

Miljøprojekt

Nr. 384 1998

Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark

Miljøprojekt nr. 384
1998

**Kortlægning og vurdering
af antibegroningsmidler
til lystbåde i Danmark**

Torben Madsen, Kim Gustavson, Lise Samsøe-Petersen
og Flemming Simonsen
Center for Integreret Miljø og Toksikologi

Jens Jacobsen, Signe Foverskov og Martin Mørk Larsen
Danmarks Miljøundersøgelser.
Afdeling for Havmiljø og Mikrobiologi

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEK
STRANDGADE 56
1401 KØBENHAVN K.

Rapporten er udarbejdet med tilskud fra Rådet vedr.
genanvendelse og mindre forurenende teknologi.

Det skal bemærkes, at de fremsatte synspunkter ikke
nødvendigvis dækkes af Rådet eller Miljøstyrelsen.

Udgiver: Miljø- og Energiministeriet. Miljøstyrelsen
Strandgade 29, 1401 København K
<http://www.mst.dk>

Serietitel, nr.: Miljøprojekt, 384

Udgivelsesår: 1998

Titel:

Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark

Undertitel:

Forfatter(e):

Madsen, Torben; Gustavson, Kim; Samsøe-Petersen, Lise; Simonsen, Flemming; Jakobsen, Jens; Foverskov, Signe; Larsen, Martin Mørk

Udførende institution(er):

Miljøstyrelsen. Rådet vedr. genanvendelse og mindre forurenende teknologi (spons); Center for Integreret Miljø og Toksikologi; Danmarks Miljøundersøgelser. Afdeling for Havmiljø og Mikrobiologi

Resumé:

Rapporten indeholder en kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Forbrug og udledninger er beskrevet, og der er gennemført en miljø- og sundhedsmæssig vurdering af aktivstofferne i bundmalingen. Der er også en status for alternative metoder til hindring og rensning af begroning på lystbåde.

Emneord:

fritidsbåde; overfladebehandling; algicider; kortlægning; forbrug; udledningsmængder; renere teknologier; substitution; akvatisk toksikologi; toksikologi; kvalitetskriterier; kobberforbindelser; CAS 7440-50-8; CAS 1317-39-1; CAS 1111-67-7; tributyltinforbindelser; CAS 85409-17-2; CAS 56-35-4; CAS 1983-10-4; CAS 1461-22-9; CAS 25354-18-7; diuron CAS 330-54-1; irgarol CAS 28159-98-0; dikloroetylisotiazolon CAS 64359-81-5; zinkpyrithion CAS 13463-41-7

Andre oplysninger:

Md./år for redaktionens afslutning: januar 1998

Sideantal: 108

Format: A4

Oplag: 400

ISBN: 87-7810-941-8

ISSN: 0105-3094

Tryk: Miljøstyrelsen

Pris (inkl. moms): 115 kr.

Kan købes i:

Miljøbutikken, tlf. 33379292, telefax 33927690, e-post milbut@si.dk
Må citeres med kildeangivelse

Trykt på 100% genbrugspapir **Cyclus**

Miljøprojekt (Environmental Project)

- Nr. 341: Miljøeffekter og ressourceforbrug for 3 grafiske produkter i et livscyklusperspektiv
- Nr. 342: Ozonlagsnedbrydende stoffer og visse drivhusgasser - 1995
- Nr. 343: Affaldsstruktur i 6 EU-lande
- Nr. 344: Massestrømsanalyse for kviksølv
- Nr. 345: Miljømæssig screening af emballager til mælk
- Nr. 346: Modelling of Herbicide Use in Genetically Modified Herbicide Resistant Crops - 1
- Nr. 347: Miljøvurdering i byfornyelsen
- Nr. 348: Metoder til reduceret kemikalieanvendelse i skov
- Nr. 349: Survey of the Content of Heavy Metal in Packagings on the Danish Market
- Nr. 350: Industry Analysis, Concrete - Cleaner Technology in Concrete Production
- Nr. 351: Hygiejniske aspekter ved behandling og genanvendelse af organisk affald
- Nr. 352: Sundhedsmæssig vurdering af luftforurening fra vejtrafik
- Nr. 353: Mekanisk renholdelse af kulturer plantet på agerjord
- Nr. 354: Medarbejderdeltagelse ved indførelse af renere teknologi - hovedrapport
- Nr. 355: Miljøfremmede stoffer i overfladeafstrømning fra befæstede arealer
- Nr. 356: AMAP Greenland 1994-1996
- Nr. 357: Miljøfremmede stoffer i husholdningsspildevand
- Nr. 358: Fyring med biomassebaserede restprodukter
- Nr. 359: Jorddækning som alternativ til kemisk ukrudtskontrol
- Nr. 360: Nøgletal for afløbssystemer
- Nr. 361: Forekomst af antibiotikaresistente bakterier i akvatiske miljøer
- Nr. 362: Regulering af uønsket vegetation i pyntegrønskultur ved afgræsning med får
- Nr. 363: Herbicide Resistant Crops and Impact of their Use
- Nr. 364: Establishment and Survival of Bacteria in Soil
- Nr. 365: Insekticidreduktion ved bekæmpelse af nåletræsnudebillen
- Nr. 366: Use of Waste Products in Agriculture
- Nr. 367: Emissioner fra skibe i danske farvande 1995-1996
- Nr. 368: Evaluering af informationssystemet om renere teknologi
- Nr. 369: Environmental Assessment of Textiles
- Nr. 370: Miljøregnskabet
- Nr. 371: Miljøteknisk revision i den offentlige laboratoriesektor
- Nr. 372: Genanvendelse af dagrenovation
- Nr. 373: Samfundsøkonomiske omkostninger ved reduktion af drivhusgasudslip
- Nr. 374: Genbrug af procesvand fra reaktivfarvning af bomuld
- Nr. 375: Miljørelateret leverandørstyring i tekstilindustrien
- Nr. 376: Miljøvurdering og udvikling af et reolsystem
- Nr. 377: Bly
- Nr. 378: Alternative transportløsninger i landdistrikterne : Bilagsrapport. - 2. udg.
- Nr. 379: Borgernes adfærd og holdninger på affaldsområdet
- Nr. 380: Status for lukkede boringer ved almene vandværker
- Nr. 381: Miljøoptimering af rammevask ved serigrafier
- Nr. 382: Industriprodukters miljø- og sundhedseffekter
- Nr. 383: Miljøpåvirkning ved farvning og trykning af tekstiler
- Nr. 384: Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark

Indholdsfortegnelse

Forord 7

Summary 9

1 Sammenfatning 13

1.1 Forekomst af biocider i havmiljøet 13

1.1.1 Havmiljø 13

1.1.2 Vinterpladser 14

1.2 Lovgivning og regulering 14

1.3 Vurdering af miljøfarlighed 15

1.3.1 Tributyltinforbindelser 15

1.3.2 Diuron 16

1.3.3 Kobberforbindelser 16

1.3.4 Zinkpyrithion 17

1.3.5 Irgarol 17

1.3.6 Sea-Nine 17

1.4 Vurdering af sundhedsfarlighed 18

1.4.1 Tributyltinforbindelser 18

1.4.2 Diuron 18

1.4.3 Kobberforbindelser 18

1.4.4 Irgarol 19

1.4.5 Sea-Nine 19

1.5 Alternativer til kemiske antibegroningsmidler 21

1.5.1 Mekanisk rensning af lystbåde i Danmark 21

1.5.2 Udvikling af rensningsstationer i Sverige 22

1.5.3 Alternative skibsmalinger 23

1.5.4 anbefalinger 23

2 Kortlægning af forbrug og emissioner 25

2.1 Tributyltinforbindelser 25

2.1.1 Kemiske data og definitioner 25

2.1.2 Forbrug i Danmark 25

2.1.3 Emissioner til miljøet - kilder- mængder 26

2.1.4 Udviklingstendenser 27

2.2 Diuron 27

2.2.1 Kemiske data og definitioner 27

2.2.2 Forbrug i Danmark 27

2.2.3 Emissioner til miljøet 28

2.2.4 Udviklingstendenser 28

2.3 Kobber 28

2.3.1 Kemiske data og definitioner 28

2.3.2 Kobber i Danmark 28

2.3.3 Forbrug i Danmark 29

2.3.4	<i>Emissioner til miljøet</i>	30
2.3.5	<i>Udviklingstendenser</i>	31
2.4	Irgarol 1051	31
2.4.1	<i>Kemiske data og definitioner</i>	31
2.4.2	<i>Forbrug i Danmark</i>	32
2.4.3	<i>Emissioner til miljøet</i>	32
2.4.4	<i>Udviklingstendenser</i>	32
2.5	Sea-Nine	32
2.5.1	<i>Kemiske data og definitioner</i>	32
2.5.2	<i>Forbrug i Danmark</i>	33
2.5.3	<i>Emissioner til miljøet</i>	33
2.5.4	<i>Udviklingstendenser</i>	33
2.6	Emissioner/Forbrugsdataindsamling	33
3	Lovgivning og regulering	37
3.1	Danmark og EU	37
3.2	Sverige	38
3.3	Andre lande	39
4	Vurdering af miljøfarlighed	41
4.1	Tributyltinforbindelser	41
4.1.1	<i>Fysisk-kemiske egenskaber</i>	41
4.1.2	<i>Koncentrationer i vandmiljø</i>	42
4.1.3	<i>Omdannelse og nedbrydning</i>	46
4.1.4	<i>Bioakkumulering</i>	47
4.1.5	<i>Effekter på vandlevende organismer</i>	48
4.1.6	<i>Forslag til vandkvalitetskriterium for TBT</i>	51
4.1.7	<i>Forslag til kvalitetskriterium for sedimenter</i>	51
4.1.8	<i>Sammenfatning</i>	52
4.2	Diuron	53
4.2.1	<i>Fysisk-kemiske egenskaber</i>	53
4.2.2	<i>Koncentrationer i vandmiljø</i>	53
4.2.3	<i>Omdannelse og nedbrydning</i>	54
4.2.4	<i>Bioakkumulering</i>	55
4.2.5	<i>Effekter på vandlevende organismer</i>	55
4.2.6	<i>Forslag til vandkvalitetskriterium for Diuron</i>	57
4.2.7	<i>Forslag til kvalitetskriterium for sedimenter</i>	58
4.2.8	<i>Sammenfatning</i>	58
4.3	Kobberforbindelser	58
4.3.1	<i>Fysisk-kemiske egenskaber</i>	58
4.3.2	<i>Koncentrationer i vandmiljø</i>	58
4.3.3	<i>Omdannelse og nedbrydning</i>	59
4.3.4	<i>Bioakkumulering</i>	59
4.3.5	<i>Effekter på vandlevende organismer</i>	60
4.3.6	<i>Vandkvalitetskriterier for kobber</i>	63
4.3.7	<i>Kvalitetskriterier for sedimenter</i>	63

4.3.8	<i>Forslag til økotoksikologisk jordkvalitetskriterium for kobber</i>	64
4.3.9	<i>Sammenfatning</i>	64
4.4	<i>Zinkpyrithion</i>	64
4.4.1	<i>Fysisk-kemiske egenskaber</i>	64
4.4.2	<i>Koncentrationer i vandmiljø</i>	65
4.4.3	<i>Omdannelse og nedbrydning</i>	65
4.4.4	<i>Bioakkumulering</i>	66
4.4.5	<i>Toksicitet over for akvatiske organismer</i>	67
4.4.6	<i>Forslag til vandkvalitetskriterium for zinkpyrithion</i>	68
4.4.7	<i>Forslag til kvalitetskriterium for sedimenter</i>	69
4.4.8	<i>Økotoksikologisk jordkvalitetskriterium for zink</i>	69
4.4.9	<i>Sammenfatning</i>	69
4.5	<i>Irgarol</i>	70
4.5.1	<i>Fysisk-kemiske egenskaber</i>	70
4.5.2	<i>Koncentrationer i vandmiljø</i>	71
4.5.3	<i>Omdannelse og nedbrydning</i>	71
4.5.4	<i>Bioakkumulering</i>	72
4.5.5	<i>Effekter på vandlevende organismer</i>	72
4.5.6	<i>Forslag til vandkvalitetskriterium for Irgarol</i>	73
4.5.7	<i>Forslag til kvalitetskriterium for sedimenter</i>	73
4.5.8	<i>Sammenfatning</i>	73
4.6	<i>Sea-Nine</i>	74
4.6.1	<i>Koncentrationer i vandmiljø</i>	74
4.6.2	<i>Omdannelse og nedbrydning</i>	75
4.6.3	<i>Bioakkumulering</i>	75
4.6.4	<i>Effekter på vandlevende organismer</i>	76
4.6.5	<i>Forslag til vandkvalitetskriterium for Sea-Nine</i>	77
4.6.6	<i>Forslag til sedimentkvalitetskriterium for Sea-Nine</i>	77
4.6.7	<i>Sammenfatning</i>	78
5	Vurdering af sundhedsfarlighed	79
5.1	<i>Bis-n-tributyltinoxid (TBTO)</i>	79
5.1.1	<i>Sammenfatning</i>	82
5.2	<i>Diuron</i>	82
5.2.1	<i>Sammenfatning</i>	84
5.3	<i>Kobberforbindelser</i>	85
5.3.1	<i>Sammenfatning</i>	89
5.4	<i>Irgarol</i>	89
5.4.1	<i>Sammenfatning</i>	91
5.5	<i>Sea-Nine</i>	92
5.5.1	<i>Sammenfatning</i>	93
6	Alternative teknologier	95
6.1	<i>Mekaniske metoder</i>	95
6.1.1	<i>Mekanisk rensning af lystbåde i Danmark</i>	95
6.1.2	<i>Udvikling af rensningsstationer i Sverige</i>	96

6.2	Alternative skibsmalinger	97
6.3	Anbefalinger	97
7	Referencer	99

Forord

Den nærværende rapport er resultatet af et projekt med titlen "Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark", der er udført i perioden november 1997 til januar 1998 for midler fra Rådet for genanvendelse og mindre forurenende teknologi. Projektets mål har været:

1. at kortlægge forbrug og emissioner af antibegroningsmidler i Danmark,
2. at beskrive den nuværende lovgivning og regulering,
3. at gennemføre en miljø- og sundhedsmæssig farlighedsvurdering af aktivstoffer i antibegroningsmidler, samt
4. at vurdere status og muligheder for alternative metoder til hindring og rensning af begroning på lystbåde.

I forbindelse med dette projekt er foretaget en miljø- og sundhedsmæssig farlighedsvurdering af aktivstofferne tri-n-butyltin (TBT), kobber, Diuron, Irgarol, Sea-Nine og zinkpyrithion (kun miljøvurdering). Det har ikke været muligt at vurdere den faktiske eksponering med stofferne, som mennesker og levende organismer i vandmiljøet udsættes for. Derfor er der alene tale om en farlighedsvurdering på baggrund af stoffernes iboende egenskaber og ikke en egentlig risikovurdering.

Projektet er udført af CETOX (Center for Integreret Miljø og Toksikologi), der er et samarbejde mellem VKI og Dansk Toksikologi Center, og Danmarks Miljøundersøgelser (DMU). Projektleder har været Torben Madsen, CETOX. CETOX har stået for udarbejdelsen af kapitel 1 - Sammenfatning, kapitel 3 - Lovgivning og regulering, hovedparten af kapitel 4 - Vurdering af miljøfarlighed, kapitel 5 - Vurdering af sundhedsfarlighed samt kapitel 6 - Alternative teknologier. DMU har stået for udarbejdelsen af kapitel 2 - Kortlægning af forbrug og emissioner samt afsnit 4.1 - Tributyltinforbindelser.

