



# **Datablad för Organiska Tennföreningar**

Kemakta Konsult AB  
Institutet för Miljömedicin

**Juni 2016**

# Innehåll

<b>Inledning</b> .....	<b>1</b>
<i>Generella riktvärden för organiska tennföreningar</i> .....	1
<i>Ämnesidentifikation</i> .....	2
<b>Fysikaliska och kemiska uppgifter</b> .....	<b>3</b>
<i>Fördelningskoefficienten mellan jord och vatten, <math>K_d</math></i> .....	3
<i>Fördelningskoefficienter för organiska och flyktiga ämnen, <math>K_{oc}</math>, <math>K_{ow}</math> och <math>H</math></i> .....	3
Tributyltenn.....	3
Dibutyltenn och monobutyltenn .....	4
Gruppen organiska tennföreningar.....	4
<i>Frifasgräns</i> .....	5
<b>Bioupptagsfaktorer</b> .....	<b>5</b>
<i>Upptag i växter</i> .....	5
<i>Upptag i fisk</i> .....	5
<b>Toxicitetsparametrar</b> .....	<b>5</b>
Övrig exponering.....	5
Cancerklassning.....	6
Hudupptag.....	6
Akuttoxicitet.....	6
TDI/Oral risk.....	6
RfC/Inhalationsrisk .....	7
<b>Skydd av grundvatten</b> .....	<b>7</b>
<b>Skydd av markmiljö</b> .....	<b>8</b>
Dataunderlag.....	8
Val av värden för markmiljö för beräkning av riktvärden.....	9
<i>Markmiljö, känslig markanvändning</i> .....	9
<i>Markmiljö, mindre känslig markanvändning</i> .....	10
<i>Hänsyn till bioackumulering</i> .....	10
<i>Markmiljövärden för gruppen organiska tennföreningar</i> .....	10
<b>Bakgrundshalter i jord</b> .....	<b>11</b>
<b>Skydd av ytvatten</b> .....	<b>11</b>
TBT .....	11
DBT .....	11
MBT.....	11
<b>Referenser</b> .....	<b>13</b>

# Inledning

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

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

Halter av tennorganiska föreningar kan anges som halt av katjonen, halt av föreningen eller halt tenn. I detta datablad anges halter som katjon om inte annat anges. Riktvärdena ska således jämföras med analyser där halten anges för jonformen.

## Generella riktvärden för organiska tennföreningar

### Generella riktvärden för organiska tennföreningar i mark

	Generella riktvärden				
	TBT	DBT	MBT	Summa organiska tennföreningar	
Känslig markanvändning (KM)	0,15	1,5	0,25	0,25	mg/kg TS
Mindre känslig markanvändning (MKM)	0,3	5	0,8	0,5	mg/kg TS

För gruppen summa organiska tennföreningar styrs riktvärdet för KM av risker för markmiljö medan riktvärdet för skydd av ytvatten är något högre (0,5 mg/kg TS). Riktvärdet för skydd av hälsa är 0,5 mg/kg TS, där intag av dricksvatten, inandning av ånga och intag av växter är viktiga exponeringsvägar. Riktvärdet för skydd av grundvatten ligger på en liknande nivå (0,8 mg/kg TS). För MKM är riktvärdet för skydd av ytvatten styrande.

Även för TBT styrs riktvärdet för KM av risker för markmiljö. Riktvärdet för skydd av ytvatten är 0,3 mg/kg TS och riktvärdet för skydd av hälsa är 0,9 mg/kg TS. För MKM är riktvärdet för skydd av ytvatten styrande.

För DBT styrs riktvärdet för KM av skydd av grundvatten. Riktvärdena för skydd av hälsa ligger i samma nivå (1,7 mg/kg TS) och värdet för skydd av markmiljö ligger endast en faktor två högre (3 mg/kg TS). Riktvärdet för MKM styrs av kravet på grundvattenskydd.

Även för MBT är skydd av grundvatten styrande för riktvärdet för KM, medan värdet för skydd av hälsa ligger något högre (0,4 mg/kg TS). Även för MKM är kravet på grundvattenskydd styrande för riktvärdet.

Det riktvärde som tagits fram för gruppen organiska tennföreningar bygger på egenskaper viktade utifrån medelvärdet av fördelningen från en sammanställning av ett 50-tal prover på jord från båtuppläggningsplatser i Sverige och Norge (HaV, 2012; NGI, 2011) samt olika enskilda undersökningar. Dessa visar att andelen TBT är mycket hög i de mest förorenade proverna, medan prover som ligger mer i nivå med riktvärden har en större andel DBT och MBT. Viktningen baserar sig på de proverna i sammanställningen (ett 25-tal prover) med en summahalt TBT, DBT och MBT under 10 mg/kg TS, vilket motsvarar vanligt förekommande halter i mark. Dessa prover har en medelsammansättning på 60 % TBT, 25 % DBT och 15 %

MBT. Butyltennföreningarna (TBT, DBT och MBT) var också helt dominerande och utgjorde i proverna med vanligt förekommande halter mellan 80 % och 90 % av summan av de 10 organiska tennföreningar som analyserats. Riktvärdet bedöms därför vara tillämplbart på summa organiska tennföreningar.

