

Antimon (7440-36-0)**Strukturformel****Sb*****Vandkvalitetskriterie, ferskvand: 113 µg Sb/l******Vandkvalitetskriterie, saltvand: 11,3 µg Sb/l******Korttidsvandkvalitetskriterie: 177 µg Sb/l*****English Summary**

A chronic study on *Pimephales promelas* with a NOEC of 1130 µg Sb/l was used for derivation of a PNEC. Other studies with lower toxicity values (US EPA, 1978; Birge, 1978 and Doe *et al.*, 1987) were considered as unreliable and therefore disregarded. An assessment factor of 10 was applied for freshwater since the base set is complete and there are chronic values for algae, daphnia and fish. For saltwater an assessment factor of 100 was applied due to lack of chronic data for marine species. Hence PNEC is 113 µg Sb/l for freshwater and 11.3 µg Sb/l for saltwater. The maximum acceptable concentration (MAC) was determined from acute data on the hydra *Chlorohydra viridissima* ($LC_{50} = 1.770 \mu\text{g Sb/l}$). An assessment factor of ten was considered as appropriate because of the amount of acute data. This gives a MAC of 177 µg Sb/l.

$$\text{WQS}_{\text{freshwater}} = 113 \mu\text{g/l}$$

$$\text{WQS}_{\text{saltwater}} = 11.3 \mu\text{g/l}$$

$$\text{MAC} = 177 \mu\text{g/l}$$

Brug af stoffet

Antimon forekommer med oxidationstrinnene -3, +3 og +5. Det reagerer med svovl og klor og danner de pentavalente forbindelser SbCl_3 og SbS_3 . Den hyppigste kommercielle form af antimon er SbO_3 som fremstilles under kontrollerede forhold (US EPA, 1980). Antimon, som frigives til vandmiljøet, vil typisk ende i sedimentet, hvor det bindes til jern, mangan og aluminium hydroxider. I aerobt vand vil opløst antimon primært optræde som Sb(V) og under anaerobe forhold primært som Sb(III) . Antimon forekommer ikke som frie kationer i vandmiljøet, de er hydroxyleret (HSDB, 2006) og kan danne forbindelser med organiske og uorganiske syrer og danne salte som eksempelvis $(\text{Sb}(\text{SO}_4)_2)^-$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)^{-2}$ og $(\text{Sb}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)^-$ (US EPA, 1980).

Antimon er vidt udbredt i miljøet, da det forekommer naturligt i jordskorpen. Størstedelen af det antimon, der frigives til miljøet stammer dog fra menneskeskabte forureningskilder (HSDB, 2006; Miljøstyrelsen, 2002).

Antimon frigives til miljøet fra ikke-jernholdig metalminedrift, smeltning og raffinering. Antimon kan også frigives til miljøet i forbindelse med stoffets produktion og brug i legeringer med andre metaller, primært bly, f. eks. i batterier, som loddemateriale og i plader og rør. Desuden kan antimon frigives gennem produktion og brug af produkter, hvor det anvendes som flammehæmmer (f.eks. tekstiler, plastic og elektronik) (HSDB, 2006).

Opløselighed i vand

Vandopløseligheden af antimonforbindelser varierer fra at være uopløselige til fuldt opløselige. De fleste uorganiske antimonforbindelser har en meget lav vandopløselighed (US EPA, 1980). Hovedparten af de toksikologiske forsøg på vandorganismer er foretaget med SbCl_3 , da denne er lettere opløselig end andre uorganiske antimonforbindelser.

Giftighed overfor vandorganismer (EC_{50} , NOEC, EC_x , PNEC osv.)

Giftigheden af antimon forventes at blive udgjort af dets opløste ioner. Sb(III) er tilstede som $\text{Sb}(\text{OH})_3$ mens Sb(V) er tilstede som $\text{Sb}(\text{OH})_6$. Det er i høj grad forskellige faktorer i omgivelserne, herunder pH og redoxpotentiale, som er bestemmende for, hvilken antimonform der er tilstede, uanset hvilken antimonforbindelse der opløses i vand. Ifølge EU's risikovurderingsrapport om SbO_3 (EU-RAR) er der ikke indikationer på, at der er forskel i giftigheden af de forskellige uorganiske antimonformer af samme valens. Derfor vurderes det, at det er relevant at inddrage giftighedsdata fra forskellige antimonforbindelser til fastsættelse af vandkvalitetskriterium.

