

Tin
(CAS nr. 7440-31-5)

Vandkvalitetskriterier

VKK_{ferskvand} = 2 µg/l

VKK_{saltvand} = 0,2 µg/l

KVKK = 20 µg/l

Kvalitetskriterie i biota, BKK = 33,3 mg/kg foder

Summary

A water quality standard (WQS) for tin was derived as described in the report from the Danish EPA: "Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand" [Principles for establishment of Water Quality Standards for substances in surface waters] (Miljøstyrelsen, 2004). The available data included results from short-term studies with species from five higher taxonomic groups.

The lowest effect concentration is 0.2 mg/L (EC₅₀, algae). Assessment factors of 100 (freshwater) and 1000 (marine waters) were used resulting in a PNEC (freshwater) of 0.002 mg/L and a PNEC (marine waters) of 0.0002 mg/L.

A Maximum Acceptable Concentration (MAC) is derived based on the lowest E/LC₅₀-value (0.2 mg/L) and an assessment factor of 10 (EU, 2003).

No usable K_d or K_{oc} values were found, so no sediment quality standard has been calculated.

Two BCF values of 877 and 10526 (recalculated to dry-weight) were found for the mussel *Mytilus edulis*. It is estimated that in most cases the biota based WQS will be greater than the ecotoxicity based WQS.

As no information on possible endocrine disrupting properties of tin was available, no other considerations are included in the derivation of the water quality standards, which are set to be equal to the PNEC values; i.e.,

Freshwater: WQS = 2 µg/l
Marine waters: WQS = 0.2 µg/l
MAC = 20 µg/l
Biota QS = 33,3 mg/kg feed

1 STRUKTUR, EGENSKABER OG FOREKOMST

Tabel 1.1 Fysisk-kemiske egenskaber for tin (CAS nr. 7440-31-5)
Physico-chemical properties of tin (CAS nr. 7440-31-5)

CAS-nr. / CAS No.	7440-31-5
Struktur / Structure	
Synonymer / Synonyms	Ingen
Klassificering / Classification	Ingen ^{1,3}
Molekylær formel / Empirical formula	Sn
Molvægt / Molar weight	118,69 g/mol
Vandopløselighed / Water solubility (25°C)	Ikke opløseligt ²
Damptryk / Vapour pressure (25°C)	Ubetydeligt ²
Octanol-vand fordelingskoefficient/ Log K _{ow}	Ikke relevant (grundstof)

1 N-Class (2006)

2 IPCS (2005)

3 Miljøministeriet (2005)

Der findes et "Concise International Chemical Assessment Document" (CICAD) fra "The international Programme on Chemical Safety (IPCS), som er et samarbejde mellem WHO, ILO og UNEP, rapporten er publiceret i 2005 og omhandler tin og uorganiske tinforbindelser (IPCS, 2005).

Tin er et grå-hvidt metal. De vigtigste uorganiske tinforbindelser er tin(II)- og tin(IV)chlorid, tin(II)oxid, tin(II)fluorid, samt kalium og natrium stannater (IPCS, 2005). Tin forekommer naturligt i jordskorpen. Derfor vil tin blive tilført miljøet ved forvitring af klipper, jordpartikler og vulkanudbrud. Den største tilførsel af tin til miljøet sker dog ved menneskeskabte aktiviteter som minedrift og hertil relaterede aktiviteter, fremstilling af tinforbindelser, brug af tinmetaller, genindvinding og bortskaffelse af affald. Tin tilføres oftest miljøet via atmosfæren (HSDB, 2006).

Uorganiske tin forbindelser i vandmiljøet opløses kun i begrænset mængde og vil primært fordeles til sedimentet og partikler i vandet. I vand kan uorganisk tin forekomme som enten divalente (Sn^{2+}) eller tetravalente (Sn^{4+}) kationer under naturlige forhold. Tin(II) dominerer i iltfattigt vand og vil under disse forhold hurtigt udfældes som tin(II)sulfid eller som tin(II)hydroxid i alkalisk vand. Tin(IV) hydrolyseres hurtigt og kan udfældes som tin(IV) hydroxid (IPCS, 2005).