## Ämnesidentifikation

Organiska tennföreningar som tributyltenn (TBT) har använts som biocid för en rad ändamål, framförallt som tillsats i båtottenfärger för att förhindra påväxt av alger och havstulpaner. Genom dealkylering av tributyltenn bildas nedbrytningsprodukterna dibutyltenn (DBT) och monobutyltenn (MBT). Båtottenfärger med TBT började användas under 1960-talet, vilket orsakat en omfattande spridning i den marina miljön. I Sverige infördes användningsförbud på småbåtar 1989, men färgerna var fortfarande tillåtna på större båtar och fartyg i oceantrafik. Från juli 2003 är all användning av dessa färger förbjuden på fartyg registrerade i EU:s medlemsstater. Den internationella sjöfartsorganisationen (IMO) har antagit en bindande konvention som förbjuder användningen av organiska tennföreningar i båtottenfärger. Konventionen trädde i kraft 2008. På grund av sin toxiska verkan på mikroorganismer har organiska tennföreningar använts, om än i mindre utsträckning, som skyddsmedel för trävirke och papper och kan därför förekomma som markföroreningar vid anläggningar inom träindustrin, exempelvis sågverk och pappersbruk. Organiska tennföreningar används idag för att förbättra PVC-plasters tålighet mot värme och ljus.

Det finns ett stort antal av organiska tennföreningar, bland annat:

Tributyltennhydrid TBTH	CAS 688-73-3
Tributyltenn TBT	CAS 1461-22-9
Bis(tributyltenn)oxid TBTO	CAS 56-35-9
Trifenyltenn TPT	CAS 892-20-6
Dibutyltenn DBT	CAS 1002-53-5
Monobutyltenn MBT	CAS 1118-46-3
Monobutyltennoxid MBTO	CAS 2273-43-0
Dioktyltenn DOT	CAS 94410-05-6

Halter av tennorganiska föreningar kan anges som halt av katjonen, halt av föreningen eller halt tenn. Riktvärdena gäller halter av katjonen och i detta datablad är det katjonhalten som används om inte annat anges.

I detta datablad har en genomgång av underlagsinformation gjorts för följande föreningar;

- Tributyltenn (TBT)
- Dibutyltenn (DBT)
- Monobutyltenn (MBT)

# Fysikaliska och kemiska uppgifter

## Fördelningskoefficienten mellan jord och vatten, $K_d$

$K_d$ -värdet används inte för tennorganiska föreningar i riktvärdesmodellen. Fastläggningen i jorden beräknas istället med fördelningsfaktorn mellan vatten och organiskt kol, se nedan.

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

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

TBT	$K_{ow}$	l/kg	12600
	$K_{oc}$	l/kg	8090
	$H$	dimensionslös	0,23
DBT	$K_{ow}$	l/kg	36
	$K_{oc}$	l/kg	5000
	$H$	dimensionslös	0,013
MBT	$K_{ow}$	l/kg	2,6
	$K_{oc}$	l/kg	250
	$H$	dimensionslös	0,0027

Sorptionen av organiska tennföreningar är komplicerad och beror förutom av halten organiskt kol även av pH eftersom detta påverkar den kemiska formen (specieringen) av den organiska tennföreningen. I vatten sker en hydrolys av de tennorganiska föreningarna och specieringen i vattnet blir därmed pH-beroende. Sorptionen brukar delas in i en del som gäller den hydrofoba sorptionen av den neutrala formen på organiskt material och en del som gäller sorption av föreningen i jonform på mineralytor (Weidenhaupt et al., 1997).

### **Tributyltenn**

Vattenlösligheten för tributyltenn ligger i storleksordning 4-30 mg/l. Under neutrala och alkaliska förhållanden förekommer TBT huvudsakligen som neutrala komplex, såsom tributyltennhydroxid och tributyltennkarbonat (Champ och Seligman, 1996) och fastläggningen styrs av hydrofoba reaktioner. Detta innebär att sorptionen kan beskrivas med en fördelningsfaktor för organiskt kol,  $K_{oc}$ . Vid pH under 6,5 ökar andelen i katjonform ( $TBT^+$ ) med sjunkande pH, vilket innebär att fördelningsfaktorn för organiskt kol inte längre helt tillämpbar, utan andra faktorer som lerinnehåll och mineralsammansättning har betydelse. Vid pH runt 6 uppträder en optimal balans mellan andel katjoner och negativt laddade ytor som ger ett maximum i  $K_d$ -värdet. Högst sorption har rapporterats vid neutrala pH (pH 6 – 8), medan bindningen minskar vid både lägre och högre pH (Pynaert och Spelers, 2005).

Rapporterade värden för log  $K_{ow}$  ligger runt 4. Som parametervärde valdes ett beräknat  $K_{ow}$ -värde på 12 600 l/kg (US EPA, 2011).

En stor del av rapporterade data för sorption av organiska tennföreningar gäller sediment och uppvisar också stora variationer. Rapporterade värden för  $K_{oc}$  för tributyltenn i sediment kan ligga så högt som 30 000-500 000 l/kg och rapporterade  $K_d$ -värden i storleksordningen 100-

25 000 l/kg (Cornelis et al., 2005). Lakförsök på sediment i Sverige indikerar ett  $K_d$ -värde för TBT på 200 - 2000 l/kg för TBT (Elert och Jones, 2013). Även om inte TBT är ett lipofilt ämne har halten organiskt material stor betydelse, med höga  $K_d$ -värden i organiska material och lägre i minerogena.