Projektet har været fulgt af en følgegruppe, der har afholdt fire møder i løbet af projektperioden. Denne følgegruppe havde følgende medlemmer:

Frank Jensen. Miljøstyrelsen (formand)
Peter Györkö. Miljøstyrelsen
Lone Schou. Miljøstyrelsen
Christian A. Jensen. Århus Amt
Gorm Rønved Larsen. Fyns Amt, Lillebæltssamarbejdet
Ole Jacobsen. Kommunernes Landsforening
Steen Wintlev-Jensen. Dansk Sejlunion
Carl Gerstrøm. Dansk Sejlunion
Eva Bie Kjær. Foreningen af Danmarks Lak- og Farveindustri
Kim Gustavson. CETOX
Torben Madsen. CETOX

Følgegruppens medlemmer, og en række andre, der har bidraget med oplysninger, takkes for et konstruktivt samarbejde under udførelsen af projektet.

Hørsholm, den 30. januar 1998
Torben Madsen, CETOX

Summary

The monitoring data for tributyltin (TBT) in Danish harbours for pleasure craft are relatively old, and no analyses have been made after the ban of the use of TBT for pleasure craft was effected in 1991. Analyses of samples collected before the regulation show TBT concentrations in the water from below 0.1 to 0.9 µg TBT/l. Higher concentrations of TBT have been found in marine sediments as concentrations between 30 and 4950 µg TBT/kg dry weight have been measured in Danish marine areas.

Analyses of Diuron in Århus County have shown concentrations of up to 1.07 µg/l in the peak season. Diuron was measured at 0.028 µg/l at a distance of 500 metres outside a harbour in which the concentration of Diuron in the harbour itself was up to 0.83 µg/l. Irgarol was monitored in the same series of analyses, and the combined impact of the two herbicides in the harbours ranged between 0.092 and 1.37 µg/l. The sum of the concentrations of the herbicides was 0.041 µg/l at a distance of 500 meters outside a harbour.

Danish analyses of total copper have shown concentrations at approx. 1 µg/l in freshwater and seawater while 0.1 to 87 mg/kg dry weight have been seen in sediment from the North Sea at the Danish/German west coast.

Irgarol has been analysed in samples from Danish harbours which were collected in 1996. Considerable amounts of Irgarol have been detected in the water in which Irgarol was present in concentrations of up to 2.3 µg/l. Recent measurements of Irgarol in Danish marine sediments have shown typical concentrations between 10 and 25 µg/kg dry weight in harbours for pleasure craft.

There are no available data on concentrations of Sea-Nine and zinkpyrithione in the environment.

Relevant information for an environmental and health hazard assessment of the antifoulants is presented in Tables A and B.

Table A
Health classification and environmental properties

Chemical	Classification ³	Degradation ¹	Bioaccumulation
TBT	Xn; R21 T; R25-48/23/25 Xi; R36/38	Primary degradation Ultimate degradation, t _{1/2} : months - years ²	High
Diuron	Xn; R48/22	Primary degradation Ultimate degradation negligible	Moderate
Copper	Xn; R22	Persistent	Moderate to high
Zinkpyrithione	T; R22/23/41/38 Xn; R20/22/36/38	Primary degradation Ultimate degradation, t _{1/2} : months - years	Unknown
Irgarol	Xi; R43	Primary degradation Ultimate degradation negligible	Moderate
Sea-Nine	Xi	Primary degradation Ultimate degradation, t _{1/2} : 3-6 months	Unknown

- 1: Primary degradation means that the chemical is transformed into more or less stable degradation products. Ultimate degradation (mineralisation) means that the chemical is degraded to harmless compounds as e.g. carbon dioxide, water and biomass.
- 2: t_{1/2} is the estimated half-life for aerobic degradation.
- 3: Irgarol and Sea-Nine have been classified in the present study.

Table B
Measured concentrations of antifoulants in the environment and proposals for quality criteria

Chemical	Environmental concn. ¹		Quality criteria	
	Water µg/l	Sediment µg/kg dry weight	Water µg/l	Sediment µg/kg dry weight
TBT	<0.01-0.07	<1-418	0.00001	0.002-0.3 ²
Diuron	0.028	<20	0.01	0.75 ²
Copper	0.4-4	0.1-87	2-112 ³	19000- 142000 ³
Zinkpyrithione	No data	No data	0.01	0.15-2 ²
Irgarol	0.017-0.04	0.002-6.5	0.001	0.002-0.1 ²
Sea-Nine	No data	No data	0.01	3 ²

- 1: Samples were collected outside harbours and in marine coastal areas.
- 2: Criterion based on 20% dry weight content in sediments (EU 1997).
- 3: Criteria from other countries than Denmark.

The antifoulants assessed here are all potentially harmful to humans as indicated by the risk phrases in Table A. The antifoulants are also highly toxic to organisms living in aquatic environments. TBT, Diuron and Irgarol are poorly degradable (Table A) and the concentrations of these

chemicals, which have been observed in water and sediment samples, are of considerable environmental concern. The potential environmental risk related to the other antifoulants is less clear on the basis of the available data. The toxic cobbler may be more or less inactivated in the environment when the copper is released from the antifouling paint. The biodegradation of Sea-Nine and zinkpyrithione, including the effect of degradation on aquatic toxicity, has not been sufficiently evaluated in this study.

Mechanical cleaning technologies are the most obvious alternatives to biocide based antifouling paints as attempts to develop biocide-free antifouling paints have not yet been successful. Today, the development of mechanical cleaning technologies has only just started and the practical implementation of such methods in Denmark is very limited. However, the methods that are being developed now (especially in Sweden) will probably reach an applicability within a few years that will be sufficient to meet the need for a biocide-free antifouling technology.

1 Sammenfatning

1.1 Forekomst af biocider i havmiljøet

1.1.1 Havmiljø

Udledningen til havmiljøet af biocider fra antibegroningsmidler kan estimeres på baggrund af oplysninger om de mængder, der anvendes årligt. For lystbåde er kun kobber, Diuron og Irgarol medtaget, fordi tinholdige produkter (med tributyltin) ikke er tilladt til både, der er mindre end 25 meter, og Sea-Nine ikke anvendes i maling, der anvendes til lystbåde.

Den estimerede årlige udledning til havmiljøet af kobber, Diuron og Irgarol fra lystbåde samt udledning fra alle kilder kan for 1997 opgøres til:

Kobber: 16500-33000 kg
(estimeret total udledning ca. 100.000 kg)

Diuron: 850-1700 kg
(estimeret total udledning ca. 2000 kg)

Irgarol: 11-22 kg
(estimeret total udledning ca. 25 kg)

De ovennævnte værdier er estimater, der som altid må betragtes med forbehold. Værdierne antyder dog, at tilførslen af kobber, Diuron og Irgarol fra lystbåde udgør en væsentlig del af den totale udledning til havmiljøet.

Der findes ingen målinger af tributyltin (TBT) danske lystbådehavne, som er foretaget efter, at forbudet mod at bruge stoffet til lystbåde trådte i kraft i 1991. Målinger foretaget før forbudet har påvist koncentrationer i vandet fra under 0,1 til 0,9 µg TBT/l. Indholdet af TBT i marine sedimenter er højere, idet der er målt koncentrationer fra under 30 til ca. 4950 µg TBT/kg tørstof i danske havområder.

Målinger af Diuron i Århus Amt har påvist koncentrationer på op til 1,07 µg/l i højsæsonen. 500 meter uden for en enkelt havn (hvor koncentrationen var op til 0,83 µg/l) blev der målt 0,028 µg/l.

I den samme undersøgelse blev koncentrationen af Irgarol målt, og den samlede belastning af de to ukrudtsmidler i lystbådehavnene blev opgjort til: 0,092-1,37 µg/l. 500 meter uden for en enkelt havn var der 0,041 µg/l af de to ukrudtsmidler tilsammen.

Koncentrationer af Irgarol er målt i danske havne, og der er påvist et betydeligt indhold af dette stof i vandet, hvor Irgarol blev målt i koncentrationer på op til 2,3 µg/l i 1996. Nye målinger af Irgarol i danske marine sedimenter har påvist koncentrationer på typisk 10-25 µg/kg tørstof i lystbådehavne.

Danske målinger af total kobber har påvist koncentrationer på ca. 1 µg/l i fersk- og havvand, og på 0,1 til 87 mg/kg tørstof i sediment fra Nordsøen ud for den dansk/tyske vestkyst.

På nuværende tidspunkt foreligger ingen tilgængelige oplysninger om koncentrationer af Sea-Nine og zinkpyrithion i miljøet.

1.1.2 Vinterpladser

Målinger på vinterpladser i Københavnsområdet har vist koncentrationer af TBT på i gennemsnit 3,2 mg TBT per kg vådvægt jord.

Prøver udtaget i november måned på vinterpladser i Århus Amt viste koncentrationer af Diuron på op til 1,8 mg Diuron per kg jord tørstof.

I jordprøver fra vinterpladser, hvor maling fjernes fra lystbåde, er der målt mellem 4,6 og 10 mg Irgarol pr. kg jord tørstof (Århus Amt 1997a).

På vinterpladserne blev der desuden fundet en række andre stoffer.

Anvendelsen af biocidholdige bundmalinger medfører således en forurening af jorden på vinterpladserne. Denne forurening vil kunne begrænses, hvis der tages initiativer til opsamling og bortskaffelse af malingaffald efter klargøring af lystbåde. De udgifter, der vil være forbundet med en potentiel deponering af forurenet jord på vinterpladserne, bør indgå i overvejelserne, når omkostningerne til indførelse af en biocidfri, mekanisk rensning af lystbåde vurderes.

1.2 Lovgivning og regulering

Anvendelsen af organiske tinforbindelser (som TBT) er reguleret ved den ottende ændring af Direktiv 76/769/EØF, der i Danmark siden 1991 har medført et forbud mod brug af tin-baserede produkter til både under 25 m's længde. TBT og tilsvarende aktivstoffer er fortsat tilladt i malinger til større skibe, når malingen distribueres og forhandles i beholdere på mindst 20 liter og i øvrigt påføres professionelt. Direktivet er gennemført ved Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 1004 af 14. december 1995 om begrænsning af salg og anvendelse af visse farlige kemiske stoffer og produkter til specielt angivne formål (Miljø- og Energiministeriet 1995).

Danmark har gennemført bestemmelserne i Direktiv 76/464/EØF ved Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet (Miljø- og Energiministeriet 1996). I denne bekendtgørelse fastsættes såkaldte kvalitetskrav for vandmiljøet (vandkvalitetskriterier) for tributyltinoxid (TBT) og kobber.

Kemiske stoffer klassificeres med fareklasser og tilhørende R-sætninger ved Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 829 af 6. november 1997 af listen over farlige stoffer (Miljø- og Energiministeriet 1997), der gennemfører Kommissionens direktiv nr. 93/72/EØF, 93/101/EØF og

94/69/EØF. Blandt de aktive stoffer i antibegroningsmidler er Diuron, kobberforbindelser og tributyltinforbindelser optaget på listen over farlige stoffer (Miljø- og Energiministeriet 1997).

I EU er et direktiv vedrørende markedsføring af biocidholdige produkter under udarbejdelse. På nuværende tidspunkt foreligger der en "Fælles holdning", der har form af et udkast til direktivet. Antibegroningsmidler er en gruppe af biocider, som vil blive omfattet af det kommende direktiv. Direktivet forventes at blive vedtaget inden for den nærmeste fremtid.

De fleste lande i Europa følger bestemmelserne i den ottende ændring af Direktiv 76/769/EØF, der forbyder anvendelsen af TBT til både, der er mindre end 25 meter. En betydeligt mere omfattende regulering af anvendelsen af antibegroningsmidler findes i Sverige, og denne regulering er beskrevet nedenfor.

I Sverige vurderes antibegroningsmidler på linje med pesticider, hvilket indebærer, at de ikke må importeres eller forhandles uden godkendelse fra Kemikalieinspektionen. Den svenske godkendelsespraksis for anvendelse af biocidholdige antibegroningsmidler til lystbåde omfatter bl.a.:

- Godkendelse gives ikke til anvendelse på lystbåde med hjemsted i ferskvandshavne eller i havne i den nordlige del af den Botniske Bugt.
- Godkendelse gives ikke for anvendelse af antibegroningsmidler på mindre både, som let kan trækkes op på stranden, dvs. både med en vægt på mindre end 200 kg.
- Godkendelse gives ikke for antibegroningsmidler, som indeholder Sea-Nine eller Diuron.
- Begrænsninger i frigivelsen af kobber fra påførte malinger (Kobberfrigivelsen i de første 14 dage må maksimalt være $75 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ for både på østkysten og maksimalt $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ for både med havn i Østersøen, Øresund eller Nordsøen).

Der er ikke indført særlig regulering (bortset fra den ottende ændring af Direktiv 76/769/EØF) af antibegroningsmidler til lystbåde i lande som Finland, Norge og Tyskland.

1.3 Vurdering af miljøfarlighed

1.3.1 Tributyltinforbindelser

TBT er meget giftig over for vandlevende organismer. Desuden nedbrydes TBT langsomt i miljøet, og stoffet har et højt potentiale for bioakkumulering i levende organismer.

Da TBT nedbrydes meget langsomt i sedimenter, er det sandsynligt, at der stadig findes hotspots med en høj koncentration, der stammer fra brug på lystbåde, ligesom der er nye målinger, der viser høje koncentrationer.

oner i kommercielle havne. Da frigivelsen af TBT fra sedimentet ikke kendes, og da der kun foreligger få undersøgelser, hvor effekter relateres til TBT koncentrationen i sedimentet, kender man ikke konsekvensen af de høje koncentrationer for bundlevende organismer. Tilgængeligt TBT i vandet er dog særdeles giftigt over for snegle, muslinger og andre organismer, der lever i og på havbunden.

I Danmark er der fastsat et kvalitetskrav på 0,001 µg/l for tributyltinoxid (TBTO) svarende til 0,0004 µg Sn/l (Miljø- og Energiministeriet 1996). Da der er observeret negative effekter af TBT ved koncentrationer i samme størrelsesorden som det nuværende kvalitetskrav for TBTO, foreslås et vandkvalitetskriterium på 0,000004 µg Sn/l svarende til 0,00001 µg TBT/l (= 0,01 ng TBT/l).

Der foreslås et kvalitetskriterium for sediment på 0,002-0,3 µg TBT/kg sediment (vådvægt).

1.3.2 Diuron

Diuron er meget giftigt for vandlevende organismer, specielt for alger, da det hæmmer fotosyntesen. Endvidere er stoffet langsomt nedbrydeligt. Det kan ikke forventes at blive nedbrudt væsentligt i de frie vandmasser, men vil sandsynligvis ophobes i sedimenter, hvor nedbrydningen vil være endog meget langsom. Bioakkumuleringspotentialet for Diuron og dets nedbrydningsprodukter er moderat.

Kvalitetskriterier for Diuron foreslås til 0,01 µg/l for vand og 0,15 µg/kg for sediment (vådvægt).

1.3.3 Kobberforbindelser

Kobber er meget giftigt for vandlevende organismer, men giftigheden afhænger af fysisk-kemiske faktorer som vandets pH, hårdhed og indhold af organisk materiale. Det er derfor omdiskuteret, hvorvidt kvalitetskriterier for kobber kan/bør fastlægges generelt, eller hvorvidt der bør fastlægges kriterier lokalt ud fra de fremherskende forhold på stedet.

Forslag til kvalitetskriterier for kobber bør baseres på en gennemgang af flere forhold, f.eks.:

- kobbers biotilgængelighed i forskellige vandmiljøer
- sammenligning af målte koncentrationer med levende organismers behov for kobber som mikronæringsstof
- retningslinier for fastsættelse af kvalitetskriterier i lande, der anvender kvalitetskriterier med angivelse af højere koncentrationer end de koncentrationer, hvor der er fundet effekter i laboratorietest.