Tin forekommer som sporstof i naturligt vand, men der måles kun sjældent for det. Der er rapporteret koncentrationer af uorganisk tin i overfladevand i 3 ud af 59 prøver fra 15 amerikanske og canadiske floder i koncentrationer mellem 1,3-2,1 µg/l. Gennemsnitlige koncentrationer af tin på 0,004 µg/l er fundet i Lamas floden i Tyrkiet mellem 1981 og 1983. Der er desuden målt tin (IV) koncentrationer mellem 0,003 µg/l i åbent hav og 0,04 µg/l i San Diego Bay, Californien, USA (IPCS, 2005).

2 **GIFTIGHED**

2.1 **Giftighed over for mennesker**

Tin er ikke klassificeret med R-sætninger, der dækker carcinogene, mutagene eller reproduktionsskadende egenskaber og der er ikke fundet ADI, TDI eller lignende værdier (Miljøministeriet, 2005; N-Class, 2006; IRIS databasen (<http://www.epa.gov/ncea/iris/index.html>); IARC (<http://www.iarc.fr/en/websites/index.php>)). Der foreligger ikke oplysninger om, hvorvidt stoffet har hormonforstyrrende egenskaber. Tin er ikke opført på EUs liste over stoffer med registrerede hormonforstyrrende egenskaber (EU, 2002), og der er ikke fundet eksperimentelle data vedrørende sådanne egenskaber for stoffet.

2.2 **Giftighed over for pattedyr og fugle**

Uorganisk tin (tin(II) chlorid) havde ingen signifikant effekt på kyllinger (1 dag gl.), som blev eksponeret via foderet i en koncentration på 200 mg per kg føde i 21 dage (IPCS, 2005).

Det mest omfattende kroniske forsøg af en rimelig kvalitet er foretaget ved vedvarende eksponering af rotter og mus for tin(II) chlorid i foderet i koncentrationer på 0, 1000, og 2000 mg/kg i 2 år. NOAEC for rotter var 1000 mg/kg foder, svarende til NOAEL = 30 mg/kg lgv pr. dag. NOAEL for mus blev bestemt til NOAEL 130 mg/kg mg/kg lgv pr. dag (IPSC, 2005).

2.3 **Giftighed over for vandorganismer**

Under naturlige forhold har uorganiske tinforbindelser en lav toksicitet over for vandlevende organismer pga. lav opløselighed, lav absorption, lav akkumulering i organismer og hurtig udskillelse. De fleste tilgængelige laboratorieforsøg er udført med den opløselige tinforbindelse tin(II) chlorid.

Tabel 2.1 Økotoksikologiske data for tin-forbindelser
Ecotoxicity data for tin compounds