Som parametervärde för  $K_{oc}$  valdes ett beräknat värde på 8090 l/kg (US EPA, 2011). Vid 2 % organiskt kol i marken ger det ett  $K_d$ -värde på 162 l/kg.

Henrys konstant för TBT varierar beroende den kemiska formen. Värden rapporterade för den dimensionslösa Henrys konstant för kloridformen varierar mellan 0,06 och 3,12. För beräkningarna används ett värde på 0,23 från RIVM (2012a).

## ***Dibutyltenn och monobutyltenn***

Dibutyltenn och monobutyltenn har högre löslighet (för DBT uppmätt till 92 mg/l, för MBT beräknat till 70 000 mg/l) och lägre bindning till organiskt material (lägre  $K_{oc}$  och  $K_{ow}$ ) än TBT. För  $K_{ow}$  valdes parametervärden från experimentella värden angivna i EPISuite (US EPA, 2016).

Experimentella bestämningar av  $K_d$ -värden visar att fastläggningen av DBT och MBT är lägre än för TBT, även om undantag förekommer (RIVM, 2012a; Cornelis et al., 2005). För DBT anger RIVM (2012a) ett  $K_{oc}$  på 42 000 l/kg, men värden för jordar och sediment med låg halt organiskt material indikerar ett  $K_{oc}$  på ca 5000 l/kg. Det lägre värdet valdes som parametervärde.

Betydligt mindre information finns tillgänglig för MBT. Rapporterat experimentellt  $K_{ow}$ -värdet är lågt, 2,6 l/kg (US EPA, 2016). Beräkningar med EPI Suite (US EPA, 2016) ger ett  $K_{oc}$  på mellan 72 och 285 l/kg. Flera studier visar på en kraftig fastläggning av monobutyltenn som i stor utsträckning förekommer i jonform och har en betydande sorption till mineralytor (CICADA, 2006). Därför har det högre värdet ( $K_{oc}=285$  l/kg) valts för beräkning av riktvärdena.

För DBT och MBT har inga experimentella värden påträffats för Henrys konstant och de beräknade värdena varierar kraftigt. För DBT används ett beräknat värde av Henrys konstant för hydridformen på 0,013 (dimensionslöst) (US EPA, 2016). För MBT används ett beräknat värde för kloridformen från EPI Suite på 0,0027 (dimensionslöst) (US EPA, 2016).

## ***Gruppen organiska tennföreningar***

**Parametervärden i riktvärdesmodellen, fördelningsfaktorer mellan vatten och organiskt kol ( $K_{oc}$ ), oktanol och vatten ( $K_{ow}$ ) samt Henrys konstant (H) för gruppen organiska tennföreningar**

Organiska tennföreningar	$K_{ow}$	l/kg	15
	$K_{oc}$	l/kg	1500
	H	dimensionslös	0,03

Viktade parametervärden på fördelningsfaktorer mellan vatten och organiskt kol ( $K_{oc}$ ), oktanol och vatten ( $K_{ow}$ ) samt Henrys konstant (H) har tagits fram för gruppen tennorganiska föreningar. Dessa bygger på medelsammansättningen i prover från båtuppläggningsplatser i Sverige och Norge, se avsnittet ”Generella riktvärden...”. Viktningen har gjorts enligt de metoder som redovisas i Bilaga 1, avsnitt 2.1 i modellbeskrivningen (Naturvårdsverket, 2009).

## Frifasgräns

Parametervärden i riktvärdesmodellen, frifasgräns för organiska tennföreningar

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

För organiska tennföreningar är teoretiska beräkningar av halten när fri fas kan uppkomma inte helt relevant eftersom halterna blir orimligt höga långt innan risk för frifas kan förekomma. Därför används istället de gränser som rekommenderas för farligt avfall enligt Avfall Sverige (2007). Organiska tennföreningar klassas som bekämpningsmedel A eftersom gruppen förekommer på Lista I över farliga ämnen i EU direktivet 76/464/EEC (EU, 1976) samt tas upp som prioriterade ämnen på vattenpolitikens område i direktiv 2013/39/EU (EU, 2013).

## Bioupptagsfaktorer

### Upptag i växter

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

### Upptag i fisk

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

## Toxicitetsparametrar

I djurexperiment har exponering för organiska tennföreningar via oralt intag orsakat immunotoxicitet. Organiska tennföreningar anses också vara hormonstörande och har rapporterats påverka utveckling och reproduktion i djurstudier (EFSA, 2004).

Underlaget för bedömning av hälsoeffekter av organiska tennföreningar varierar beroende på tennförening. Osäkerheten i bedömningen av den kritiska effekten bör dock vara liten eftersom flera organiska tennföreningar har liknande effekter. Den kvantitativa uppskattningen av storleken på TDI kan dock vara osäker då ett grupp-TDI används.

### Övrig exponering

Mat anses vara huvudsaklig källa för exponering för tennorganiska föreningar. Baserat på fisk- och skaldjurskonsumtion i Norge har ett intag via dieten beräknats till 0,018 µg/kg/dag (mediankoncentration), vilket motsvarar ca 7 % av TDI. Vid mycket hög konsumtion kan intaget via dieten uppgå till ca 70 % av TDI (EFSA, 2004).

Riktvärdena för tennorganiska föreningar baserar sig på att 50 procent av det tolerabla dagliga intaget (TDI) kan tas i anspråk av det förorenade området.