Ferskvandsorganismer

Akut giftighed

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg Sb/l	Reference
Alger							
<i>Selenastrum capricornutum</i>	SbO ₃	Nej	96 t	Vækst	EC ₅₀	760	US EPA, 1978**
Polypdyr							
<i>Chlorohydra viridissima</i>	SbCl ₃	Ja	72 t	Dødelighed	LC ₅₀	1.770	TAI, 1990*
<i>Hydra oligactis</i>	SbCl ₃	Ja	72 t	Dødelighed	LC ₅₀	1.950	TAI, 1990*
Ledorme							
<i>Tubifex tubifex</i>	SbO ₃	Nej	48 t	Immobilitet	EC ₅₀	990.000	Khangarot, 1991**
Insekter							
<i>Chironomus tentans</i>	SbCl ₃	Ja	72 t	Dødelighed	LC ₅₀	4.100	TAI, 1990*
Bløddyr							
<i>Physa heterostropha</i>	SbCl ₃	Ja	72 t	Dødelighed	LC ₅₀	14.200	TAI, 1990*
Krebsdyr							
<i>Daphnia magna</i>	SbO ₃	Nej	48 t	Immobilitet	EC ₅₀	424.000	Khangarot & Ray, 1989**
<i>Daphnia magna</i>	K ₂ [Sb ₂ (C ₄ H ₄ O ₆) ₂]·3H ₂ O	Nej	48 t	Immobilitet	EC ₅₀	9.000	Bringman & Kuhn, 1959***
<i>Daphnia magna</i>	SbCl ₃	Ja	48 t	Immobilitet	EC ₅₀	18.800	Kimball, 1978***
<i>Hyalella azteca</i>	SbCl ₃	Ja	72 t	Dødelighed	LC ₅₀	21.600	TAI, 1990*
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	SbCl ₃	Ja	72 t	Dødelighed	LC ₅₀	>25.700	Brooke <i>et al.</i> , 1986*

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg Sb/l	Reference
Fisk							
<i>Ictalurus punctatus</i>	SbCl ₃	Ja	72 t	Dødelighed	LC ₅₀	24.600	TAI, 1990*
<i>Pimephales promelas</i>	SbCl ₃	Ja	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	21.900	Kimball, 1978*
<i>Pimephales promelas</i>	SbCl ₃	Ja	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	14.400	Brooke <i>et al.</i> , 1986*
Padder							
<i>Gastrophryne carolinensis</i>	SbCl ₃	Nej	7 d	Dødelighed	LC ₅₀	300	Birge <i>et al.</i> , 1979**

Kronisk giftighed

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg Sb/l	Reference
Alger							
<i>Selenastrum capricornutum</i>	SbO ₃	Nej	96 t	Vækst	NOEC	200	US EPA, 1978**
<i>Raphidocelis subcapitata</i>	SbCl ₃	I.A.	72 t	Vækst	NOEC	2.110	Heijerick & Vangheluwe, 2003*
Krebsdyr							
<i>Daphnia magna</i>	SbCl ₃	I.A.	28 d	Reproduktion	NOEC	4.160	Kimball, 1978**
<i>Daphnia magna</i>	SbCl ₃	Ja	21 d	Reproduktion	NOEC	1.740	Heijerick & Vangheluwe, 2003*
<i>Daphnia magna</i>	2KSbOC ₄ H ₄ O ₆	Ja	30 d	Reproduktion	NOEC	1.700	Doe <i>et al.</i> , 1987*
<i>Daphnia magna</i>	2KSbOC ₄ H ₄ O ₆	Ja	33 d	Vækst	NOEC	800	Doe <i>et al.</i> , 1987*
Fisk							
<i>Pimephales promelas</i> (tidlige stadier)	SbCl ₃	Ja	28 d	Vækst	NOEC	1.130	Kimball, 1978*

Saltvandsorganismer

Akut giftighed

	Form	Målt	Varighed	Effekt	Effekttype	Værdi µg Sb/l	Reference
Krebsdyr							
<i>Mysidopsis bahia</i>	SbO ₃	I.A.	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	>4.200	US EPA, 1978***
Fisk							
<i>Cyprinodon variegatus</i>	SbO ₃	I.A.	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	>6.200	US EPA, 1978***
<i>Pargus major</i>	SbCl ₃	Ja	96 t	Dødelighed	LC ₅₀	6.900	Takayanagi, 2001*

*Reference fra EU RAR

**Reference fra ECOTOX

***Reference fra US EPA, 1980

I.A. = Ikke angivet

Giftighed overfor pattedyr og fugle (NOEC, NOAEL, PNEC_{oral} (PNEC_{føde}), hormonforstyrrende effekter osv.)