Systematisk gruppe / Taxonomic group	Parameter, effektmål / End point	Tin ion ^a	Resultat / Result [mg/l]	Reference Citeret i IPCS, 2005
Alger / <i>Algae</i> (<i>Ankistrodesmus falcatus</i>)	8 d EC ₅₀ (vækst)	Sn2+	12	Wong et al. (1982)
	8 d EC ₅₀ (vækst)	Sn4+ ^b	2	Wong et al. (1982)
Alger / <i>Algae</i> (<i>Skeletonema costatum</i>)	72 t EC ₅₀ (vækst)	Sn2+	0,2	Walsh et al. (1985)
Alger / <i>Algae</i> (<i>Thalassiosira guillardii</i>)	72 t EC ₅₀ (vækst)	Sn2+	0,2	Walsh et al. (1985)
Krebsdyr / <i>Crustacea</i> (<i>Daphnia magna</i>)	48 t LC ₅₀	Sn2+	19,5 og 55	Khangarot et al. (1987) og Biesinger & Christensen (1972)
	48 t LC ₅₀	Sn4+	32,9	Cabejszek & Stasiak (1960)
	48 t EC ₅₀	Sn4+	21,6	Khangarot & Ray (1989)
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Carassius auratus</i>)	7 d LC ₅₀ (embryo-larve test)	Sn2+	2,1	Birge (1978)
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Cyprinus carpio</i>)	96 t EC ₅₀ (klækning)	Sn2+	295	Kapur & Yadav (1982)
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Limanda limanda</i>)	96 t LC ₅₀	Sn2+	35	Taylor et al. (1985)
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Micropterus salmoides</i>)	8 d LC ₅₀ (embryo-larve test)	Sn2+	1,9	Birge et al. (1978)
Fisk / <i>Fish</i> (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	28 d LC ₅₀ (embryo-larve test)	Sn2+	0,4	Birge (1978); Birge et al. (1978)
Ledorm/Annelida (<i>Tubifex tubifex</i>)	96 t EC ₅₀	Sn2+	21	Khangarot (1991)
	96 t LC ₅₀	Sn2+	30	Fargasova (1994)
	96 t LC ₅₀	Sn4+ ^c	27,5	Fargasova (1994)
Insekt/insect (<i>Chironomus plumosus</i>)	96 t LC ₅₀	Sn2+	3,6	Fargasova (1994)
	96 t LC ₅₀	Sn4+ ^c	3	Fargasova (1994)

a Tin(II) chlorid hvis ikke andet er angivet.

b Tin(IV) chlorid.

c Na₂SnO₃

Resultaterne i tabel 2.1 tyder på, at der ikke er forskel på toksiciteten af de testede species af tin. De betragtes derfor som et samlet datasæt. Den laveste E/LC₅₀-værdi er på 0,2 mg/l for alger (Sn²⁺). Der er ikke fundet NOEC-værdier fra længerevarende test på noget trofisk niveau.

Det bemærkes i øvrigt, at de koncentrationer, der giver effekt i laboratorieforsøg, er flere størrelsesordener højere end koncentrationer målt i miljøet.

3 BIOAKKUMULERING

Der er ikke fundet tilstrækkelige oplysninger om tins potentiale for bioakkumulering. Kun et studie med makroalger, hvor biokoncentrationsfaktoren af Sn₄⁺ var 1900 (IPSC, 2005)., samt et studie med *Mytilus edulis* hvor der er noteret BCF værdier baseret på dyrenes tørvægt på 5000 – 60000 (Zoulian & Jensen (1989)). I CRESP (2006) er angivet to omregningsfaktorer (to forskellige undersøgelser) til omregning fra tørvægt til vådvægt og omvendt på 5,5 og 5,8. Gennemsnittet af disse to er ca. 5,7. Omregnet til vådvægt bliver BCF værdierne i *M. edulis* således 877 – 10526.

For mange metaller ses en omvendt proportional sammenhæng mellem koncentrationen i vand og BCF. Dette gælder i særdeleshed for essentielle metaller, der optages aktivt ved lave koncentrationer og udskilles ved højere koncentrationer i vandet. Men det ses også for nogle ikke essentielle metaller, f.eks. bly, muligvis fordi optagemekanismerne for de essentielle metaller ikke er så specifikke, så andre metaller også "kommer med".

Med de tilgængelige oplysninger betragtes tin som bioakkumulerende.

4 NEDBRYDELIGHED

Tin er et grundstof og er således ikke nedbrydeligt.

5 LUGT OG SMAG

Der foreligger ikke oplysninger om, at tin skulle give anledning til afgivelse af lugt og/eller smag til levende organismer i vandmiljøet.