## Cancerklassning

Organiska tennföreningar som Tributyltenn, Dibutyltenn, Monobutyltenn, Trifenyltenn och Dioktyltenn har inte klassificerats av International Agency for Research on Cancer (IARC, 2016).

## Hudupptag

### Parametervärdet i riktvärdesmodellen, hudupptagsfaktor för organiska tennföreningar

$f_{du}$	0,1	dimensionslös
----------	-----	---------------

Organiska tennföreningar är hudirriterande och hudexponering anges som betydelsefull vid yrkesmässig användning (ATSDR, 2005). WHO (1990; 1999) anger ett upptag av TBTO på ca 10 % via huden, men hänvisar också till andra datakällor som indikerar ett något lägre värde (1-5 %). För beräkning av riktvärdena används en hudupptagsfaktor på 10 %.

## Akuttoxicitet

Oralt LD50 för råtta anges till 122-194 mg/kg bis-tributyltennoxid och 99 mg/kg tributyltenn oralt för mus (HSDB, 2016a; 2016b). Organiska tennföreningar är inte så akuttoxiska att förgiftning orsakas av enstaka intag av förorenad jord med de halter som vanligtvis förekommer på förorenade områden (WHO, 1990).

## TDI/Oral risk

### Parametervärdet i riktvärdesmodellen, TDI-värdet för organiska tennföreningar

TBT, DBT	$2,5 \cdot 10^{-4}$	mg/kg kroppsvikt och dag
MBT	$7,5 \cdot 10^{-4}$	mg/kg kroppsvikt och dag
Organiska tennföreningar	$2,8 \cdot 10^{-4}$	mg/kg kroppsvikt och dag

Värdet för TDI (0,00025 mg/kg och dag) är baserat på EFSA:s grupp-TDI för TBT, DBT, TPT, DOT (EFSA, 2004). Dessa fyra tennföreningar räknas till de mest toxiska och anses även ha liknande toxisk effekt (immunotoxicitet), vilken kan adderas. Baserat på TBT:s molekylmassa är detta grupp-TDI  $1 \cdot 10^{-4}$  mg/kg kroppsvikt och dag när det uttrycks som tenninnehåll eller  $2,7 \cdot 10^{-4}$  mg/kg och dag när det uttrycks som TBT-klorid.

US EPA anger en referensdos (RfD) på  $3 \cdot 10^{-4}$  mg/kg och dag för Tributyltenn baserat på en 18 månader lång immunotoxicitetstudie på råtta (Vos et al., 1990; US EPA, 1997). Även CICAD (1999) och ATSDR (2005) anger detta hälsobaserade riktvärde.

Ett TDI på 0,003 mg/kg kroppsvikt och dag för dibutyltenn baserat på immunotoxicitet anges av CICAD (2006).

För MBT har ingen information om TDI-värden påträffats från någon av organisationerna US EPA, EFSA, WHO, JMPR, CICAD eller ATSDR.

Mycket lite information finns för monobutyltenn. Enligt CICAD (2006) kan inga säkra långtidsvärden anges för mono- och disubstituerade metyl-, butyl- och oktylföreningar. Inga värden ges för monobutyltenn.

SCHER (2006) konstaterar också att informationen om MBT är knapphändig, men att de data som finns indikerar låg toxicitet. De drar därför slutsatsen att bidraget från MBT, som



bildas av nedbrytning av TBT och DBT, saknar betydelse för ett grupp-TDI för organiska tennföreningar.

Miljöstyrelsen (2006) i Danmark refererar ett TDI-värde för MBT från EU:s vetenskapliga kommitté för toxicitet, ekotoxicitet och miljö (CSTEE, 2003). Man anger ett värde på 0,0005 mg/kg kroppsvikt och dag räknat som tenn, vilket motsvarar 0,00075 mg/kg kroppsvikt och dag räknat som MBT.

För beräkning av riktvärdena för organiska tennföreningar beräknas ett viktat medelvärde baserat på fördelning av TBT, DBT och MBT i analyserade jordprover, se avsnitt ”Generella riktvärden...”. I viktningen används grupp-TDI från EFSA (2004) för TBT och DBT samt det värde som anges av Miljöstyrelsen (2006) för MBT. Med den sammansättning som antas, 60 % TBT, 25% DBT och 15% MBT, blir det sammanvägda TDI-värdet något högre än EFSA:s grupp-TDI,  $2,8 \cdot 10^{-4}$  mg/kg kroppsvikt och dag.

### **RfC/Inhalationsrisk**

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

## **Skydd av grundvatten**

### **Parametervärdet i riktvärdesmodellen, haltkriterium för organiska tennföreningar i grundvatten**

TBT	Ccrit_gw	0,001	mg/l
DBT	Ccrit_gw	0,001	mg/l
MBT	Ccrit_gw	0,003	mg/l
Organiska tennföreningar	Ccrit_gw	0,002	mg/l

WHO publicerade 2003 en dricksvattennorm för TBTO på 2 µg/l baserat på samma TDI-värde som EFSA anger (WHO, 2003). Värdet finns inte med i senare versioner av WHO:s normer på grund av att ämnet mer sällan påträffas i dricksvatten (WHO, 2007). Organiska tennföreningar är bekämpningsmedel som av EU och Livsmedelsverket ges en generell gräns på 0,1 µg/l.