Der foreslås ikke kvalitetskriterier for kobber.

1.3.4 Zinkpyrithion

Zinkpyrithion kan omdannes meget hurtigt i vandmiljø, enten ved fotolyse eller ved bionedbrydning. De resulterende nedbrydningsprodukter er stabile.

Toksiciteten af tre nedbrydningsprodukter er undersøgt, og de to af dem er væsentligt mindre giftige end zinkpyrithion, medens det tredje er omtrent lige så giftigt.

Det kan på baggrund af den hidtil foretagne gennemgang af resumeer af de udførte undersøgelser ikke vurderes, hvor stor en del af nedbrydningsprodukterne, der vil høre til den mindre giftige gruppe.

En mere detaljeret vurdering af zinkpyrithion forudsætter en omhyggelig vurdering af undersøgelser, der er udført af producenten. Dette har ikke været muligt inden for rammerne af dette projekt.

Kvalitetskriterier for zinkpyrithion foreslås til 0,01 µg/l for vand og 0,03-0,4 µg/kg for sediment (vådvægt).

1.3.5 Irgarol

Irgarol er meget giftig for vandlevende organismer. Irgarol er et stof, der er særligt giftigt for fotosyntetiserende organismer. De koncentrationer, der hidtil er målt i miljøet, overskrider markant de koncentrationer, hvor der er vist effekter på følsomme vandlevende organismer (f.eks. blæretang og marint perifyton). Blæretang er en særdeles vigtig komponent i bl.a. Østersøen, og det kan være kritisk, at de følsomme livsstadier tidsmæssigt falder sammen med isætningen og istandsættelsen af bådene i forårsmånederne. Den langsomme nedbrydning af Irgarol indikerer, at stoffet kan ophobes i miljøet. Det vurderes at Irgarol er moderat bioakkumulerbar.

Kvalitetskriterier for Irgarol foreslås til 0,001 µg/l for vand og 0,0004-0,02 µg/kg for sediment (vådvægt).

1.3.6 Sea-Nine

Sea-Nine er meget giftig for vandlevende organismer, og det nedbrydes kun langsomt i miljøet, hvor det bindes til sedimenter. Ophobning i levende organismer kan ikke udelukkes på det foreliggende grundlag. Der foreligger ikke resultater af undersøgelser af forekomsten af Sea-Nine i miljøet.

De tilgængelige oplysninger er ikke entydige omkring nedbrydning af Sea-Nine og karakteren af nedbrydningsprodukterne. Dette gælder især under iltfrie, anaerobe forhold, som f.eks. kan forekomme, hvis Sea-Nine bindes til akvatiske sedimenter.

Producenten har i december 1997 fremsendt en sammenfatning af undersøgelser om aerob og anaerob nedbrydning af Sea-Nine, som er udført i 1991 og 1992. Det vurderes, at det kræver en detaljeret gennemgang af

de tekniske rapporter, før en endelig vurdering af nedbrydningen og omdannelsen af Sea-Nine kan foretages.

Kvalitetskriterier for Sea-Nine foreslås til 0,01 µg/l for vand og 0,6 µg/kg for sediment (vådvægt).

1.4 Vurdering af sundhedsfarlighed

1.4.1 Tributyltinforbindelser

I forbindelse med klassificering efter Rådets direktiv 67/548/EØF er tributyltinforbindelser generelt klassificerede som hud- og øjenirriterende (Xi; R36/38), farlige ved hudkontakt (Xn; R21), giftige ved indtagelse samt giftige med mulighed for alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding og indtagelse (T; R25-48/23/25). Tributyltinoxid (TBTO) er opført på Arbejdstilsynets allergiliste som et kontaktallergen.

Miljøstyrelsen har vurderet, at anvendelsen af TBTO i forbindelse med træbeskyttelsesmidler bør betragtes som værende særlig farlig for sundheden. Miljøstyrelsen har på denne baggrund indledt en forbudsprocedure mod TBTO.

1.4.2 Diuron

Diuron mærkes med risikosætningen R48/22 - "Farlig: mulighed for varig skade på helbred ved indtagelse" på grund af observerede effekter på blod og bloddannende organer.

Den svenske Kemikalieinspektion vurderer, at Diuron har et svagt kræftfremkaldende potentiale og en svag tendens til at inducere kromosomforandringer i legemsceller. En tilsvarende vurdering er ikke foretaget i Danmark, og det anderledes syn på Diuron i Sverige kan skyldes, at Kemikalieinspektionen har foretaget sin vurdering på baggrund af andre undersøgelser end de, der har udgjort vurderingsgrundlaget i Danmark.

1.4.3 Kobberforbindelser

Der foreligger meget få oplysninger om kobber(I)oxid og kobber(I)thiocyanats giftighed.

Kobber(I)oxid er optaget på listen over farlige stoffer som sundhedsskadelig med risikosætningen R22 "farlig ved indtagelse". Desuden anses kobber(I)oxid for øjenirriterende, men stoffet er ikke mærket som sådant i listen over farlige stoffer (Miljø- og Energiministeriet 1997). Kobber(I)oxid er optaget på Arbejdstilsynets liste over allergifremkaldende stoffer som et kontaktallergen, men generelt er der rapporteret meget få allergiske tilfælde efter indtagelse eller efter hudkontakt med kobberforbindelser hos mennesker.

Indånding af kobberstøv, -røg og -dampe må anses at være let irriterende for de øvre luftveje og i særlige tilfælde at kunne give influenzalignende symptomer. Arbejdstilsynet har foreslået en arbejds hygiejnisk grænse-

værdi på 1,0 mg kobber/m³ for kobberpulver og -støv og en anden værdi på 0,1 mg kobber/m³ for kobberrøg (Arbejdstilsynet 1996).

1.4.4 Irgarol

Irgarol er fundet hudsensibiliserende i en test på forsøgsdyr og opfylder derfor kriterierne for klassificering som sensibiliserende og farebetegnelsen lokalirriterende (Xi; R43).

Der er rapporteret om et enkelt tilfælde af hudallergi hos en person, som har arbejdet med antibegroningsmaling igennem flere år.

Irgarol er ikke optaget på listen over farlige stoffer (Miljø- og Energiministeriet 1997) og har så vidt vides ikke været genstand for særlige danske sundhedsmæssige vurderinger.

1.4.5 Sea-Nine

De største sundhedsmæssige problemer ved anvendelse af Sea-Nine i antibegroningsprodukter anses at være stoffets hud- og øjenirriterende egenskaber samt stoffets allergifremkaldende potentiale og dets ret høje akutte giftighed ved indånding. På basis af de foreliggende oplysninger bør Sea-Nine klassificeres som lokalirriterende med symbolet Xi. Stoffet angives at være øjenirriterende, men det er ikke muligt at vurdere sværhedsgraden af denne effekt (R36 eller R41). Det er ligeledes ikke muligt at vurdere stoffets hudirriterende potentiale på baggrund af de foreliggende data.

Sea-Nine er ikke optaget på listen over farlige stoffer (Miljø- og Energiministeriet 1997) og har så vidt vides ikke været genstand for særlige danske sundhedsmæssige vurderinger.

Miljø- og sundhedsmæssigt relevante data for de vurderede stoffer er samlet i tabel 1.1. og 1.2.

Tabel 1.1
Klassificering og miljøegenskaber

Stof	Klassificering ³	Nedbrydelighed ¹	Bioakkumulerbarhed
TBT	Xn; R21 T; R25-48/23/25 Xi; R36/38	Primær nedbrydning Fuldstændig ned- brydning, t½: måneder - år ²	Høj
Diuron	Xn; R48/22	Primær nedbrydning Fuldstændig ned- brydning ubetydelig	Moderat
Kobber	Xn; R22	Persistent	Moderat til høj
Zinkpyrithion	T; R22/23/41/38 Xn; R20/22/36/38	Primær nedbrydning Fuldstændig ned- brydning, t½: måneder - år	Ukendt
Irgarol	Xi; R43	Primær nedbrydning Fuldstændig ned- brydning ubetydelig	Moderat
Sea-Nine	Xi	Primær nedbrydning Fuldstændig ned- brydning, t½: 3-6 måneder	Ukendt

- 1: Primær nedbrydning betyder, at stoffet omdannes til mere eller mindre stabile nedbrydningsprodukter. Fuldstændig nedbrydning betyder, at stoffet nedbrydes til simple, uskadelige forbindelser som f.eks. kuldioxid, vand og biomasse.
- 2: t½ er en estimeret halveringstid for aerob nedbrydning.
- 3: Irgarol og Sea-Nine er klassificeret i forbindelse med udarbejdelsen af denne rapport.

Tabel 1.2
Målte koncentrationer i miljøet samt forslag til kvalitetskriterier

Stof	Koncentrationer i miljøet ¹		Kvalitetskriterier	
	Vand µg/l	Sediment µg/kg tørstof	Vand µg/l	Sediment µg/kg tørvægt
TBT	<0,01-0,07	<1-418	0,00001	0,002-0,3 ²
Diuron	0,028	<20	0,01	0,75 ²
Kobber	0,4-4	0,1-87	2-112 ³	19000- 142000 ³
Zinkpyrithion	Ikke målt	Ikke målt	0,01	0,15-2 ²
Irgarol	0,017-0,04	0,002-6,5	0,001	0,002-0,1 ²
Sea-Nine	Ikke målt	Ikke målt	0,01	3 ²

- 1: Målt uden for havne og i kystnære områder i saltvand.
- 2: Tørvægtsbaseret kriterium beregnet ud fra 20% tørstof i sediment (EU 1997).
- 3: Kriterier fastsat i andre lande

Antibegroningsmidlerne er på nuværende tidspunkt kun officielt klassificeret med hensyn til deres effekter på mennesker (tabel 1.1). Når stofferne ikke har nogen fareklassificering med hensyn til effekter i vandmiljø-

et, skyldes det, at ingen af stofferne er miljøfareklassificeret i EU. Der er forslag til miljøfareklassificering af TBT og Diuron, som begge foreslås klassificeret med N; R50-53, "miljøfarlig", "meget giftig for organismer, der lever i vand" og "kan medføre uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet" (personlig kommunikation, Frank Jensen, Miljøstyrelsen, januar 1998). Desuden vurderes de miljømæssige egenskaber for Irgarol at opfylde kriterierne for de ovennævnte forslag til miljøfareklassificering af TBT og Diuron.

Alle de vurderede antibegroningsmidler er særdeles giftige for vandlevende organismer. Da TBT, Diuron og Irgarol desuden er vanskeligt nedbrydelige (tabel 1.1), må de koncentrationer af disse stoffer, der ved flere lejligheder er påvist i vand og sediment anses for at være en alvorlig miljøbelastning. For de øvrige aktivstoffer er der større usikkerhed om deres skæbne i miljøet. Den giftige kobber vil muligvis blive inaktiveret i miljøet i større eller mindre grad, når kobber frigives fra bundmalingen. Den biologiske nedbrydning af Sea-Nine og zinkpyrithion, herunder nedbrydningens virkning på stoffernes giftighed, har ikke været tilstrækkeligt belyst i forbindelse med udarbejdelsen af denne rapport.

Det fremgår af tabel 1.2, at kvalitetskravene for TBT, Diuron og Irgarol er markant overskredet i flere tilfælde for vand og sediment. I følge Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 (Miljø- og Energiministeriet 1996) er overskridelse af kvalitetskravene kun tilladt, når der er fastsat et nærområde med lempet målsætning og under forudsætning af, at der i nærområdet ikke forekommer koncentrationer, der kan medføre akut giftvirkning. Oplysningerne om stoffernes akutte giftvirkning, der er præsenteret i denne rapport, viser, at de målte koncentrationer i havvand (tabel 1.2) kan medføre akutte effekter over for følsomme grupper af vandlevende organismer.

1.5 Alternativer til kemiske antibegroningsmidler

På nuværende tidspunkt er de mest oplagte alternativer til biocidholdige antibegroningsmidler at finde indenfor de mekaniske metoder, der f.eks. bruger børster eller højtryksspuling til at fjerne begroningen fra bådenes bund. Der findes biocidfrie skibsmalinger, og flere nye malingstyper er under udvikling, men det vurderes, at sådanne alternativer ikke er tilstrækkeligt udviklede og afprøvede til at erstatte biocidholdig skibsmaling. De vigtigste mekaniske metoder og status for biocidfrie malinger er beskrevet nedenfor.

1.5.1 Mekanisk rensning af lystbåde i Danmark

I Danmark er en mekanisk bådvaske maskine under udvikling i Kolding havn. Den nuværende status er, at vaskemaskinen behøver mere udvikling og tilpasning. De test, der har været udført af producenten KBK Boatcleaner ApS i 1997 har i følge producenten vist, at vaskemaskinen foretager en pæn afrensning på 60% af bådens bund (KBK Boatcleaner ApS 1997). Ifølge producenten vil der kunne opnås en rensning af yderligere 30% af bundarealet ved en ændring af maskinens torsionsled. De sidste 10% afhænger af skrogets form og vil højst sandsynligt kunne fjer-

nes ved en ekstra rensning på det pågældende sted. KBK Boatcleaners ApS konkluderer, at med en regelmæssig mekanisk rensning 4-6 gange i løbet af sæsonen, vil rurer og alger ikke udgøre noget alvorligt begrovningsproblem. KBK Boatcleaners ApS ser ud fra et marinbiologisk og skibsteknisk synspunkt intet til hinder for at benytte mekanisk rensning som alternativ til kemiske antibegrovningsmidler. KBK vil i nær fremtid afprøve vaskemaskinen ved rensning af så mange både som muligt. Herefter vil vaskemaskinen blive løftet på land for bestigelse af eventuelle skader og fejl.

En metode, hvor bådenes bund indesluttet af en presenning, mens de ligger i havn, er foreslået af den danske biolog Høpner Petersen. Presenninger placeres som et skørt omkring båden, så lystilførslen begrænses, hvorved algevæksten hæmmes. Desuden vil vandet omkring båden stå stille, hvilket medfører, at vandkvaliteten i løbet af et par uger bliver så dårlig, at fastsiddende dyr og planter dør. Metoden kræver, at bådene med jævne mellemrum ligger stille og indesluttet af presenningen.

1.5.2 Udvikling af rensningsstationer i Sverige

I Sverige har man udviklet metoder, hvor bådene renses med børster (STARK Boat Washer) eller ved højtryksspuling (RULE) i selve havnebassinet. Rensningen i havnebassinet har den fordel, at bådene ikke skal løftes på land. Dette gør rensningen billigere, og der spares tid. Begge metoder kræver, at bådene er behandlet med en hård maling, som kan modstå den mekaniske påvirkning.

I sæsonen 1995 blev STARK Boat Washer afprøvet på 32 både. Resultatet af testen var generelt positivt ifølge Kemikalieinspektionen i Sverige (KEMI 1996). Rapporten fra Kemikalieinspektionen opsummerer, at 93% af deltagerne i testen ville bruge STARK vaskemaskinen, hvis det var forbudt at anvende biocidholdig maling. En mindre del af testdeltagerne, 80%, mente, at de ville anvende STARK uden et forbud mod biocidholdig maling, hvis vaskemaskinen var tilgængelig i nærheden af deres både, og prisen per vask ikke var for høj. Kemikalieinspektionen angiver, at størstedelen af begrovnings fjernes ved behandlingen i vaskemaskinen. Den nuværende udgave af STARK vaskemaskinen kan ikke anvendes til alle typer af lystbåde, idet båden ikke må være bredere end 3 meter, den må ikke have dyb køl, og den må ikke have indenbords motor. En anden begrænsning for STARK vaskemaskinen er, at bådens stævn ikke vaskes under rensningen af bådens bund. Imidlertid løftes stævnen under vasken, hvorved stævnen lettere kan renses med hånden eller med en trykvasker. Producenten har udarbejdet planer for en forbedret vaskemaskine, som også kan vaske både med dyb køl.