6 FORSLAG TIL VANDKVALITETSKRITERIER

Som grundlag for vandkvalitetskriterierne beregnes først PNEC-værdier som beskrevet i "Principper for fastsættelse af vandkvalitetskriterier for stoffer i overfladevand" (Miljøstyrelsen, 2004), samt EU (2010). Den laveste effektkoncentration er 0,2 mg/l (EC₅₀, alger), der findes akutte forsøg på alle tre trofiske niveauer, men ingen NOEC-værdier. Da der haves EC₅₀ for 11 arter fra 5 overordnede systematiske grupper anvendes en usikkerhedsfaktor på 100 for ferskvand, på 1000 for saltvand og 10 for KVKK. Herved opnås en PNEC (ferskvand) på 0,002 mg/l og PNEC (saltvand) på 0,0002 mg/l.

Tin er ikke klassificeret med carcinogene, mutagene eller reproduktionsskadelige egenskaber. Stoffet er ikke opført på EUs liste over stoffer med registrerede hormonforstyrrende egenskaber (EU, 2002), og der er ikke fundet eksperimentelle data for stoffet vedrørende sådanne egenskaber.

Der skal desuden udledes et korttidsvandkvalitetskriterium KVKK, hvor den laveste E/LC₅₀-værdi på 0,2 mg/l (fisk) anvendes og en usikkerhedsfaktor på 10.

Da tin betragtes som bioakkumulerende bør et kvalitetskriterie for sekundær forgiftning (biota kvalitetskriterie, BKK) og for sundhed beregnes, om muligt.

På det foreliggende grundlag kan der ikke fastsættes kvalitetskriterie for sundhed.

For pattedyr findes der en NOEC værdi på 1000 mg tin/kg foder fra et 2-årigt forsøg med rotter (dvs. et "kronisk" forsøg). Da der er tale om et langtidsforsøg bruges en usikkerhedsfaktor på 30 til beregning af kvalitetskriteriet. Kvalitetskriteriet for biota bliver således BKK = 1000 mg/kg foder:30 = 33,3 mg/kg foder.

Der er meget store usikkerheder forbundet med omsætning af BKK til en koncentration i vand (BKK_{vand}) på grund af de få data vedrørende bioakkumulering og den meget store spredning i værdierne. Som en af de værste tænkelige tilfælde haves en situation, hvor BCF = 10526. Dette ville medføre en standardværdi for BMF = 10.

$BKK_{\text{vand}} = BKK/BCF \cdot BMF = 33,3 \text{ mg/kg} : 10526 \cdot 10 = 3,17 \cdot 10^{-4} \text{ mg/l} = 0,32 \text{ } \mu\text{g/l}$
En $BCF = 5000$ ville give $BKK_{\text{vand}} = 3,3 \text{ } \mu\text{g/l}$ ($BMF = 2$)
En $BCF = 1900$ ville give $BKK_{\text{vand}} = 17,5 \text{ } \mu\text{g/l}$ ($BMF = 1$).

På dette grundlag vurderes det at BKK_{vand} sandsynligvis vil være større end VKK .

Da der ikke er fundet brugbare K_d eller K_{oc} værdier kan et sedimentkvalitetskriterie ikke beregnes.

Vandkvalitetskriterierne kommer næppe under eller lig den naturlige baggrundskoncentration, og VKK er derfor ikke en tilføjet værdi.

På den baggrund foreslås følgende vandkvalitetskriterier for tin

$$\begin{aligned} VKK_{\text{ferskvand}} &= 0,002 \text{ mg/l} = 2 \text{ } \mu\text{g/l} \\ VKK_{\text{saltvand}} &= 0,0002 \text{ mg/l} = 0,2 \text{ } \mu\text{g/l} \\ KVKK &= 0,02 \text{ mg/l} = 20 \text{ } \mu\text{g/l} \\ BKK &= 33,3 \text{ mg/kg foder} \end{aligned}$$

7 **REFERENCER**

Birge WJ (1978) Aquatic toxicology of trace elements of coal and fly ash. In: Thorp JH, Gibbons JW, eds. Energy and environmental stress in aquatic systems. Augusta, GA, US Department of Energy, pp. 219–240 (DOE Symposium Series 48).