För beräkning av riktvärden har vi valt att använda halva WHO:s dricksvattennorm, dvs. 1 µg/l. Samma värde används också för DBT eftersom detta ämne har samma TDI-värde. MBT som har ett tre gånger högre TDI-värde används ett haltkriterium för grundvatten på 3 µg/l.

För gruppen organiska tennföreningar har ett viktat haltkriterium tagits fram utgående från fördelningen av TBT, DBT och MBT i sammanställda jordprover, se avsnittet ”Generella riktvärden...”. I denna viktning tas även hänsyn till att ämnena har olika mobilitet i marken genom att även inkludera Koc-värdena i viktningen.

# Skydd av markmiljö

## Dataunderlag

En begränsad mängd ekotoxikologiska data för marklevande organismer finns för TBT. Mikroorganismer verkar vara mindre känsliga för TBT och marklevande djur (rygggradslösa) tycks vara minst känsliga.

I en sammanställning av Cornelis et al. (2005) rapporterades data för påverkan av TBT-klorid på tre markprocesser, hoppstjärtar, daggmask samt två växter (raps och havre). Tre typer av jord testades och generellt var toxiciteten högst i sandjordar och lägst i lerjord. Den känsligaste markprocessen verkar vara  $\text{NH}_4$ -oxidation (nitrifikation), med ett EC50 för sandjord på 12,5 mg/kg TS och för lerjord på 207 mg/kg TS. Det lägsta EC50-värdet för växter och marklevande djur var 1,5 mg/kg TS, för sandjord och daggmask. I siltjord och lerjord var EC50-värdena för daggmask 3,9 respektive 3,6 mg/kg TS. Det är oklart vilken effekt dessa EC50-värden avser.

Påverkan av TBT (som TBT-klorid) på överlevnad och reproduktion i hoppstjärtar och småringmaskar rapporterades i Norconsult (2002). NOEC-värdet för hoppstjärtar (*Folsomia candida*) var 1 mg/kg TS och EC10-värdet var 1,2 mg/kg TS. För småringmaskar (*Enchytraeus crypticus*) var NOEC-värdet 0,5 mg/kg och EC10-värdet 0,19 mg/kg TS.

Ett riktvärde för markmiljö har tagits fram i Norge baserat på en genomgång av ekotoxikologiska data för organiska tennföreningar med fokus på jordlevande organismer (Aquateam, 2011). Det PNEC-värde som även används som ekotoxbaserat riktvärde beräknades från ett LOEC-värde för maskar på 0,3 mg/kg TS. Enligt EU:s regler divideras det med 2 för att uppskatta ett NOEC-värde. PNEC-värdet beräknas sedan med en osäkerhetsfaktor på 10, vilket ger ett PNEC för jord på 0,015 mg/kg TS.

RIVM i Nederländerna har nyligen tagit fram förslag på riktvärden för DBT, TBT och TPT i vatten, sediment och markmiljö (RIVM, 2012a). RIVM använder i stort sett samma dataunderlag som Aquateam, men använder en något annan metodik. För TBT ges en maximal tillåtlig koncentration med hänsyn till direkta effekter ( $\text{MPC}_{\text{soil}}$ ) på 0,24 mg/kg TS. MPC motsvarar det PNEC-värde som används i Norge. RIVM har beräknat det geometriska medelvärdet av NOEC- och EC10-värden för olika grupper av arter. Det valda värdet baseras på värdet för den känsligaste gruppen, även i detta fall maskar. Denna nivå motsvarar skydd av 95 % av arterna. RIVM beräknar också ett värde som skyddar mot bioackumulation i näringskedjan (*secondary poisoning*,  $\text{MPC}_{\text{secpois}}$ ). Detta värde beräknas från det lägsta kroniska NOAEL-värdet för möss på 0,45  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kroppsvikt som omvandlats till en halt i föda på 0,004  $\mu\text{g}/\text{kg}$  föda med en total osäkerhetsfaktor på 900. Med en biokoncentrationsfaktor på 3500 l/kg och ett  $K_{\text{oc}}$ -värde på 32 600 l/kg beräknas detta motsvara en halt i jorden på 2,3 ng/kg TS, dvs. 1/100 000 av värdet för direkta effekter. Värdet betecknas av RIVM som ett värsta fall. Som jämförelse använder EU data för råttor (NOAEL 0,34 mg/kg kroppsvikt och dag) för att beräkna MKN för vatten med hänsyn till bioackumulation i näringskedjan (EU, 2005). Med detta värde och de osäkerhetsfaktorer som RIVM använder för att beräkna  $\text{MPC}_{\text{secpois}}$  för vatten skulle detta, med samma antaganden om bioackumulation och  $K_{\text{oc}}$  som ovan, motsvara en halt i jorden på ca 0,02 mg/kg TS.

RIVM har också beräknat värden som innebär en allvarlig risk (SRC). För direkta effekter av TBT används det geometriska medelvärdet av kroniska toxicitetsdata för jordlevande organismer, vilket ger ett  $\text{SRC}_{\text{soil}}$  på 13 mg/kg TS. Det värde som utgår från ackumulation i

näringskedjan,  $SRC_{\text{secpois}}$ , beräknas till 0,052 mg/kg TS, utgående för kroniska effekter på råtta, mus och fåglar. Även i detta fall är värdet för mus kraftigt styrande för det beräknade värdet. Om istället toxicitetsdata för råtta används skulle det ge ett  $SRC_{\text{secpois}}$  på 1,3 mg/kg TS.