Højtryksspuling (RULE), mens bådene befinder sig i havnebassinet, er udviklet i Sverige igennem de sidste år. Metoden anses stadig for at være under udvikling og Båtbranchens Riksförbund medgiver, at metoden kan anvendes på mange forskellige bådtyper. Maskinen er imidlertid dyr at installere og Båtbranchens Riksförbund mener, at metoden er urealistisk dyr. Prisen for en behandling i RULE vil i være omkring 250 svenske kr. (mens prisen for en rensning ved anvendelse af STARK vil være ca. 100 svenske kr.) (Johnson 1997).

Højtryksspuling af både, som tages op af vandet, er en meget effektiv metode til at fjerne begroning. De praktiske forhold i forbindelse med optagning af både er undersøgt og evalueret i Sverige (KEMI 1992b, Johnson 1997). Kemikalieinspektionen i Sverige konkluderer, at man med relativ enkel teknik kan bygge effektive rensningsstationer med stor kapacitet. I Kemikalieinspektionens rapport (KEMI 1992b) angives det f.eks., at det vil tage 10-15 minutter fra det tidspunkt, hvor båden løftes ud af vandet, til den rensede båd er søsat. Prisen for en højtryksspuling af en båd, inklusive optagning med transportbånd, gaffeltruck eller optagningsvogn, er estimeret til at være mindre end 200 svenske kr.

1.5.3 Alternative skibsmalinger

Der er i dag en lang række biocidfrie skibsmalinger under udvikling. Ideen med disse produkter er primært at skabe en overflade, som minimerer begroning. De nye malingstyper omfatter f.eks.:

Silikonebaserede glatte eller selvpolerende produkter uden biocider. Producenterne anser ikke disse produkter for at være anvendelige til lystbåde i danske havområder (CEPE 1997).

Kulhydratbaserede produkter. Disse malinger giver en meget vandholdig overflade, som ikke er attraktiv for begroning (Johnson 1997). Sådanne produkter er under udvikling og findes ikke på markedet endnu. Et produkt af denne type forventes afprøvet i Sverige i løbet af 1998.

Produkter med enzymer eller biologisk nedbrydelige biocider. Det har været forsøgt gennem flere år at udvikle malingstyper uden miljøskadelige biocider. På nuværende tidspunkt finder der ikke sådanne produkter på markedet.

Produkter med fiberhår. Der er udført forsøg i Sverige med maling indeholdende fiberhår. Undersøgelser har vist, at fiberhårene ikke forhindrer begroning, og at belægningen øger friktionen mellem båd og vand (Johnson 1997).

1.5.4 Anbefalinger

På nuværende tidspunkt er de mest oplagte alternativer til biocidholdige antibegroningsmidler at finde indenfor de mekaniske metoder, da nye malingstyper uden de traditionelle biocider hidtil har vist sig at have utilstrækkelige tekniske egenskaber. Højtryksspuling på land er en meget effektiv metode til fjernelse af begroning, og metoden vurderes at være praktisk anvendelig til rengøring af forskellige bådtyper. Mekanisk rensning med vaskemaskiner eller højtryksspuling i havnebassinet er under udvikling og afprøvning. Udviklingen af vaske- og rengøringssystemer bør opprioriteres, og maskinerne bør på et tidligt tidspunkt testes på mange forskellige bådtyper. En sådan afprøvning skønnes nødvendig for at dokumentere, at maskinerne er effektive (også på "kritiske områder" som rør, skrue og vandindtag) og ikke beskadiger bådene.

I forbindelse med de mekaniske metoder skal man være opmærksom på det materiale, der vaskes af bådene. Med mindre der fastsættes regler for fjernelse af bundmaling og kontrolleret opsamling af affaldet, vil vaskevandet uundgåeligt indeholde giftige stoffer fra malingen. Det vil være et paradoks at fremme alternativer til biocidholdige midler, hvis udsigten er, at de giftige stoffer i en årrække vil forekomme i vaskevandet. Dette fører til anbefalingen, at vaskevandet ikke umiddelbart blandes med vandet i havnebassinet. Der kan eventuelt etableres recirkulationssystemer, hvor vaskevandet bruges mange gange, og hvor malingrester bundfældes, før vaskevandet ledes ud i havnebassinet som foreslået af Kemikalieinspektionen i Sverige (KEMI 1992b). Motivationen for at anvende de alternative rengøringsystemer er imidlertid at spare udgiften til bundmaling. Såfremt de alternative metoder etableres i tilstrækkeligt omfang, vil vaskevandet ikke i fremtiden indeholde giftstoffer og skal derfor ikke nødvendigvis renses.

Et andet problem kan være, at den begroning, der vaskes af bådene, kan forringe iltforholdene i nærheden af rensningsstationen. Betydningen af denne tilførsel af iltforbrugende organisk materiale undersøges i Sverige (KEMI 1996). Det organiske materiale (rurer og alger) vil imidlertid også kunne bundfældes, inden vaskevandet ledes ud i havnebassinet.

Det må anses for sandsynligt, at en del sejlere vil foretrække at bruge biocidholdige antibegroningsmidler, hvis der er grund til skepsis over for de mekaniske metoder, eller hvis den mekaniske rensning er for besværlig. Når 80% af deltagerne i testen af den svenske STARK metode var indstillede på at benytte metoden uden et forbud mod kemiske antibegroningsmidler, skal der sikkert lægges meget i forudsætningen, at vaskemaskinen skulle være tilgængelig i nærheden af båden. Dette indbefatter formodentlig, at bådejerne ikke uden videre vil ligge i kø i havnebassinet for at få vasket båden.

Udviklingen og udbredelsen af de alternative metoder er i dag for utilstrækkelig til, at disse metoder på meget kort sigt kan erstatte de kemiske antibegroningsmidler. Det vurderes, at de metoder, der er under udvikling, i løbet af få år vil være tilstrækkeligt afprøvede til, at de kan imødekomme behovet for en biocidfri rensningsteknologi. Udbredelse og anvendelse af de alternative metoder i Danmark kræver dog, at der etableres rensningsstationer i de fleste lystbådehavne og bådklubber.

2 Kortlægning af forbrug og emissioner

Forbrug og emissioner er forsøgt kortlagt for de 5 antibegroningsmidler TBT, kobber, Diuron, Irgarol og Sea-Nine. Kortlæggelsen er dels baseret på en spørgeskema undersøgelse til producenterne af bundmalinger, der forhandles i Danmark, dels ved litteratur studie. For TBT holdige malinger findes kobberfrie typer, ellers er alle malingtyperne baseret på kobber.

2.1 Tributyltinforbindelser

2.1.1 Kemiske data og definitioner

Navne og synonymer

Det aktive stof er forbindelsen tri-n-butyltin (TBT), der er et tetravalent tin med 3 kovalent bundne n-butylkæder mens den ledige plads besættes af en anion eller en organisk forbindelse.

Hyppigst anvendte TBT forbindelser i biocider er angivet i tabel 2.1.

Tabel 2.1

Hyppigst anvendte TBT forbindelser

Trivialnavn	Systematisk navn	CAS nr.	Anvendelser
Tributyltin-naphtenat	Stannane. tributyl-mono-(naphtenoyloxy)- derivater	85409-17-2	Træbeskyttelse
Tributyltinoxid/ bis-(tributyltin)oxid	bis(tributyl)stannoxid	56-35-9	Træbeskyttelse, antibegroning
Tributyltinfluorid	Stannane. tributyl-fluoro	1983-10-4	antibegroning
Tributyltinklorid	Stannane. tributyl-chloro	1461-22-9	
Tributyltinmethacrylat/ methylmethacrylat co- polymer	Stannane. tributyl-2-methyl-1-oxo-2 propyl)oxy-/	25354-18-7	antibegroning

2.1.2 Forbrug i Danmark

Lystbåde

TBT har siden 1991 været forbudt i Danmark til både under 25 meters længde, dvs. hovedparten af de danske lystbåde. De produkter, der sælges til lystbåde, indeholder ikke TBT.

Andre anvendelser

TBT anvendes i antibegroningsmidler til skibe over 25 meter. I hårde og bløde typer bundmaling er TBT oftest tilsat som bis-TBToxid (TBTO) eller TBTfluorid (TBTFI). I selvpolerende bundmaling er TBT-methacrylat bundet i en copolymer med methyl-methacrylat. Ved hydrolyse af copolymeren frigives TBThydroxid (TBTOH). TBT kan dels virke i kombination med kobber, dels i nyere malingtyper som eneste biocid.

TBT benyttes industrielt i træbeskyttelse mod råd og svamp. TBT tilsættes i en lang række formuleringer hvor den ledige gruppe er substitueret med forskellige organiske forbindelser eller anioner.

TBT anvendes desuden i en række industriprocesser som ikke vil blive gennemgået her, da det drejer sig om små mængder eller processer, der skønnes ikke at tilføre betydelige mængder til havmiljøet. Det skønnes, at der med spildevandet tilføres < 5% af den samlede TBT tilførsel til de danske havområder (Miljøstyrelsen 1997b). Der er dog i nye målinger fra Sønderjyllands Amt fundet koncentrationer i sediment nær spildevandsudløb på niveau med lystbådehavne.

Herudover anvendes andre organotin-forbindelser i en lang række industriprocesser.

2.1.3 Emissioner til miljøet - kilder- mængder

Antibegroningsmidler er den vigtigste kilde til TBT i vandmiljøet. I Danmark bekræftes dette af en massestrømsanalyse foretaget af Miljøstyrelsen (Miljøstyrelsen 1997b). Op til forbudet i 1991 har TBT været anvendt til lystbåde i ca. 20 år og anvendes fortsat til skibe over 25 meter.. Det er dog muligt, at der finder et vist illegalt forbrug sted, enten ved brug af gamle, private lagre eller via videresalg fra værfter. Størrelsen på dette forbrug kendes ikke, og derfor er emissionerne ved påføring og sejlad heller ikke kendt, men de anslås at være ubetydelige.

De fortsatte emissioner stammer derfor fra nye input (fra større skibe) samt genophvirvling og genopløsning af TBT fra sedimentet i havneområder. Den største frigivelse fra sedimentet fås ved udgravning af havneområderne.

Produktion

Der er ingen produktion af TBT i Danmark. Stoffet importeres til brug i produktionen af bundmaling til større skibe. Det anslås, at det meste af denne produktion eksporteres, enten direkte eller påført skibe, der bliver bygget/behandlet i Danmark.

Påføring

Der påføres TBT til større skibe på værfterne. Ved påføring regnes med et spild (forbisprøjt) på 20-50%, hvoraf en del vil ende på land og en del i havmiljøet. Denne tilførsel er sandsynligvis ikke uvæsentlig.

Sejlads

Det anslås i en arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen at den årlige mængde organotin, der tilføres de indre danske farvande (defineret som syd for Skagen-Göteborg linjen og vest for nord-syd linjen Trelleborg - Tyskland) ved sejlads med stor usikkerhed ligger mellem 0,2 og 1,4 tons organotin (målt som tin), hovedsageligt tilført som TBT (Miljøstyrelsen 1997b).

Vinterpladser

På grund af forbudet mod at anvende TBT-holdig bundmaling på skibe under 25 m, må det antages, at der kun tilføres ubetydelige mængder TBT til vinterpladserne i forbindelse med afrensning af lystbådene. Arealet vil dog sandsynligvis indeholde store mængder TBT, der stammer fra afrensning af lystbåde før og de første år efter forbudet. Dette understøttes af målte koncentrationer af TBT samt nedbrydningsprodukterne

DBT og MBT på en række lystbådehavnes vinterpladser i Københavnsområdet (tabel 2.2). Der vil formodentlig ske en vis udskylning fra vinterpladserne direkte til havmiljøet.

Større skibe vil normalt blive vedligeholdet på et skibsværft. Det anslås, at ca. 1/3 af malingen sidder tilbage på. Normalt vil overfladen blive spulet ren, og derefter bliver den nye maling påført ovenpå. Ved afrensning af maling på værfter bliver processpildevandet rensat inden det udledes i havmiljøet. Der er fastsat en grænseværdi for udledning af TBT på 0,02 mg/l, svarende til 8,2 µg Sn/l.

Tabel 2.2

Organotin koncentrationer på vinterpladser i Københavnsområdet (Miljøkontrollen København 1996).

	TBT <i>mg Sn/kg våd vægt</i>	DBT <i>mg Sn/kg våd vægt</i>	MBT <i>mg Sn/kg våd vægt</i>
Laveste og højeste	0,005-4,0	0,007-2,05	<L.O.D-0,032
Middel	1,3	0,4	0,01

2.1.4 Udviklingstendenser

TBT anvendes fortsat til store skibe, idet der ikke er effektive alternativer. Der er dog international bevågenhed på området, især i internationale organisationer som bl.a. IMO, OSPAR og ICES.

Det forventes, at brugen af TBT i antibegroningsmidler skal udfases frem til år 2008 (Kjær. E.B., indlæg på workshop: Skibsmalinger i danske havområder. Effekter og skæbne i miljøet. Danmarks Miljø Undersøgelser, 2. december 1997).

2.2 Diuron

2.2.1 Kemiske data og definitioner

Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea, CAS nr. [330-54-1]) er et herbicid, der tilsættes bundmaling i kombination med kobber, for at hindre algevækst.

Synonymer og handelsnavne: Diuron; DMU; DCMU; BSI; E-ISO, Karmex

Fremstillet første gang i 1972.

2.2.2 Forbrug i Danmark

Salget af Diuron i Danmark som bekæmpelsesmiddel (antibegroning ikke inkluderet) fremgår af bekæmpelsesmiddelstatistikken (Miljøstyrelsen 1997d) og er angivet for 1993-1996 i tabel 2.3.

Tabel 2.3
Salg af Diuron som bekæmpelsesmiddel 1993-1996

År	kg aktivstof
1993	27.364
1994	23.431
1995	31.400
1996	7.424

Lystbåde

Anvendes som antibegroningsmiddel som alternativ til Irgarol 1051.

Diuron anvendes som antibegroningsmiddel i kombination med kobber.

Andre anvendelser

I Danmark er det i begrænset omfang tilladt at anvende Diuron som bekæmpelsesmiddel. Da der er kendte effekter på vandlevende organismer, er det ikke tilladt at anvende stoffet nærmere end 10 meter fra vandløb (Miljøstyrelsen 1997c).

Diuron må som bekæmpelsesmiddel anvendes til prikledede i planteskoler, pyntegrønt, juletræer, busketter, læhegn, foryngelse samt under frugttræer og frugtbuske (Miljøstyrelsen 1997c).

I antibegroningsmidler til større skibe anvendes Diuron, om end i mindre udstrækning end til lystbåde.

2.2.3 Emissioner til miljøet

Se opgørelsen under "Emissioner/forbrugs dataindsamling".

2.2.4 Udviklingstendenser

Diuron anvendes i stigende udstrækning som antibegroningsmiddel i stedet for Irgarol 1051. Som antibegroningsmiddel er Diuron derfor i stigning, i modsætning til landbaserede anvendelser, hvor anvendelsen af Diuron er faldet drastisk fra 1995 til 1996.

2.3 Kobber

2.3.1 Kemiske data og definitioner

Kobber er et grundstof, atom nr. 29, symbol Cu. Kobber hører til i gruppe 1B i det periodiske system, sammen med guld og sølv. Kobber findes som metallisk kobber, i sulfider, arsenider, klorider og karbonater. Som mineral findes kobber oftest i chalcopyrite (CuFeS_2). Kobber indgår i en række metalloenzymer, og er et essentielt sporstof i mange organismer og planter.