Birge WJ, Hudson JE, Black JA, Westerman AG (1978) Embryo-larval bioassays on inorganic coal elements and in situ biomonitoring of coal-waste effluents. In: Samuel DE, Stauffer JR, Hocutt CH, Mason WT Jr, eds. Surface mining and fish/wildlife needs in the eastern United States. Morgantown, WV, US Fish and Wildlife Service, pp. 97–104 (CONF-781240).

Biesinger KE, Christensen GM (1972) Effects of various metals on survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 29:1691–1700.

Cabejszek I, Stasiak M (1960) [Studies on the toxic effects of some metals on the water biocenosis — *Daphnia magna* employed as index (Part II).] Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny Warsaw, 11:533–540 (in Polish).

CRESP (2006), Consortium for Risk Evaluation with Stakeholder Participation: Note on: Wet to dry weight conversions for biota from Amchitka and Kiska.
http://www.cresp.org/Amchitka/Final_WW_DW_3_13_06.pdf

EU (2002). European Commission DG ENV. November 2002: Endocrine disrupters: study on gathering information on 435 substances with insufficient data, online: http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/bkh_report.pdf#page=1 Indeholder desuden resultater fra EU rapporten "Towards establishment of priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption – preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting".

EU (2003). European Commission. ECB Institute for Health and Consumer Protection. Technical Guidance Document (TGD) on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. ECB Institute for Health and Consumer Protection. 2003.

EU (2010). Draft Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Draft version 6.0. 23 February 2010

Fargasova A (1994) A comparative study of the toxicity and inhibitory effects of inorganic tin compounds on various biological subjects. *Biologia*, 49(3):307–311.

HSDB (2006): Hazardous Substances Data Bank, online: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~89oTwC:1>

IPCS (2005): Concise International Chemical Assessment Document (CICAD) nr. 65, Tin and Inorganic Tin compounds, United Nations Environment Programme, International Labour Organisation, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety. Geneva <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad65.htm#5.1.2>

Khargarot BS, Ray PK (1989) Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 18(2):109-120.

Kapur K, Yadav NA (1982) The effects of certain heavy metal salts on the development of eggs in common carp, *Cyprinus carpio* var. *communis*. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologia*, 10(5):517-522.

Khargarot BS, Ray PK, Chandra H (1987) *Daphnia magna* as a model to assess heavy metal toxicity: Comparative assessment with mouse system. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologia*, 15(4):427-432.

Miljøministeriet (2005). Bekendtgørelse nr. 923 af 28. september 2005. Listen over farlige stoffer 2005. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen.

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

N-Class (2006): Den Nordiske klassificeringsdatabase. On-line på: www.kemi.se (august 2006).

Taylor D, Maddock B, Mance G (1985) The acute toxicity of nine "grey list" metals (arsenic, boron, chromium, copper, lead, nickel, tin, vanadium and zinc) to two marine fish species: dab (*Limanda limanda*) and grey mullet (*Chelon labrosus*). *Aquatic toxicology*, 7:135-144.

Walsh GE, McLaughlan LL, Lores EM, Louie MK, Deans CH (1985) Effects of organotins on growth and survival of 2 marine diatoms, *Skeletonema costatum* and *Thalassiosira pseudonana*. *Chemosphere*, 14(3–4):383–392.

Wong PTS, Chau YK, Kramar O, Bengert GA (1982) Structure–toxicity relationship of tin compounds on algae. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39(3):483–488.

Zuolian, C. & A Jensen (1989): Accumulation of Organic and Inorganic Tin in Blue Mussel, *Mytilus edulis*, Under Natural Cinditions. *Mar. Pollut. Bull.* 20(6): 281–286