För dibutyltenn saknas data för markorganismer och RIVM använder vattendata och en jämviktsfördelning. Detta ger ett MPC-värde för direkta effekter på 0,37 mg/kg TS. Värdet som beräknas med hänsyn till bioackumulation är högre: 3,8 mg/kg TS. Därför används 0,37 mg/kg TS som MPC-värde av RIVM. Värdet för en allvarlig risk (SRC) har beräknats till 123 mg/kg TS för direkta effekter och 28 mg/kg TS med hänsyn till bioackumulation.

För monobutyltenn saknas underlagsinformation vad gäller toxiciteten för marklevande organismer eller för djur högre i näringskedjan.

## Val av värden för markmiljö vid beräkning av riktvärden

Beräkningarna i RIVM (2012a) pekar på att bioackumulation är en viktig effekt för TBT och TPT samt i viss mån även för DBT. Osäkerheten i beräkningen av bioackumulationen är dock stor och mycket försiktiga antaganden har använts. Detta leder i flera fall till mycket låga riktvärden. Det kan också noteras att RIVM inte tagits hänsyn till sekundära effekter för de interventionsvärden som nyligen föreslagits för förorenad mark (RIVM, 2012b).

Vi har valt att inkludera sekundära effekter, men med vissa justeringar. Dessa innebär att de mycket låga värden för effekter på möss inte har tagits med. De använda värdena redovisas i tabellen nedan. För monobutyltenn saknas information och samma värden som för dibutyltenn har använts.

### Värden från RIVM (2012a) samt justerade värden som används för att beräkna riktvärden.

	MPC (RIVM, 2012a) (mg/kg TS)			SRC (RIVM, 2012a) (mg/kg TS)			För beräkning av riktvärden , (mg/kg TS)		
	Direkt	Bioack.	Totalt	Direkt	Bioack.	Totalt	Skydd 95% från RIVM data	KM (skydd 75%)	MKM (skydd 50%)
TBT	0,24	0,02 <sup>a)</sup>	0,02	13	1,3 <sup>b)</sup>	1,3	0,02	0,15	1,3
DBT	0,37	3,8	0,37	123	28	28	0,4	3	30
MBT	-	-	-	-	-	-	0,4	3	30

a) Värde baserat på försök på råtta. Värde baserat på försök på möss är  $2,3 \cdot 10^{-6}$  mg/kg TS.

b) Värde baserat på försök på råtta. Värde baserat på försök på möss är 0,052 mg/kg TS.

## Markmiljö, känslig markanvändning

Val av parametervärdet för  $E_{KM}$  har utgått från det arbete RIVM genomfört. Det är den senaste publicerade rapporten som också har det mest omfattande dataunderlaget. De nederländska MPC-värden motsvarar ett skydd av 95 % av arterna. SRC-värdena motsvarar det 50 % skydd av arter som används för MKM. För markanvändning motsvarande KM använder man i Nederländerna oftast ett geometriskt medelvärde av MPC- och SRC-värdena. Detta ska motsvara ca 80% skydd av arter, det vill säga nära den nivå som används för KM i Sverige (75% skydd). Därför har det geometriska medelvärdet mellan 95% och 50% skydd använts för KM-värdena.

### Parametervärdet i riktvärdesmodellen, miljöriskbaserade riktvärden för organiska tennföreningar vid känslig markanvändning.

TBT	$E_{KM}$	0,15	mg/kg TS
DBT	$E_{KM}$	3	mg/kg TS
MBT	$E_{KM}$	3	mg/kg TS

## Markmiljö, mindre känslig markanvändning

Även parametervärdet för  $E_{MKM}$  utgår ifrån RIVM:s data, och är baserat på SRC-värdet som tar hänsyn till bioackumulering i näringskedjan.

### Parametervärdet i riktvärdesmodellen, miljöriskbaserade riktvärden för organiska tennföreningar vid mindre känslig markanvändning

TBT	$E_{MKM}$	1,3	mg/kg TS
DBT	$E_{MKM}$	30	mg/kg TS
MBT	$E_{MKM}$	30	mg/kg TS

## Hänsyn till bioackumulering

Hänsyn tas till bioackumulering vid val av parametervärdena för skydd av markmiljö för båda känsliga och mindre känsliga markanvändningar (se ovan).

Vid känsliga markanvändningar ges ett visst skydd mot sekundära effekter. Riktvärdet är baserat på en skyddsnivå motsvarande skydd av 75 % av arterna med hänsyn till bioackumulering i näringskedjan, och därför bedöms de flesta fåglar och djur högre upp i näringskedjan skyddas. Det finns dock stora osäkerheter i denna bedömning och känsliga grupper kan påverkas.

Vid mindre känsliga markanvändningar ges skydd mot sekundära effekter på djur som endast till en del hämtar sin föda från det förorenade området. Riktvärdet bedöms dock inte skyddar stationära arter.

## Markmiljövärden för gruppen organiska tennföreningar

### Parametervärdet i riktvärdesmodellen, miljöriskbaserade riktvärden för gruppen organiska tennföreningar vid känslig och mindre känslig markanvändning

$E_{MK}$	0,25	mg/kg TS
$E_{MKM}$	2	mg/kg TS

Parametervärden för de miljöriskbaserade riktvärdena har också tagits fram för gruppen organiska tennföreningar. Dessa baserar sig på en viktning med medelfördelningen av halter i jordprover från båtuppläggningsplatser i Sverige och Norge, se avsnittet ”Generella riktvärden...”.

