteres til tørvægt ved anvendelse af en konverteringsfaktor på 2.6:

$$QS_{sed\_dw} [mg/kg] = QS_{sed\_ww} [0.0000077 mg/kg ww] * 2.6 = 0.00002 mg/kg dw = 0.02 \mu g/kg dw$$

(5% OC)