2.3.2 Kobber i Danmark

Indholdet af kobber i indløbsvand til spildevandsanlæg er fundet til 56-130 $\mu\text{g/l}$ i afløbsvand er der fundet 2-28 $\mu\text{g/l}$. Hovedparten af kobber

bundfældes i slammet (indholdet falder en faktor 4-100 fra indløb til udløb), der har et indhold på 260-555 mg Cu/kg TS. For hele landet estimeres 64,7 tons i indløb, 11,4 tons i udløb og 51,4 tons i slam (Miljøstyrelsen 1996). Indholdet i slam svarer nogenlunde til indholdet fundet i havneslam (150-600 mg/kg) og indholdet i grus på vinteropbevaringspladser (op til 1390 mg/kg). Ved slæbestederne er fundet helt op til 18000 mg/kg.

Kobberindholdet i danske dyrknings- og naturjorde er bestemt i 1992/93 til 7,0 mg/kg TS (medianværdi) for 393 prøver, med medianværdi 5,6 mg/kg TS i sandjorde (n=226) og 9,0 mg/kg TS i lerjorde (n=167) (Larsen *et al.* 1996). Kobber er fundet i grundvand med en middelværdi af alle fundne koncentrationer på 0,88 µg/l (median 0,24 µg/l) med de laveste koncentrationer under skovarealer (0,2-0,3 µg/l) og de højeste under bebyggede og befæstede arealer (0,8-1,1 µg/l). For grundvandet under landbrugsarealer i omdrift findes en middelværdi på 1,1 µg/l, mens den tilsvarende værdi for landbrugsarealer i omdrift med stort dyrehold, græs og braklagte marker er 0,7 µg/l (GEUS 1996).

Deposition er estimeret til 1-1,5 mg/m² over land og 1-1,1 mg/m² over vand i 1993 (Hovmand, personlig kommunikation, 1997). Dette giver et samlet atmosfære bidrag på 38-42 tons til havet. Bidraget er ca. 10 gange større end den danske emission, og hovedparten stammer sandsynligvis fra kobber og nikkel produktion uden for Danmark. Nedfaldet over land målt i mosser er faldet med 30% siden 1985, til 4,7 µg Cu/g mos i 1995 (Rühling *et al.* 1996). Anvendes en simpel formel for omregning af indhold i mos til atmosfære deposition, som siger at koncentration i mosserne er ca. 4x den atmosfæriske deposition, finder mosundersøgelsen i 1995 en deposition på 1,2 mg Cu/m², hvilket svarer meget godt til Hovmands skøn for 1993. Man skal dog bemærke, at kobber er et essentielt metal, og at der derfor er et vist nødvendigt basisindhold i mosser (minimumsværdi for 1995 blev fundet i Sverige til 1,4 µg/g).

2.3.3 Forbrug i Danmark

Der er i 1996 lavet en massestrømsanalyse for kobber (især baseret på 1992/1993 tal) (Miljøstyrelsen 1996). Hvor intet andet er angivet stammer data i det følgende fra denne rapport. Det samlede forbrug er opgjort til 28-42.000 tons, hvor metallisk kobber stod for 92,3%, heraf blev 26% anvendt som elektriske ledere o.l., 17% blev anvendt i armaturer, mønter og andre støbte kobbervarer, 13% indgik i byggematerialer, 12% i transportmidler og 11% i elektriske maskiner. Resten gik til elektroniske produkter, belysningsartikler og andet. Som kemisk forbindelse blev anvendt 2,9%, heraf 1,4% som tilsætning til foderstoffer, 0,6% til trykimprægneringsmidler og pesticider og 0,1% i antibegroningsmidler. De sidste 4,4% findes som følgestoffer i især stål (4%), fossile brændsler og andet.

Kobber i bundmalinger til større skibe

Ifølge Miljøstyrelsen (1996) anvendes der 100-130 tons selvpolerende bundmaling med et indhold på 20% kobber. Det anslås, at 2/3 af kobberindholdet frigives under sejlads, hvilket giver et samlet tab på 18-26 tons Cu/år. Den resterende mængde kobber afrenses med resten af malingen ved højtryksspuling/sandblæsning, men udledningen fra større værfter er reguleret, idet der kræves rensning med en grænseværdi for kobber i

spildevand på 1 mg Cu/l (Miljøstyrelsen 1991). Dette giver en samlet udledning på 10-422 kg/år uden 2-timers bundfældning, og 20-60 kg/år med bundfældning. Tidligere blev større skibe bundmalet hver 2. år.

Beregningerne i forbindelse med massestrømsanalysen (Miljøstyrelsen 1996) er baseret på ældre data, og nye malingstyper gør, at der dels kun males hvert 3-4. år, ligesom de nye selvpolerende malinger ikke renses helt af, men spules rene, hvorefter det nye lag maling påføres ovenpå resten. Endelig er nogle af malingstyperne ikke kobber baseret, men indeholder kun TBT. Dette mindsker de beregnede kobber udledninger, men da påvirkningerne af danske farvande fra storskibsfarten er international har det ikke været muligt at skønne bedre i dette projekt.

Opsummerende er det anslået, at der tabes <1 tons/år ved afrensning, <0,5 tons/år med spildevandet.

Lystbåde

Til lystbåde anvendes i stor udstrækning kobberbaserede midler. For Egå Marina ved Århus er der for nyligt udgivet en rapport fra Århus Amt (Jensen & Heslop 1997a). Egå Marina har plads til ca. 700 både, som alle males 1 gang om året med i gennemsnit 1,8 liter bundmaling pr. båd (svarende til 700 g kobber/båd). Ved at måle på afløbsvandet fra afrensningen med højtryksspuling fandtes en frigivelse på 1-5 g kobber pr. båd, hovedparten partikelbundet. Ved brug af kraftig mekanisk afvaskning med skotsvamp fandtes dog noget højere indhold (78 g pr. båd, med 1,2% tørstof mod i gennemsnit 0,3% tørstof ved højtryksspuling). Den afvaskede mængde afhang også af malingstypen, hvor de bløde i snit afgav 4,0 g/båd (3,4-4,9 g), de selvpolerende 2,9 g/båd (0,8-5,3 g) og de hårde malingstyper 1,4 g/båd (0,8-2,2 g).

Total forbrug af kobber skønnes til 329-658 kg for alle 700 både. I en balance for bådenes kobber skønnes, at 500 kg påføres, 170 kg afgives under sejlads og 3 kg tabes til havnen ved afrensning. Dette giver en rest på 327 kg kobber til landjorden (afslibning). Tilsvarende balance for Vejle Amt (efter samme model og med reference til arbejdet i Århus Amt) giver et tab ved sejlads på 817 kg, 15 kg ved afvaskning og 1.566 kg ved afslibning. Tallene vurderes af Vejle Amt som usikre (Vejle Amt 1997). Antallet af lystbåde pladser i Fyns, Sønderjyllands og Vejle amter er opgjort til 8.353, 4.095 og 3.405 (i alt 15.853 havnepladser) fordelt på 56, 24 og 10 (i alt 90) havne, hvoraf 7 i alt har anlæg til rensning af spulevand. Der kan i sommerperioden være kraftig overbelægning i havnene.

2.3.4 Emissioner til miljøet

Det er skønnet (Miljøstyrelsen 1996), at kobberbelastningen til miljøet er 600-1.400 kg til luft, 17.000-25.000 kg til vand og 35.000-38.000 kg til jord. Herudover deponeres 3.700.000-7.200.000 kg, og 400.000-800.000 kg indlegeres i jern og stål eller indstøbes i plastic.

Kobberbelastningen til havet opgøres til 18.000-28.000 kg fra antibegrøningsmidler, 600-1.000 kg fra overfladebehandling (primært trykimprægneret træ i havneområder), 1.000-4.000 kg fra pigmenter og farvestoffer, 50 kg fra handelsgødning og endelig <4.000 kg fra andre anven-

delser. Dette giver en estimeret samlet direkte udledning til vand (inkl. ferskvand) på 20.000-38.000 kg.

Udover bidraget til vand findes et bidrag på 440-590 tons til jord, 75-150 tons til forbrænding/deponi og 50-190 tons til andet. Den relativ store tilførsel af kobber til landbrugsjorden kunne frygtes at give større udvaskning af kobber på sigt. Tab af kobber som følgestof giver yderligere et bidrag til vand på 5-8 tons, og jord på 15-26 tons. Deponering/genanvendelse m.v. ligger på 1.100-2.000 tons, hvilket også giver anledning til en formodet større udvaskning.

Atmosfærisk deposition skønnes at være af samme størrelsesorden som de andre kilder tilsammen: 38.000-42.000 kg/år mod 25.000-46.000 kg. Tilførslen fra andre kilder sker typisk i havne eller ved udløb af åer/rensningsanlæg, hvor der kan optræde forhøjede koncentrationer, set i forhold til den diffuse atmosfæriske belastning.

2.3.5 Udviklingstendenser

For trykimprægneringsmidlerne er der i 1993 indgået en aftale om at mindske forbruget af krom og arsen. Generelt indeholder de arsenfrie midler mere kobber, og derfor forventes et større forbrug. Dette forstærkes af, at de arsenfrie midler er mindre effektive, og derfor kræver en 3-4 dobling af aktivmidlet.

Anvendelse af kobber til overfladeimprægnering er forbudt, hvilket giver et mindre fald i kobber anvendelsen.

Udfasningen af TBT har betydet en øget anvendelse af kobber sammen med de nye aktiv stoffer til lystbåde. hvorimod nye kobber-frie TBT malinge giver en mindre anvendelse af kobber til større skibe. Det vurderes at niveauet af kobber har stabiliseret sig igen på det nuværende niveau, men hvis der foretages indgreb mod anvendelsen af co-biocider vil kobber anvendelsen sandsynligvis stige yderligere uden dog at opnå samme effektivitet af malingerne.

Den atmosfæriske deposition forventes at ligge på samme niveau.

Udvaskning af kobber vurderes at stige svagt pga. den øgede kobberbelastning af jorden. Hvor meget der bindes i jorden eller føres bort med afgrøder i forhold til stor en del der udvaskes er ikke umiddelbart til at forudsige.

2.4 Irgarol 1051

2.4.1 Kemiske data og definitioner

Antibegroningsmidlet Irgarol 1051 (2-(tert-butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-(methylthio)-1,3,5-triazine, CAS nr. [28159-98-0]) er et herbicid af triazin-typen. Det er tæt beslægtet med det forbudte bekæmpelsesmiddel atrazin.

Irgarol 1051 kombineret med kobber anvendes i mange lande i bundmaling til både under 25 meters længde som afløser for det forbudte TBT. Der er fundet rimeligt høje koncentrationer af stoffet i lystbådehavne i England, Frankrig og Sverige (se tabel 2.4).

Tabel 2.4

Udenlandske undersøgelser af indholdet i vandsøjlen af Irgarol 1051 i ng/l.

Sted	måned/år	Marinaer	Havne	Estuarine	Kystnære	Reference
Côte d'Azur, Frankrig	06/92	110-1.700	<5-280	-	<5	Readman <i>et al.</i> 1993
Syd England	07-09/93	52-500	9-14	4-18	<2-11	Gough <i>et al.</i> 1994
Øst England	04/95	682	-	1-39	-	Zhou <i>et al.</i> 1996
Øst England	06/95	536	-	<1-10	-	Zhou <i>et al.</i> 1996
Øst England	09/95	169	-	4-10	-	Zhou <i>et al.</i> 1996
SW England	07-08/95	28-127	-	1-24	<1	Zhou <i>et al.</i> 1996
Sverige	94	98-405	-	30-41	<10	Dahl & Blanck 1996

-, ikke undersøgt

2.4.2 Forbrug i Danmark

Irgarol 1051 anvendes kun til antibegroning.

Lystbåde

Irgarol anvendes i mindre omfang som antibegroningsmidler til lystbåde.

Andre anvendelser

Irgarol anvendes i mindre omfang også som antibegroningsmidler til større skibe.

Irgarol anvendes ikke som andet end antibegroningsmiddel, men andre triaziner anvendes som ukrudtsmidler (dog er der indført forbud mod brug af nogle af disse i Danmark).

2.4.3 Emissioner til miljøet

Se opgørelsen under "Emissioner/forbrugs dataindsamling".

2.4.4 Udviklingstendenser

Brugen af Irgarol er kraftig reduceret fra 1996 til 1997 i malingstyper solgt i Danmark. Det erstattes i stor udstrækning af andre midler (f.eks. Diuron).

2.5 Sea-Nine

2.5.1 Kemiske data og definitioner

Sea-Nine 211, også kaldet Rohm and Haas 287 eller Kathon R® (4,5-dichloro-2-n-octyl-isothiazol-3-one, CAS nr.: 64359-81-5), er en isothiazolon-forbindelse i familie med en gruppe af biocider, der anvendes i

kosmetik, sæbe mm. (Kathon CG). Da dette stof er et kraftigt allergen er der regulering på indholdet af Kathon-stofferne i kosmetik (Rastogi, S.C., personlig kommunikation, 1997).

Sea-Nine 211 anvendes i bundmaling i kombination med kobber; f.eks. indholder den amerikanske flådes specialmaling 67% Kobber og 9% Sea-Nine 211 (Rohm & Haas 1992).

Der er ingen industriproduktion af Sea-Nine 211 i Danmark. Stoffet importeres til brug i produktionen af bundmaling.

2.5.2 Forbrug i Danmark

Lystbåde

I vores datamaterialer er der ikke anvendt Sea-Nine 211 i bundmaling til lystbåde.

Andre anvendelser

Sea-Nine er specialfremstillet som biocid til bundmalinger til skibe, så vi forventer ingen andre anvendelser af Sea-Nine 211.

2.5.3 Emissioner til miljøet

Anvendelsen af Sea-Nine 211 er ikke udbredt i Danmark. Stoffet er til vort vidende især lanceret på det amerikanske og australske marked.

2.5.4 Udviklingstendenser

Sea-Nine 211 er stadig meget nyt på markedet, men hvis stoffet lever op til producenternes forventninger til effektivitet og lav miljøfarlighed, kan der forventes et stigende forbrug, da der er stor interesse for at finde stoffer, der kan afløse TBT.

2.6 Emissioner/Forbrugsdataindsamling

Data indsamlingen har været præget af god vilje, men data er udleveret som fortrolige, hvorfor kun summer kan præsenteres. For større skibe er der ikke udleveret tilstrækkeligt med data fra alle producenter.

Emissioner fra større skibe er svære at estimere, da vi ikke har kendskab til andre landes (specielt østlandenes) forbrug af skibsmalinger. Der passer dagligt mange større udenlandske skibe igennem indre danske farvande (af størrelsesordenen 50.000/år), ligesom værfterne vedligeholder både danske og udenlandske skibe med udledninger til følge. For kobber og TBT er angivet estimer fra tidligere massestrømsanalyser for kobber og organotin, men for de andre stoffer er det ikke muligt med vores datagrundlag at estimere udledningerne fra større skibe.

Under gruppen "andre" optræder 3 stoffer hvoraf zinkpyrithion udgør langt hovedparten (ca. 400 kg af de 500 kg i alt). For industrihavne kan andre stoffer end de her omtalte optræde, afhængig af skibstrafikkens oprindelse og bemaling.

Der er i Danmark ikke nogen produktion af aktivstofferne i antibegroningsmalinger, ligesom import/eksport til brug på større skibe ikke er kendt.