# Bakgrundshalter i jord

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

## Skydd av ytvatten

### **TBT**

För ytvatten har EU beslutat om en miljökvalitetsnorm för årsmedelvärdet av tributyltenn på 0,2 ng/l (EU, 2013). Miljökvalitetsnormen för den maximala halten är 1,5 ng/l. De halter som påträffas i svenska kustområden ligger i många fall klart över EU:s miljökvalitetsnorm. Enligt Screeningdatabasen (IVL, 2012) är medianhalten av TBT i ytvattenproverna 1 ng/l, vilket också är rapporteringsgränsen för en stor andel av proverna. 90-percentilen av proverna ligger på 2 ng/l.

Kanada har satt ett provisoriskt ytvattenkvalitetsriktvärde för tributyltenn på 8 ng/l i sötvatten (CCME, 1999).

För beräkningarna av riktvärdet för skydd av ytvatten har en halt på 0,5 ng/l använts, motsvarande halva medianhalten i ytvattenproverna. Motivet för att välja detta något högre värde för riktvärdesberäkningarna är att tributyltenn som kommer ut i vattenmiljön i stor utsträckning kommer att bindas i sedimenten. Detta tas inte hänsyn till i riktvärdesmodellen, vilket innebär att de halter som kan uppkomma i ytvatten från ett utsläpp från förorenad mark kommer att överskattas med modellen.

### **DBT**

Environment Canada (2009) anger ett PNEC-värde på 0,13 µg/l för dibutyltenn. Internationella kommissionen för skydd av Rhen tagit fram miljökvalitetsstandard för skydd av ytvattenmiljön på 0,2 µg/l för DBT som klorid (ICBR, 2009), vilket motsvarar 0,15 µg/l av katjonen. Detta baserar sig på kronisk toxicitet för mollusker. Ett högre PNEC-värde har föreslagits av CICAD (2006). Där anges ett värde på 1,5 µg/l baserat på akut toxicitet hos *Daphnia*.

För skydd av människor vid fiskkonsumtion har ICBR satt ett lägre värde, 0,09 µg/l som dibutyltennklorid, vilket motsvarar 0,07 µg/l av DBT i katjonform. För beräkning av riktvärden används ett haltkriterium på 0,07 µg/l. Detta motsvarar halva CCME:s PNEC-värde och ICBR:s miljökvalitetsstandard samt ger också skydd av människor vid fiskkonsumtion. Enligt Screeningdatabasen (IVL, 2012) ligger 90-percentilen av halten DBT i analyserade svenska ytvattenprover 0,0044 µg/l.

### **MBT**

För monobutyltenn saknas i stor utsträckning riktvärden, men MBT bedöms vara väsentligt mindre toxiskt i vattenmiljön än TBT och DBT (California HERD, 2003). Enligt Screeningdatabasen (IVL, 2012) ligger 90-percentilen av vattenproverna på 0,033 µg/l. CICAD (2006) anger ett PNEC-värde på 25 µg/l baserat på akut toxicitet för *Daphnia* (EC50-värde med en osäkerhetsfaktor på 1000). Environment Canada (2009) anger ett PNEC-värde på 1,6 µg/l för MBT. Halva detta värde (0,8 µg/l) används i beräkningarna av riktvärden.

## **Organiska tennföreningar**

Ett parametervärde för haltkriterium i ytvatten har också tagits fram för gruppen organiska tennföreningar. Detta värde baserar sig på en viktning av motsvarande värden för TBT, DBT och MBT med medelfördelningen av halter i jordprover från båtuppläggningsplatser i Sverige och Norge, se avsnittet ”Generella riktvärden...”. I denna viktning tas även hänsyn till att ämnena har olika mobilitet i marken genom att även inkludera Koc-värdena i viktningen.

### **Parametervärdet i riktvärdesmodellen, haltkriterium för organiska tennföreningar i ytvatten**

TBT	Ccrit_sw	0,0005	µg/l
DBT	Ccrit_sw	0,07	µg/l
MBT	Ccrit_sw	0,8	µg/l
Organiska tennföreningar	Ccrit_sw	0,004	µg/l