Der er kun få undersøgelser af antimon toksicitet over for pattedyr, og der er ikke fundet brugbare kvalitetsstudier.

Giftighed overfor mennesker (ADI, TDI, hormonforstyrrende effekter, klassificering for kræft, reproduktionsskader og mutagenicitet)

Antimon som grundstof er ikke klassificeret med R-sætninger, der dækker carcinogene, mutagene eller reproduktionsskadende egenskaber. Anderledes ser det ud for de forskellige antimonforbindelser, hvor flere er klassificeret sundhedsskadelige R20/22 og miljøfarlige N; R51/53. Der foreligger ikke oplysninger om, hvorvidt stoffet har hormonforstyrrende egenskaber.

Afsmag i fisk, skaldyr o.l.

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

Nedbrydelighed

Antimon er et grundstof og dermed ikke bionedbrydeligt. De fleste antimonforbindelser er relativt let nedbrydelige (US EPA, 1980).

Bioakkumulering (log Kow, BCF, BMF)

Der er fundet eksperimentelle data for bioakkumulering af antimon angivet i nedenstående tabel, med den højeste BCF-værdi på 3,5 (US EPA, 2006). Derfor vurderes antimon at have et lavt potentiale for bioakkumulering.

Data fra bioakkumuleringsstudier med antimon

Arter	BCF-værdier	Kilde (citeret i US EPA, 2006)
Bløddyr/Mollusca (<i>Patella vulgata</i>)	0,8; 3,5	Amiard, 1973
Musling/muscel (<i>Mytilus edulis</i>)	0,7; 1,0	Amiard, 1973
Fisk/ fish (<i>Blennius pholis</i>)	0,4	Amiard, 1973

Naturlig forekomst

Antimon forekommer naturligt i over hundrede forskellige kendte mineraler, hvoraf den mest almindelige forekomst er mineralet stibnit (Sb₂S₃). Antimon kan frigives til vandmiljøet gennem forskellige demineraliseringsprocesser.

Den gennemsnitlige koncentration af antimon i 40 norske søer i 1977 var 0,032 ug/l. I Østersøen er der fundet antimon i koncentrationer på 25-75 ng/l (Miljøstyrelsen 2002).

US EPA (1980) angiver en naturlig baggrundskoncentration på 0,33 µg/l i saltvand og 1,1 µg/l i ferskvand for totalindhold af antimon.

Vandkvalitetskriterie, inkl. argumentation og kvalitetsvurdering af udslagsgivende undersøgelse

Vandkvalitetskriterierne er fastsat i overensstemmelse med Miljøstyrelsens vejledning (Miljøstyrelsen 2004).

Der er fundet giftighedsdata i tre kilder; US EPA's database ECOTOX, rapport over fastsættelse af vandkvalitetskriterium fra US EPA (1980) og i et upubliceret manuskript til en risikovurdering af SbO₃ i EU (EU-RAR).

Ved fastsættelse af vandkvalitetskriterium for antimon, er det først og fremmest EU's risikovurderingsrapport som er anvendt mht. data og kvalitetsvurdering af de bagvedliggende studier.

De laveste akutte og kroniske giftighedsværdier er fra studiet af US EPA (1978) på ferskvandsalgen *Selenastrum capricornutum* (synonymer: *Raphidocelis subcapitata*, *Pseudokirchneriella subcapitata*) med en EC₅₀ på 760 µg/l og en NOEC på 200 µg/l. Disse data fremgår af databasen ECOTOX, men det har ikke været muligt at finde originallitteraturen for studiet. Dette studie er endvidere ikke anvendt af US EPA (1980) til fastsættelse af vandkvalitetskriterium og fremgår ikke af den litteratur, som er anvendt i EU-RAR. Da det ikke er muligt at kvalitetsvurdere troværdigheden af studiet, bliver det ikke anvendt til fastsættelse af kvalitetskriterier for antimon.