Til belysning af hvor i de danske farvande, den største emission af antibegroningsmidler kan forventes, oplyser Dansk Sejlunion (DS), at unionen har 58.000 medlemmer, der skønnes at eje ca. 50.000 både. Antallet af lystbåde skønnes størst i Øresund og Østjylland (med overvægt i Øresund). Sejladsintensiteten skønnes af DS størst i Fyns Amt efterfulgt af med Storstrøms Amt og Århus Amt (personlig kommunikation, Steen Wintlev-Jensen, Dansk Sejlunion, december 1997).

Der kan i sommerperioden være op til dobbelt så mange lystbåde i danske farvande pga. turisme fra specielt Tyskland og Sverige, og eksporten af maling på lystbåde fra Danmark vurderes at være under den mængde der tilføres indre danske farvande via turisme (dvs. udenlandske sejlere).

Importen af antibegroningsmidler til lystbåde og pesticider i 1996 er opgjort i tabel 2.5. Vi forventer, at der stort set ikke være noget lager af antibegroningsmaling, ligesom indkøbt maling normalt forbruges fuldt ud, således at antibegroningsmiddel opgørelsen ikke påvirkes af lagerforskydninger imellem årene.

Tabel 2.5
Import af antibegroningsmidler i Danmark

Aktivstof (kg)	År	Kobber	Diuron	Irgarol	Sea-Nine	TBT-Sn	Andre
Antibegroningsmaling (lystbåde) ^{a)}	1997	50.000	2.600	35	0	0	500
Pesticid ^{b)}	1996	505.000	7.242	0	0	6.095	"

a) Producentoplysninger indsamlet til denne rapport

b) Bekæmpelsesmiddel opgørelse fra Miljøstyrelsen

c) Zinkpyrithion anvendes i skælshampo og som konserveringsmiddel i andre kosmetikprodukter (under 0,5% i produktet). Det vurderes, at mængderne er relativt små (under 100 kg) samt at hovedparten fortyndes betydeligt eller nedbrydes inden udledning til havmiljøet.

Derimod kan der, pga. lovgivning eller nye og bedre aktivstoffer, ske store forandringer i sammensætningen af antibegroningsmalingerne fra år til år, som det f.eks. er sket med Irgarol, der i 1996 nærmest er udfaset i danske antibegroningsmalinger.

Tilførsler af antibegroningsmidler til havmiljøet er opgjort i tabel 2.6. For kobber er flere forskellige forbindelser omregnet til indhold af metallisk kobber.

Der har ikke været tilstrækkelig data til at belyse problematikken om større skibe indenfor rammerne af dette projekt. Opgørelsen for Irgarol stemmer ikke overens med observationerne i Århus Amt (Jensen & Heslop 1997b), hvor der i maj måned findes samme niveau af Irgarol og Diuron, trods en faktor 100 mindre Irgarol i masseopgørelsen. For øre-

sundsområdet kan Irgarol forventes at indgå i Svenske lystsejleres bundmaling, da Diuron er forbudt, men der er ikke nogen umiddelbar forklaring på resultaterne fra Århus Amt.

Tabel 2.6

Tilførsler af antibegroningsmidler til havmiljøet i Danmark 1997

Aktivstof (kg)	Kobber	Diuron	Irgarol	Sea-Nine	TBT-Sn	Andre
Lystbåde	16.500-33.000	850-1700	11-22 ^{c)}	0	0	150-300
Estimat, Større både	18.000-25.000 ^{a)}	Ukendt	Ukendt	Ukendt	200-1.400 ^{b)}	
Andre kilder ^{d)}	45.000-63.000 ^{a)}	<7-70 ^{e)}	0	0	<14 ^{f)}	0
I alt til havmiljø	~100.000	~2.000	Ukendt	Ukendt	1.400	150

Noter:

- a) Kobber massestrømsanalyse
- b) Organotin massestrømsanalyse
- c) Målinger i fritidshavne i Århus Amt tyder på, at Irgarol koncentrationer svarer til Diuron.
- d) Inkl. luftbåren. udledninger fra rensningsanlæg, udløb fra åer mv.
- e) Estimeret baseret på 1‰ - 1% af forbrug i landbrug når vandløb.
- f) Estimat fra Organotin massestrømsanalyse, ikke kun TBT-tin.

Estimat for udledning af lystbåde er sat til at 1/3-2/3 af indholdet i malingen afgives under sejlads. Producenter forventer, at ca. 30% sidder tilbage ved afrensning (dvs. ca. 2/3 slides af i vandet), mens Århus Amt regner ud, at 170 af 500 kg i Egå Marina slides af under sejlads (dvs. ca. 1/3).. Antages resultaterne fra Århus at gælde som landsgennemsnit findes, at hver af 50000 både bidrager med 0,25 kg, dvs. 12.500 kg kobber fra lystbåde på landsplan. Dette er i underkanten af de ovenfor estimerede 16.500-33.000 kg kobber. Generelt er usikkerheden 50% på tallene i tabel 2.6

Kobber og TBT forventes at findes opkoncentreret i sedimentet nær/i havne og ved spildevandsrecipienter (se gennemgangen ovenfor), og kan derfor give et bidrag fra "gammel" forurening, som ikke er medregnet i ovenstående estimat. For de øvrige stoffer kan der muligvis også med tiden udvikles en pulje i sedimentet.

Under forudsætning af at der ikke sker lovindgreb tyder vores materiale på et tilsvarende niveau i 1998, men forskydninger i markedsandele kan betyde ændringer imellem de individuelle mængder af specielt hjælpestofferne Irgarol, Diuron samt "andre". Der er dog normalt ikke større lagre af skibsmaling hos detailhandlerne efter forårsklargøringen af bådene.

For færgefart betyder overgangen til hurtigfærger at nye silikone og teflonbaserede malingstyper kan tages i anvendelse, med andre egenskaber end de kendte typer. herunder også mindre indhold af antibegroningsmidler. Producenterne angiver, at disse biocidfrie malingstyper fordrer en hastighed på ca. 30 knob for at være effektive, og produkterne markedsføres derfor ikke til lystbåde.

3 Lovgivning og regulering

3.1 Danmark og EU

Anvendelsen af organiske tinforbindelser (som TBT) er reguleret ved den ottende ændring af Rådets direktiv nr. 76/769/EØF, der forbyder brugen af tin-baserede produkter til lystbåde under 25 m's længde. TBT og tilsvarende aktivstoffer er fortsat tilladt i malinger til større skibe, når malingen distribueres og forhandles i beholdere på mindst 20 liter og i øvrigt påføres professionelt. Rådets direktiv nr. 76/769/EØF er gennemført ved Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 1004 af 14. december 1995 om begrænsning af salg og anvendelse af visse farlige kemiske stoffer og produkter til specielt angivne formål (Miljø- og Energiministeriet 1995). I denne bekendtgørelse fastslås:

- at salg af kemiske stoffer og produkter, som indeholder organiske tinforbindelser, er forbudt, når disse er bestemt til at hindre tilgroning med mikroorganismer, planter eller dyr på skibsskrog, med en total længde på under 25 meter, som defineret i ISO 8666, bure, flåd, net eller andre former for apparatur eller udstyr anvendt i havbrug eller skaldyrsbrug, eller på apparatur eller udstyr nedsænket helt eller delvist i vand.

Danmark har gennemført bestemmelserne i Direktiv 76/464/EØF ved Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 (Miljø- og Energiministeriet 1996) om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet. I denne bekendtgørelse fastsættes såkaldte kvalitetskrav for vandmiljøet for tributyltinoxid (TBTO) og kobber.

Kemiske stoffer klassificeres med fareklasser og tilhørende R-sætninger ved Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 829 af 6. november 1997 af listen over farlige stoffer (Miljø- og Energiministeriet 1997), der gennemfører Kommissionens direktiv nr. 93/72/EØF, 93/101/EØF og 94/69/EØF. Blandt de aktive stoffer i antibegroningsmidler er Diuron, kobberforbindelser og tributyltinforbindelser optaget på listen over farlige stoffer (Miljø- og Energiministeriet 1997).

I EU er et direktiv vedrørende markedsføring af biocidholdige produkter under udarbejdelse. På nuværende tidspunkt foreligger der en "Fælles holdning", der har form af et udkast til direktivet. Antibegroningsmidler er en gruppe af biocider, som vil blive omfattet af det kommende direktiv. Direktivet forventes at blive vedtaget indenfor den nærmeste fremtid.

De fleste lande i Europa følger bestemmelserne i den ottende ændring af Direktiv 76/769/EØF, der forbyder anvendelsen af TBT til både, der er mindre end 25 meter. En betydeligt mere omfattende regulering af anvendelsen af antibegroningsmidler findes i Sverige, og denne regulering er beskrevet nedenfor. De norske myndigheder anbefaler en skærpet regulering af TBT på større skibe, hvis der skal opnås en generel reduktion af TBT i det marine miljø (IMO 1997). Uden for Europa kan det nævnes,

at der i Japan ikke er anvendt TBT på skibe, med undtagelse af aluminiumskonstruktioner, siden 1990, idet man finder, at der er tilstrækkelige alternativer (IMO 1997).

3.2 Sverige

I Sverige vurderes antibegroningsmidler på linje med pesticider, hvilket indebærer, at de ikke må importeres eller forhandles uden godkendelse fra Kemikalieinspektionen (KEMI). Den svenske godkendelsespraksis for anvendelse af antibegroningsmidler er følgende (Debourg *et al.* 1993):

Lystbåde

- Godkendelse gives ikke til anvendelse på lystbåde med hjemsted i ferskvandshavne eller i havne i den nordlige del af den Botniske Bugt.
- Godkendelse for anvendelse af antibegroningsmidler på østkysten gives kun for produkter, hvor frigivelsen af kobber er mindre end $75 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ i løbet af de første 14 dage.
- Godkendelse gives ikke for anvendelse af TBT holdige midler på skruer og aluminiumsdele.
- Godkendelse gives ikke for anvendelse af antibegroningsmidler på mindre både, som let kan trækkes op på stranden, dvs. både med en vægt på mindre end 200 kg.
- Godkendelse gives ikke for antibegroningsmidler, som indeholder Sea-Nine eller Diuron, eller hvor frigivelsen af kobber overstiger $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ i løbet af de første 14 dage.
- Rensningsstationer skal etableres for lystbåde. Hvis disse viser sig at være praktisk og økonomisk realistiske alternativer, bør anvendelsen af antibegroningsmidler heller ikke tillades i Østersøen og Nordsøen.

Større skibe

- Godkendelse gives ikke for anvendelse af antibegroningsmidler på skibe, som hovedsagelig sejler i ferskvand eller i den nordlige del af den Botniske Bugt.
- Godkendelse gives ikke til produkter, der indeholder Diuron.
- Godkendelse af produkter, der indeholder Sea-Nine, gives kun til anvendelse på oceangående skibe, der er større end 25 meter.

- Godkendelse af produkter, der indeholder TBTO, gives kun for anvendelse på oceangående skibe, der er større end 25 meter. Frigivelsen af TBTO må ikke overstige $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag}$.

3.3 Andre lande

Der er ikke indført særlig regulering (bortset fra den ottende ændring af Direktiv 76/769/EØF) af antibegroningsmidler til lystbåde i lande som Finland, Norge og Tyskland.

4 Vurdering af miljøfarlighed

4.1 Tributyltinforbindelser

4.1.1 Fysisk-kemiske egenskaber

Tri-n-butyltin (TBT) består af et tetravalent tinatom med 3 kovalent bundne n-butylkæder.

TBT tilsættes bundmaling i en lang række formuleringer, hvor den ledige gruppe er substitueret med forskellige organiske forbindelser eller anioner. I hårde og bløde typer bundmaling er TBT tilsat som bis-TBToxid (TBTO) eller TBTfluorid (TBTFI). I selvpolerende bundmaling er TBT-methacrylat bundet i en copolymer med methyl-methacrylat. Ved hydrolyse af copolymeren frigives TBThydroxid (TBTOH).

I hvilken form, TBT findes i det akvatiske miljø, afhænger bl.a. af pH og salinitet. Ved pH under 6 dominerer TBT^+ , mens det under forhold, der er typisk for danske farvande (pH omkring 8 og en salinitet på 8-35 promille) fortrinsvis vil forefindes som TBTOH (Weidenhaupt *et al.* 1997).

TBT-forbindelser hæmmer den oxidative fosforylering og giver ændringer i mitochondrie-membranerne. Herved påvirkes cellernes energiproduktion. TBT hæmmer cytochrom-P450 systemet, der medvirker ved detoksificering af en lang række stoffer.

En oversigt over TBT's fysisk-kemiske egenskaber er samlet i tabel 4.1.

På baggrund af fordelingskoefficienten kan det forventes, at TBT har en tendens til at binde sig til partikulært organisk materiale i vandet, og dermed sedimentere. Hvor stor betydning dette har, vil dog afhænge af vandets indhold af partikler med bindingskapacitet (i praksis vandets indhold af organisk materiale), og der er da også meget modstridende rapporter om fordelingen mellem partikelbundet og opløst TBT.

Fordeling mellem vand og sediment afhænger på samme måde af sedimentets beskaffenhed, især indholdet af organisk materiale. Målte fordelingskoefficienter er derfor ikke overraskende meget variable (Batley 1996). For danske områder har Jacobsen *et al.* (1997) fundet en $\log K_D$ på 3-4 (K_D i l/kg).

Da adsorptionen til sediment er reversibel, er der sandsynlighed for, at TBT frigives fra sedimentet, hvis koncentrationen i det overliggende vand falder til under ligevægtskoncentrationen. Dette kan meget vel være tilfældet i lystbådehavne, hvor der formodes stadig at være høje koncentrationer af TBT i sedimentet, mens koncentrationen i vandsøjlen må formodes at være lav efter forbudet mod at anvende TBT til skibe <25 m. Risikoen for afgivelse af TBT fra sedimentet er størst ved forstyrrelser af sedimentet, f. eks. ved uddybning af havneområderne.

Tabel 4.1:
TBT's fysisk-kemiske egenskaber mv.

CAS nr.	Se tabel 2.1
Synonymer	Se tabel 2.1 Bu ₃ -Sn-X
Molekylær formel	C ₁₂ H ₂₇ Sn ⁻ X ⁻
Molvægt (TBT ⁺)	290,1
Vandopløselighed	Varierer fra <1 til >200 mg/l, afhængigt af temperatur, pH og ionsammensætning (Fent 1996).
Damptryk (20°C) (TBTO)	1 x 10 ⁻³ Pa (IPCS 1990)
Oktanol/vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	2,2-4,4 (Fent 1996) 3,5-5,1 (Arnold <i>et al.</i> 1997) I havvand: 3,54-3,74 (Mortensen 1993) Afhænger af f.eks. formulering, pH og salinitet.
Sediment/vand fordelingskoefficient (log K _D)	I størrelsesordenen 2-5 (målt) (Batley 1996) 3-4 (beregnet) (Jacobsen <i>et al.</i> 1997)
Nuværende kvalitetskrav (TBTO)	0,001 µg TBTO/l
Klassificering	Sundhedsskadelig (R21) Giftig (R25-48/23/25) Lokalirriterende (R36/38) Må ikke anvendes i spraydåser (aerosolbeholdere). Andre koncentrationer har anden klassificering.
Regulering	Anvendelsesbegrænsning Kvalitetskrav

4.1.2 Koncentrationer i vandmiljø

Koncentrationen af TBT kan angives enten som TBT⁺, TBTOH, TBTO o.lign. eller omregnet til tin (Sn). Vi har valgt at angive alle koncentrationer som tin (Sn). For at omregne til TBT⁺ koncentrationer skal der ganges med 2,44. Andre formuleringer har andre omregningsfaktorer.