# Referenser

- Aquateam (2011). Forslag til normverdier og helsebaserte tilstandsklasser for organiske tinnforbindelser i forurenset grunn, Mona Weideborg, Eilen Arctander Vik, Rapport nr: 10-032.
- ATSDR (2005). Toxicological profile for tin and tin compounds. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Avfall Sverige (2007). *Uppdaterade bedömningsgrunder för förorenade massor*. Rapport 2007:01, Avfall Sverige.
- California HERD (2003). *Calculation of an action level/preliminary cleanup goal for dibutyltin (DBT) in surface, ground and sediment interstitial water for protection of saltwater aquatic life*. California Department of Toxic Substances Control. HERD ERA NOTE:3.
- CCME (1999). Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Organotins. Canadian Council of Ministers of the Environment.
- CSTEE (2003). Opinion on the non-food aspects of “Assessment of the risks to health and the environment posed by the use of organostannic compounds (excluding use as a biocide in antifouling paints) and a description of the economic profile of the industry.” Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE).
- Champ M A, Seligman P F (1996). An introduction to organotin compounds and their use in antifouling coatings. In M.A. Champ and P.F. Seligman (eds), *Organotin – Environmental fate and effects*, Chapman & Hall, London, pp. 1-25.
- CICAD (1999). Tributyltin oxide, CICAD 14, World Health Organization, Geneva.  
<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad14.pdf?ua=1>
- CICAD (2006). Mono- and disubstituted methyltin, butyltin, and octyltin compounds. CICAD 73, World Health Organization, Geneva.  
<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad73.pdf?ua=1>
- Cornelis C, Bierkens J, Goyvaerts MP, Joris I, Nielsen P och Schoeters G (2002). Framework for quality assessment of organotin in sediments in view of re-use on land. Contract 041192. Study by order of DEC nv in the framework of the TBT Clean project. 2005/IMS/R. Vito, Belgien.
- 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. *The EFSA Journal* (2004), vol 102, 1-119
- Environment Canada (2009). Follow-up to the 1993 Ecological risk assessment of organotin substances on Canada’s Domestic Substance List. <https://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=En&n=B3B78BAF-1>
- EU (1976) Council Directive 76/464/EEC on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community

- EU (2005). Environmental Quality Standards (EQS). Substance Data Sheet. Priority Substance No. 30. Tributyltin compounds (TBT-ion). CAS-No. 688-73-3 (36643-28-4). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive.
- EU (2013). Europaparlamentets och rådets direktiv 2013/39/EU om ändring av direktiven 2000/60/EG och 2008/105/EG vad gäller prioriterade ämnen på vattenpolitikens område.
- HaV (2012). TBT, koppar, zink och Irgarol i dagvatten, slam och mark i småbåtshavnar. Rapport 2012:16, Havs- och vattenmyndigheten.
- HSDB (2016a). Hazardous substances database. Tin compounds: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~lqwkWR:4>
- HSDB (2016b). Hazardous substances database: bis(tributyltin)oxide: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~lqwkWR:3>
- IARC (2016). Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–115, International Agency for Research on Cancer, [http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest\\_classif.php](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php)
- ICBR (2009). Afleiding van milieukwaliteitsnormen voor Rijnrelevante stoffen. Internationale Kommission zum Schutz des Rheins. Rapport 164.
- IVL (2012). Miljöövervakningsdata. Screening av miljögifter. IVL Svenska Miljöinstitutet AB. Hämtat september 2012.
- Miljöstyrelsen (2006). Survey, migration and health evaluation of chemical substances in toys and childcare products produced from foam plastics. Survey of Chemical Substances in Consumer Products, No 70 2006. Miljöministeriet, Danmark.
- Naturvårdsverket (2009). *Riktvärden för förorenad mark. Modellbeskrivning och vägledning*, Naturvårdsverket Rapport 5976.
- NGI (2011). Projekt småbåtshavner - utredning av miljöfarliga utslipp som följe av drift. Kartläggning av förorensning i utvalgte småbåtshavner i Norge, TA-2751/2010. Rev 22 februari 2011.
- Norconsult (2002). Pilotprojekt – Horten havn TBT-förorensade sediment. Norconsult/Jordforsk. Statens förorensningstilsyn (SFT) och Horten havnevesen.
- Pynaert K och Speleers L (2005). Development of an integrated approach for the removal of tributyltin (TBT) from waterways and harbors: Prevention, treatment and reuse of TBT contaminated sediments. Task 3545 Release of TBT. Life02 ENV/B/000341.
- RIVM (2012a). Environmental risk limits for organotin compounds. RIVM report 607711009. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Nederländerna.
- RIVM (2012b). Proposal for Intervention Values soil and groundwater for the 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> series of compounds. RIVM report 607711006. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, Nederländerna.
- SCHER (2006). Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of the four organotin compounds TBT, DBT, DOT and TPT, Opinion adapted by the SCHER during the 14<sup>th</sup> plenary of 30 November 2006. Scientific Committee on Health



- and Environmental Risks (SCHER).  
[http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_scher/docs/scher\\_o\\_047.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scher/docs/scher_o_047.pdf)
- US EPA (1997). IRIS database. Integrated Risk Information System.  
[http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris\\_documents/documents/subst/0349\\_summary.pdf#nameddest=rfd](http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0349_summary.pdf#nameddest=rfd)
- US EPA (2012). EPI Suite – Estimation Program Interface ver 4.11.
- Vos J G, De Klerk A, Krajnc EI, 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.* 1990 Aug;105(1).144-55.
- Weidenhaupt A, Arnold C, Müller SR och Schwarzenbach RP (1997). *Sorption of organotin biocides to mineral surfaces*. *Environ. Sci. Technol.* 1997. 37, 2603-2609.
- WHO (1990). IPCS, Environmental Health Criteria 166, Tributyl Compounds  
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc116.htm#SubSectionNumber:1.12.1>
- WHO (1999). Tributyltin oxide. Concise International Chemical Assessment 14. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety, Geneva.  
<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad14.htm>
- WHO (2003). *Guidelines for drinking water quality*, third edition. World Health Organisation. Geneva.
- WHO (2006). Mono- and disubstituted methyltin, butyltin and octyltin compounds. CICAD 73, World Health Organization Geneva.
- WHO (2007). *Chemical safety of drinking water*. Assessing priorities for risk management. World Health Organisation, Geneva.