Studiet af Birge (1978) på padden *Gastrophryne carolinensis* med en LC₅₀ værdi på 300 µg/l vurderes som værende utroværdigt i EU-RAR på baggrund af, at der ikke er givet oplysninger om hvilke koncentrationer, der er anvendt i forsøget. Endvidere er der en gennemgående tendens til at værdierne for en række arter er lavere i undersøgelser foretaget af Birge og medforfattere, og i EU risikovurderingsarbejdsgruppen besluttede man sig for ikke at anvende resultater fra Birge *et al.* Således står der bl.a. i risikovurderingen for anilin; ” The effect values found by Birge and Black for several substances are usually very low compared to effect values found by other authors. No explanation for these large discrepancies could be found. A careful examination of the entire information provided by Birge *et al.* and Black *et al.* gave no plausible reason for the inconsistency of the data. Nevertheless it was decided by the EU member states not to use these data for a derivation of a PNEC_{aqua} if other valid fish early life stage tests are available”. Derfor ses der bort fra dette studie ved fastsættelse af vandkvalitetskriterium for antimon.

Studiet af Doe *et al.*, 1987 på *Daphnia magna* med NOEC værdier på 800 og 1.700 for hhv. vækst og reproduktion vurderes at være utroværdigt i EU-RAR. Dette skyldes at der mangler oplysninger om antallet af individer i hver gruppe, antallet af forsøgs koncentrationer og hvilke koncentrationer, der er anvendt, antallet af replikater, dosis-respons kurve samt hvilken statistik, der er anvendt. Der ses derfor bort fra dette studie ved fastsættelse af vandkvalitetskriterium for antimon.

Den laveste troværdige kroniske giftighedsværdi, kommer fra studiet af Kimball (1978). Her blev der anvendt embryo-larver af *Pimephales promelas* i et flow-trough system med fire replikater og seks testede koncentrationer (fra 0,52 – 19,11 mg Sb/l) og kontrol, hvor hver gruppe bestod af 20 æg. Den laveste NOEC fra dette studie (vækst, længde) på 1130 µg/l anvendes til fastsættelse af PNEC.

Der anvendes en usikkerhedsfaktor på 10 for ferskvand, da basissættet er komplet og der er kronisk data for alger, krebsdyr og fisk. Dette giver en PNEC for ferskvand på 113 µg Sb/l.

For saltvand anvendes en usikkerhedsfaktor på 100 da der ikke findes kronisk data for marine grupper. Herved bliver PNEC for saltvand 11,3 µg Sb/l.

Korttidsvandkvalitetskriteriet (KVKK) fastsættes ud fra akut giftighedsdata for hydraen *Chlorohydra viridissima*, der er den mest følsomme organisme fra et troværdigt studium ($LC_{50} = 1.770 \mu\text{g Sb/l}$). TAI (1990) testede 5 forskellige arter i et statisk testdesign med SbCl_3 . Testene blev gennemført med fem koncentrationer og kontrol i duplikater med fem individer i hvert testkammer. De to hydraarter var de mest følsomme i testen i forhold til de andre testede dyregrupper.

Der findes akut data fra 15 arter fra 8 højere taksonomiske grupper og en usikkerhedsfaktor på 10 vurderes derfor at være tilstrækkelig. Herved bliver KVKK 177 µg Sb/l.

VKK, ferskvand: 113 µg/l

VKK, saltvand: 11,3 µg/l

KVKK = 177 µg/l

Referencer

ECOTOX. U.S. Environmental Protection Agency. <http://cfpub.epa.gov/ecotox/>

EU-RAR. European Union risk assessment report on diantimony trioxide. Unpublished draft, November 2008.

HSDB (2006). Hazardous Substances Data Bank, online: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>

Kimball, G. (1978). The effect of lesser known metals and one organic to fathead minnows (*Pimephales promelas*) and *Daphnia magna*. Manuscript, Department of Entomology, Fisheries and Wildlife, University of Minnesota, Minneapolis.

Miljøstyrelsen (2002). Miljøprojekt Nr. 700 2002, Grundstofferne i 2. geled - et miljøproblem nu eller i fremover?

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

US EPA (1980). Ambient water quality criteria for antimony. EPA 440 5-80-020.