Koncentrationer i marint vand

Mange steder i Europa og USA blev der i midten af 1980'erne, før der blev indført restriktioner på brugen af TBT til mindre både, fundet høje koncentrationer af TBT i områder med stor skibsaktivitet, dvs. i og i nærheden af lystbådehavne samt trafik- og værftshavne. Koncentrationen var generelt højest forår og sommer, når de nymalede både blev sat i vandet, men varierede i øvrigt meget i forhold til vandudskiftningen og tidevandet (Fent 1996). De samme forhold er også set i Danmark (f.eks. Zuolian 1987, Mortensen 1993, Kure & Depledge 1994).

Målte koncentrationer af organotin og TBT i havvand fremgår af tabel 4.2.

Tabel 4.2:

Målte koncentrationer af organotin eller TBT (begge som $\mu\text{g Sn/l}$) i havvand.^{a)}

Områdetype	Område	Interval ($\mu\text{g Sn/l}$)	Reference
Lystbådehavne	Typiske konc. før restriktioner (Europa og USA)	0,04-0,2	Fent 1996
	Øresundskysten, sommer 1986 ^{b,c)}	<0,12-0,66	Zuollian 1987
	Nord-øst Fyn, efterår 1989	0,024-0,38	Kure & Depledge 1994
	Udvalgte havne, 1992	<0,009-0,06 ^{c)}	Mortensen 1993
Værfts- og trafikhavne	Typiske konc. før restriktioner (Europa og USA)	0,1-0,2	Batley 1996
	Udvalgte havne, 1992	0,013-0,122 ^{c)}	Mortensen 1993
	Københavns og Århus havn, 1996 hhv. 1997	0,019-0,071	Jacobsen <i>et al.</i> 1997
Lukkede områder og kystområder langt fra havne samt Kattegat	Typiske konc. før restriktioner (Europa og USA)	<0,0004-0,02	Fent 1996
	Kattegat, 1987 ^{d)}	<0,04-0,07	Zuollian 1987
	Nord-øst Fyn, efterår 1989	<0,01	Kure & Depledge 1994
	Kattegat, 1992	0,011-0,014 ^{c)}	Mortensen 1993
	Øresund, 1996	0,004	Jacobsen <i>et al.</i> 1997

a) Da der er benyttet forskellige analysemetoder, der ikke ekstraherer nøjagtigt de samme stoffer, er resultaterne kun vejledende sammenlignelige. Generelt kan anføres, at analyserne er forbedret betydeligt de senere år.

b) Gennemsnit af 6-10 prøver. Koncentrationen var typisk faldende fra inderhavnen og ud. Den højeste målte værdi var 1,05 $\mu\text{g/l}$ (som Sn). Detektionsgrænse: 0,04 $\mu\text{g/l}$ (som Sn). Analysemetoden er tvivlsom.

c) Koncentrationen af totalt organotin. Ud over TBT dækker organotin-bestemmelser også nedbrydningsprodukterne dibutyltin og monobutyltin samt andre organiske tinforbindelser. Det er ikke muligt at estimere, hvor stor en del, TBT udgør.

d) Analysemetoden er tvivlsom.

Da der ikke findes nye analyser af TBT indholdet i vandet i danske lystbådehavne, er det ikke muligt at dokumentere, om der er sket et fald i TBT koncentrationen efter forbudet, eller om koncentrationerne stadig er over kvalitetskravet på 0,0004 $\mu\text{g Sn/l}$. Da koncentrationerne inden forbudet var meget høje, kunne det tænkes, at koncentrationerne - til trods for et fald - stadig ligger over det fastsatte vandkvalitetskrav.

Der er flere steder i bl.a. Frankrig, England og USA rapporteret om faldende TBT koncentrationer i vandet i kystnære områder, efter at forbudet mod brug til mindre både trådte i kraft (refereret i bl.a. Fent 1996, Evans *et al.* 1995). Der er dog også lystbådehavne, hvor der længe efter forbudet stadig blev målt høje koncentrationer af TBT (Alzieu *et al.* 1991, Waite *et al.* 1991, Hugget *et al.* 1992).

I Holland er TBT koncentrationen målt i 6 forskellige lystbådehavne fra forbudet trådte i kraft i 1990 og tre år frem. I 4 af de 6 havne er der i denne periode ikke observeret et signifikant fald i TBT koncentrationen i vandet (Ritsema 1994). Den mere eller mindre konstante TBT koncentration skyldes sandsynligvis TBT frigivelse fra sedimentet, men kan også stamme fra både, der blev malet inden forbudet trådte i kraft, samt fra både, der er blevet malet illegalt efter forbudet.

Da det stadig er tilladt at bruge TBT på fartøjer over 25 m, kan der ikke forventes et fald i TBT koncentrationen i større havne, der hovedsageligt bruges til kommerciel skibstrafik. Det samme gælder relativt lukkede vandområder med lille vandudskiftning og stor trafik af større skibe. Ved at sammenholde Miljøstyrelsens data fra 1992 (0,017 µg Sn/l som organotin) (Mortensen 1993) med data fra 1997 (0,071 µg Sn/l som TBT) (Jacobsen *et al.* 1997) er der, som forventet, tilsyneladende ikke sket et fald i Århus havn. Sammenligningen skal dog tages med forbehold, da der ikke er analyseret for den samme forbindelse, ligesom analysemetoden er optimeret væsentligt i de senere år.

Koncentrationer i marint sediment

TBT adsorberer til partikler og bliver ved sedimentation tilført sedimentet, hvor det kan opkoncentreres til meget høje koncentrationer. Da nedbrydningen af TBT i sediment er meget langsommere end i vand, må det forventes, at der stadig er relativt høje koncentrationer af TBT i sedimentet, især i havne, mange år efter forbudet mod brug til mindre både. Der er dog store variationer, både mellem forskellige havne og inden for den samme havn.

Udenlandske data for typiske maximum-koncentrationer af TBT i havne- og estuarie-sediment ligger omkring 500 µg Sn/kg tørvægt, men der er rapporteret om koncentrationer helt op omkring 4000 µg Sn/kg tørvægt. Selv offshore er der fundet TBT i sedimentet. Således er der fundet 2,2 µg Sn/kg tørstof på 377 m's dybde 25 km ud for Vancouver havn i Canada (refereret i Fent 1996).

Målte koncentrationer i danske områder fremgår af tabel 4.3.

Da ovennævnte data er fra meget forskellige lokaliteter, er det ikke muligt at udtale sig om den tidsmæssige udvikling i TBT koncentrationen i sedimentet i hverken trafikhavne eller lystbådehavne i Danmark.

I Holland er der lavet en monitoring af TBT koncentrationen i sedimentet i 2 lystbådehavne fra 1992 til 1995. Resultaterne viser dels, at der er meget stor forskel på gennemsnitskoncentrationen i de 2 havne (55 hhv 7.200 µg Sn/kg tørvægt), dels at der er stor variation mellem prøvetagningerne. I ingen af havnene kan der spores en tendens til faldende TBT-koncentration i perioden, hvorimod gennemsnitsværdien for 1992-1995 var en faktor 2 lavere end gennemsnitsværdien for 1990-1992 i den ene af havnene. Det tyder således ikke på, at der generelt er sket et markant fald i TBT koncentrationen i sedimentet i hollandske havne (Ritsema 1997).

Tabel 4.3

Målte koncentrationer af organotin eller TBT (begge som $\mu\text{g Sn/kg}$ tørstof) i marint sediment i danske områder.^{a)}

Områdetype	Område	Interval ($\mu\text{g/kg}$)	Reference
Lystbådehavne	Nordøst Fyn, efterår 1989	45-74	Kure & Depledge 1994
	Udvalgte havne, 1992 ^{b)}	80-4.950 ^{c)}	Mortensen 1993
	Sønderjylland, 1994	<30-600 ^{c)}	Blom 1995
Værfts- og trafikhavne	Udvalgte havne, 1992 ^{b)}	300-5.390 ^{c)}	Mortensen 1993
	Sønderjylland, 1994	<30-290 ^{c)}	Blom 1995
	Nær Lindøværftet, 1995	900-17.400	Hansen 1996
Lukkede områder og kystområder langt fra havne samt Kattegat	Nordøst Fyn, efterår 1989	<10-53	Kure & Depledge 1994
	Kattegat, 1992	<50 ^{c)}	Mortensen 1993
	Odense fjord, 1995	6-400	Hansen 1996
	Sønderjyske fjorde, 1996	<1-418	Sønderjyllands Amt 1996
	Odense fjord, 1997	41-198	Jacobsen <i>et al.</i> 1997
	Referenceområde, Fyns Amt, 1997	1,1-1,6	Jacobsen <i>et al.</i> 1997

a) Da der er benyttet forskellige analysemetoder, der ikke ekstraherer nøjagtigt de samme stoffer, er resultaterne kun vejledende sammenlignelige. Generelt kan anføres, at analyserne er forbedret betydeligt de senere år.

b) Maximumværdi af 3 til 10 prøver.

c) Koncentrationen af totalt organotin. Ud over TBT dækker organotin-bestemmelser også nedbrydningsprodukterne dibutyltin og monobutyltin samt andre organiske tinforbindelser. Det er ikke muligt at estimere, hvor stor en del, TBT udgør.

Koncentrationer i biota

Der er store forskelle på koncentrationen af TBT i forskellige arter, selv om de indsamles det samme sted. Det skyldes dels, at forskellige arter opkoncentrerer TBT i forskellig grad, dels at de bliver påvirket via forskellige kilder (vand, sediment, føde).

Nogle muslinger og snegle har en begrænset evne til nedbrydning og udskillelse af TBT. Samtidig hører forskellige arter af muslinger og snegle til de mest følsomme organismer, forstået således at nogle af de laveste effektkoncentrationer er bestemt hos disse arter. Derfor har koncentrationen i disse organismer stor relevans.

Der findes kun få bestemmelser af TBT/organotin koncentrationen i snegle og muslinger fra danske områder. Resultaterne fremgår af tabel 4.4.

Tabel 4.4

Målte koncentrationer af organotin eller TBT (begge som $\mu\text{g Sn/kg}$) i marine mollusker i danske områder.^{a)}

Art	Område og år	Koncentration ($\mu\text{g Sn/kg}$) (TV eller VV) ^{b)}	Reference
Strandsnegl (<i>Littorina littorea</i>)	Lystbådehavne, NØ Fyn, 1989	400-1.160 (TV)	Kure & Depledge 1994
	Sønderjylland, 1994 ^{c)}	<80-1.070 (TV) ^{d)}	Blom 1995
	Århus havn, 1997	61 (VV)	Jacobsen <i>et al.</i> 1997
	Knebel Vig, 1997	8 (VV)	Jacobsen <i>et al.</i> 1997
Almindelig sandmusling (<i>Mya arenaria</i>)	2 km fra Nyborg havn, 1989	14.700 (TV)	Kure & Depledge 1994
	Åben kyst, NØ Fyn, 1989 ^{e)}	250-3.840 (TV)	Kure & Depledge 1994
Purpurnegl (<i>Nucella lapillus</i>)	Hanstholm havn, 1992	70 (VV)	Harding <i>et al.</i> 1992
	Hirtshals havn, 1992	80 (VV)	Harding <i>et al.</i> 1992
	Grenen, 1992	<8 (VV)	Harding <i>et al.</i> 1992
Blåmusling (<i>Mytilus edulis</i>)	Havne, Sønderjylland, 1994 ^{f)}	140-2.560 (TV) ^{d)}	Blom 1995
	Odense Fjord, 1995	150-1.300 (TV)	Hansen 1996
	Århus havn, 1997	94-170 (VV)	Jacobsen <i>et al.</i> 1997
	Knebel Vig, 1997	11 (VV)	Jacobsen <i>et al.</i> 1997

a) Da der er benyttet forskellige analysemetoder, der ikke ekstraherer nøjagtigt de samme stoffer, er resultaterne kun vejledende sammenlignelige. Generelt kan anføres, at analyserne er forbedret betydeligt de senere år.

b) TV = tørvægt, VV = vådvægt.

c) De højeste koncentrationer blev fundet i lystbådehavne med stor aktivitet, mens de laveste koncentrationer blev målt i områder med begrænset fritidssejlsads.

d) Koncentrationen af totalt organotin. Ud over TBT dækker organotin-bestemmelser også nedbrydningsstofferne dibutyltin og monobutyltin samt andre organiske tinforbindelser. Det er ikke muligt at estimere, hvor stor en del, TBT udgør.

e) TBT koncentrationen i sedimentet lå under detektionsgrænsen.

f) Signifikant sammenhæng mellem koncentrationen og lystbådehavnens størrelse.

4.1.3 Omdannelse og nedbrydning

Nedbrydningen af TBT foregår via fraspaltning af butylgrupperne. Nedbrydningsprodukterne bliver således i første omgang dibutyltin, der nedbrydes videre til monobutyltin og til sidst uorganisk tin.

Der er i kystnære områder fundet lave koncentrationer af methyltin, der sandsynligvis stammer fra biomethylering i sedimentet (Batley 1996).

Abiotisk nedbrydning

TBT er en kemisk stabil forbindelse. Der sker derfor ingen eller kun en meget langsom kemisk nedbrydning af stoffet. TBT kan nedbrydes af lys, men det er en langsom proces, der ikke forventes at have den store betydning i det naturlige miljø. Således er halveringstiden ved lysnedbrydning mere end tre måneder, samtidig med at lyset kun trænger ned til en begrænset dybde (Stewart & de Mora 1990).

Bionedbrydning

Biologiske processer er sandsynligvis den vigtigste faktor ved nedbrydningen af TBT.

Nedbrydningen sker hovedsageligt mikrobielt, men der er også påvist nedbrydning hos større dyr som f.eks. krabber og fisk. Nedbrydningen er hurtigere under forhold, der er gunstige for fytoplankton (lys og tilsætning af nitrat), hvilket indikerer, at også fytoplankton kan have betydning for nedbrydningen af TBT.

Nedbrydningen bliver langsommere ved lavere temperatur og højere koncentration af TBT. At nedbrydningen bliver hæmmet ved høje koncentrationer af TBT, skyldes sandsynligvis, at mere følsomme arter bliver forgiftet, og således ikke kan medvirke til nedbrydningen.

Der er rapporteret om halveringstider for (primær) nedbrydning af TBT i marint vand fra 3 til 20 dage ved relativt høje temperaturer, og op til 60 dage ved 5°C (Stewart & de Mora 1990). Halveringstiden for fuldstændig mineralisering er blevet målt til mellem 50 og 75 dage (Batley 1996).

Hastigheden af nedbrydningen i sedimentet kan enten estimeres ud fra laboratorieforsøg eller ud fra analyser af naturlige sedimentkerner.

Nedbrydningen i sedimentet er betydeligt langsommere end nedbrydningen i vandet.

Der er rapporteret om halveringstider for TBT (primær nedbrydning) i laboratorieforsøg under aerobe forhold på 16-23 uger, mens halveringstiden estimeret ud fra dybdeprofiler i sedimentkerner ligger fra 2 til 15 år. Nedbrydningen er meget langsom (>10 år) under anaerobe forhold (Batley 1996, Stewart & de Mora 1990).

Der foreligger kun få undersøgelser på området, og da nedbrydningshastigheden samtidig påvirkes af mange faktorer, f.eks. sedimentets sammensætning og temperaturen, er der stor usikkerhed omkring nedbrydningshastigheden i sedimentet. Det har ikke været muligt at finde oplysninger om nedbrydningshastigheden for fuldstændig mineralisering i sediment.

Sammenfattende kan det konkluderes, at TBT ikke kan anses for at være let nedbrydeligt, hverken i vand eller sediment.

4.1.4 Bioakkumulering

TBT har en stærk tendens til at biokoncentrere. Dette skyldes sandsynligvis, at TBT er hydrofob, hvilket også ses af den høje oktanol/vand fordelingskoefficient. Teoretisk set kan biokoncentrationsfaktoren bereg-

nes ud fra oktanol/vand fordelingskoefficienten, men for TBT's vedkommende er der målt aktuelle biokoncentrationsfaktorer, der langt overstiger den beregnede, teoretiske værdi.

Der er rapporteret biokoncentrationsfaktor (BCF) for TBT i fisk fra 210 til 2.600 (Fent 1996), hvilket giver anledning til at anse stoffet som potentielt bioakkumulerende.

Det må anses for rimeligt sikkert, at bl.a. muslinger og snegle har en meget høj grad af biokoncentrering. Der er rapporteret om målte biokoncentrationsfaktorer i naturen fra <1 til over 500.000 (tørvægt/vand) (Alzieu 1996, Bryan & Gibbs 1991). En dansk undersøgelse angiver biokoncentrationsfaktorer mellem 500 og 10.000 for Strandsnegl (*Littorina littorea*) og mellem 57.000 og 220.000 for Almindelig sandmusling (*Mya arenaria*) (Kure & Depledge 1994).

OSPAR (1996) angiver BCF for muslinger til 116.000 (geometrisk gennemsnit).

Der er en del usikkerhed forbundet med disse værdier. Værdier, der stammer fra målinger i felten, har den indbyggede svaghed, at TBT koncentrationen i vandet er en varierende størrelse. Da en ligevægt først indstilles i løbet af uger eller måneder, har det stor betydning, på hvilket tidspunkt målingerne foretages.

Værdierne angiver forholdet mellem organismen og vandet. Der tages ikke hensyn til, om nogle organismer eventuelt snarere optager TBT fra sedimentet eller deres føde.

Bioakkumulering via føden er påvist hos marine organismer, men hvorvidt det fører til biomagnificering er uklart. Højerestående organismer er i besiddelse af enzymsystemer, der kan nedbryde TBT, men disse enzymsystemer kan hæmmes af høje koncentrationer af TBT (Alzieu 1996).

4.1.5 Effekter på vandlevende organismer

TBT er et bredspektret biocid, dvs. at det er giftigt mod en bred gruppe af organismer, både fotosyntetiserende og heterotrofe. Det virker generelt set toksisk ved at hæmme energiomsætningen i organismene.

Pelagiske organismer

Der foreligger en meget lang række undersøgelser af forskellige TBT-forbindelsers toksicitet overfor pelagiske organismer. Resultaterne er samlet i en lang række reviews, f.eks. Alzieu 1996, Fent 1996, OSPAR 1996. Tabel 4.5 giver en opsummering af disse.

Tabel 4.5

Økotoxikologiske data for effekter af TBT på pelagiske, marine organismer.

Systematisk gruppe	Effektmål	Eksponeringstid	Koncentration (µg Sn/l)
Alger	EC ₅₀	3 - 5 d	0,12-0,44
Alger	LOEC*	18 d	0,04
Krebsdyr	LC ₅₀	48 t - 6 d	0,16-41,8
Krebsdyr	LOEC	6 - 56 d	0,004 - 0,12
Fisk	LC ₅₀	48 t - 21 d	0,36-11,2
Fisk	LOEC	28 - 225 d	0,04-0,2
Bløddyr (Mollusker), juvenile	LC ₅₀	48 t	0,4-1,5
Bløddyr (Mollusker)	EC ₅₀ (vækst)	48 t - 20 d	0,02-0,1
Bløddyr (Mollusker), juvenile	LOEC(Calcificering)		<0,004
	LOEC(imposex)		<0,0004

* Den laveste koncentration, hvor der blev observeret effekt (LOEC, Lowest Observed Effect Concentration)

Referencer: Alzieu 1996, Fent 1996, OSPAR 1996.

Sedimentlevende organismer

Undersøgelser af effekter på muslinger og snegle er meget omfattende. De fleste undersøgelser refererer dog til koncentrationen i vandet, og ikke til koncentrationen i sedimentet. Vurderingen af effekten af TBT i sedimentet er derfor meget usikker.

Eksempler på toksiciteten af TBT over for bundlevende organismer er angivet i tabel 4.6 og 4.7.

Som det fremgår af tabel 4.6 er juvenile stadier og larver langt mere følsomme end voksne. Toksiciteten øges desuden med varigheden af eksponeringen.

De laveste effektkoncentrationer findes hos visse arter af havsnegle, hvor der er indici på, at en TBT koncentration ned til 0,0004 µg Sn/l kan forårsage deformede køns karakterer, hvor havsnegle udvikler mandlige kønsorganer. Dette fænomen kaldes imposex eller intersex, alt efter hvorledes det giver sig udtryk. Der er i dag fundet imposex hos over 100 forskellige sneglearter. Hos nogle arter kan disse deformiteter bevirke, at sneglene bliver sterile ved en TBT koncentration omkring 0,001 µg Sn/l (Alzieu 1996, Oehlmann *et al.* 1996).

Der er en signifikant sammenhæng mellem graden af imposex/intersex og koncentrationen af TBT, hvorfor den kan bruges til at monitere graden af TBT forurening.

Der er således i 1992 fundet udbredt TBT forurening langs Jyllands vestkyst, hvor 97-100% af de undersøgte Purpursnegle (*Nucella lapillus*) på 6 forskellige stationer, både i og udenfor havne, udviste imposex. På 4 af

stationerne vurderedes det, at reproduktionen var nedsat, mens de 2 sidste populationer sandsynligvis var sterile (Harding *et al.* 1992). Der er desuden fundet imposex hos konk-snegle i store dele af Nordsøen (Nicholson & Evans 1997).

Helt nye, endnu ikke publicerede, undersøgelser viser, at imposex hos forskellige arter af konksnegle også er et udbredt fænomen i Kattegat (Jacobsen *et al.* 1997).

Tabel 4.6

Eksempler på toksiciteten af TBT (koncentration i vandet som $\mu\text{g Sn/l}$) over for bundlevende organismer.

Art	Effektmål	Eksponerings tid	Koncentration ($\mu\text{g Sn/l}$)
<i>Mytilus edulis</i> , voksne	LC ₅₀	48 t	114
<i>Mytilus edulis</i> , voksne	LC ₅₀	66 d	0,39
<i>Mytilus edulis</i> , juv.	Hæmning af vækst	7 d	>0,15
<i>Mytilus edulis</i> , larver	LC ₅₀	48 t	0,9
<i>Mytilus edulis</i> , larver	LC ₅₀	15 d	0,04
<i>Crassostrea gigas</i> , voksne	LC ₅₀	48 t	684
<i>Crassostrea gigas</i> , voksne	LC ₅₀	48 d	0,09
<i>Crassostrea gigas</i> , juveniles	Calcificering		<0,004 ^a)
<i>Crassostrea gigas</i> , larver	LC ₅₀	48 t	0,6
<i>Nucella lapillus</i>	Imposex		0,0004

a) De nyeste undersøgelser antyder, at TBT muligvis kan hæmme calcificeringen ved en TBT koncentration på <0,0008 $\mu\text{g Sn/l}$.

Reference: (Alzieu, 1996).

Tabel 4.7

Effekter af TBT (koncentration i sedimentet som $\mu\text{g Sn/kg}$) over for bundlevende organismer.

Art	Effekt	Koncentration ($\mu\text{g Sn/kg}$)	Reference
<i>Arenicola marina</i>	Reduceret nedgravnings-aktivitet	1.000	OSPAR 1996
<i>Arenicola marina</i>	NOEC* (nedgravnings-aktivitet)	100	OSPAR 1996
<i>Littorina littorea</i>	NOEC (intersex)	<50	Bauer <i>et al.</i> 1997

* Den højeste koncentration, hvor der ikke blev observeret effekt (NOEC, No Observed Effect Concentration)

Økosystemer

TBT koncentrationer, der er direkte toksiske for eller påvirker reproduktionen hos nogle organismer, vil have en indirekte effekt på resten af økosystemet. Denne effekt kan dog i nogle tilfælde være svær at forudsi-

ge. Der vil være effekter både på de pågældende arters byttedyr og predatorer.

Effekterne på økosystemer er undersøgt i model-økosystemer, hvor der er fundet færre arter i systemer med 0,2 µg Sn/l som TBT eller højere. Pga. tilstedeværelsen af et stort antal andre forureningsfaktorer har det ikke været muligt at kortlægge effekterne af TBT i naturlige, benthiske samfund (Alzieu 1996).

Der er under Det Strategiske Miljøforskningsprogram lavet en dansk undersøgelse af TBT's effekter i modeløkosystemer, hvor der bl.a. er fundet ændret artssammensætning af alger ved en TBT koncentration på 0,001 µg Sn/l (Petersen & Gustavson 1997).

4.1.6 Forslag til vandkvalitetskriterium for TBT

Der er fastsat et kvalitetskrav for tributyltinnoxid (TBTO) på 0,001 µg/l, hvilket svarer til 0,0004 µg Sn/l (Miljø- og Energiministeriet 1996).

Med den nuværende viden om effektniveauer, hvor der er fundet effekter ved koncentrationer i samme størrelsesorden som vandkvalitetskravet, anbefales det at revidere dette.

Der foreligger toksicitetsdata for et omfattende antal arter fra mange forskellige taxonomiske grupper, hvoraf muslinger og snegle er de mest følsomme. Den laveste effektkoncentration er 0,0004 µg Sn/l. Denne værdi er en LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) og ikke en NOEC (No Observed Effect Concentration). Da TBT desuden har et højt potentiale for bioakkumulering og nedbrydes langsomt, anbefales det at anvende en usikkerhedsfaktor på 100 over for effektkoncentrationen 0,0004 µg Sn/l. Der foreslås derfor et vandkvalitetskriterium på 0,000004 µg Sn/l svarende til 0,00001 µg TBT/l (= 0,01 ng TBT/l).

Til sammenligning har OSPAR (1996) beregnet et "Ecotoxicological Assessment Criterion" ud fra de samme data på 0,00001-0,0001 µg TBT/l.

4.1.7 Forslag til kvalitetskriterium for sedimenter

Et forslag til sedimentkvalitetskriterium for sediment kan, i mangel på toksicitetsdata for sediment, beregnes ud fra kvalitetskriteriet for vand samt fordelingskoefficienten (EU 1997). Værdien, der udledes fra den sidstnævnte beregningsmetode, må betragtes som mere usikker, end hvis kriteriet beregnes ud fra aktuelle toksicitetsdata.

Da kvaliteten og mængden af toksicitetsdata for sedimentlevende organismer ikke giver anledning til en sikker beregning af et sedimentkvalitetskriterium, beregnes dette ud fra kvalitetskriteriet for vand efter EUs retningslinjer (EU 1997) til 0,002-0,3 µg TBT/kg vådvægt sediment.

Til sammenligning har OSPAR (1996) beregnet et provisorisk "Ecotoxicological Assessment Criteria" på 0,001-0,01 µg TBT/kg vådvægt sediment (under antagelse af 20% tørstof i sediment).

4.1.8 Sammenfatning

På baggrund af toksiciteten, nedbrydeligheden og bioakkumuleringen ville TBT kunne klassificeres som "Miljøfarligt" og "Meget giftigt for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet".

Selv de nyeste koncentrationsmålinger for vand ligger langt over både vandkvalitetskravet og effektkoncentrationen, ikke kun i havne, hvor der kan forventes forhøjede TBT koncentrationer. I Øresund, der er et stærkt trafikeret farvand, er der målt en TBT koncentration, der er omkring 10 gange så høj som kvalitetskravet (på 0,001 µg TBTO/l). Da der er fundet effekter ved samme koncentration som vandkvalitetskravet, kan der forventes miljømæssige konsekvenser både i havneområder og mere åbne havområder.

De få, aktuelle målinger af TBT koncentrationer i sedimenter ligger alle langt over forslagene til kvalitetskriterium for sedimentet. F.eks. ligger koncentrationen i de 4 prøver fra 1997 fra Odense Fjord 3-4 størrelsesordener (ca. 1.000-10.000 gange) højere end forslaget til sedimentkvalitetskriterium.

At TBT er et stort forureningsproblem i de danske farvande underbygges også af, at der er observeret udbredte effekter af TBT, i form af imposex hos forskellige arter af konk-snegle, i Kattegat og store dele af Nordsøen. TBT i vandfasen i åbne havområder stammer sandsynligvis udelukkende fra kommerciel skibstrafik.

TBT i vandfasen, specielt i grænselaget mellem vand og sediment, kan desuden stamme fra frigivelse fra sedimentet.

Da TBT nedbrydes meget langsomt i sedimentet, er det sandsynligt, at der stadig findes hotspots med en høj koncentration, der stammer fra brug på lystbåde, ligesom der er nye målinger, der viser høje koncentrationer i kommercielle havne. Da frigivelsen af TBT fra sedimentet ikke kendes, og da der kun foreligger få undersøgelser, hvor effekter relateres til TBT koncentrationen i sedimentet, kender man ikke konsekvenserne af de høje sedimentkoncentrationer for bundlevende organismer. Tilgængeligt TBT i vandet er dog særdeles giftigt for snegle, muslinger og andre organismer, der lever i og på havbunden.

Da TBT langsomt frigives fra sedimentet, kan det give anledning til koncentrationer i vandfasen over sedimentet, der overskrider effektkoncentrationerne for marine organismer. Da frigivelsen øges ved forstyrrelser af sedimentet, kan f.eks. uddybning af havneområder være særligt problematisk.

Da der er observeret effekter af TBT ved koncentrationer i samme størrelsesorden som det nuværende kvalitetskrav på 0,001 µg/l (som TBTO), foreslås vandkvalitetskravet ændret til 0,000004 µg Sn/l (= 0,004 ng Sn/l) svarende til 0,00001 µg TBT/l (= 0,01 ng TBT/l).

Der foreslås et kvalitetskriterium for sediment på 0,002-0,3 µg TBT/kg vådvægt sediment.

4.2 Diuron

4.2.1 Fysisk-kemiske egenskaber

En oversigt over Diurons fysisk-kemiske egenskaber er samlet i tabel 4.8.

Tabel 4.8

Fysisk-kemiske egenskaber for Diuron

CAS nr.	330-54-1
Synonymer	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea ¹
Klassificering	X _n , R48/22
Molekylær formel	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ²
Molvægt	233,10 ²
Vandopløselighed (20°C)	0,035 g/l (20°C) ¹
Damptryk (25°C)	1,1 x 10 ⁻⁶ Pa ³
Oktanolvand fordelingskoefficient (log K _{ow})	2,82 (20°C) ¹ 2,77 (målt) ⁴
Organisk-stof/vand fordelingskoefficient (log K _{oc})	2,6 (målt) ⁵

1: IUCLID 1996, 2: CHEMBANK 1996, 3: Tomlin 1994, 4: LOGKOW 1994, 5: Howard 1991.

Diuron er udviklet som et systemisk virkende ukrudtsmiddel (af phenylureatypen), der hæmmer fotosyntesen (den såkaldte Hill-reaktion) (Du Pont 1991). Derfor forventes alger at være den mest følsomme gruppe blandt de akvatiske organismer.

4.2.2 Koncentrationer i vandmiljø

Forekomsten af Diuron i vandmiljø som følge af midlets anvendelse som antibegroningsmiddel er undersøgt i 4 marine lystbådehavne, 2 ferskvandslystbådehavne, 2 erhvervshavne og 2 marine referenceområder i Århus Amt. Målingerne blev foretaget i foråret 1997, efter at de klargjorte både var sat i vandet. I lystbådehavnene blev der fundet Diuron i koncentrationer mellem 0,000034-0,00107 mg/l. de højeste værdier i de marine lystbådehavne. I en enkelt havn (Egå Marina) blev der både målt i havnen (0,00083 mg/l) og op til 500 meter fra havnen (0,000028 mg/l).

I den samme undersøgelse blev koncentrationen af Irgarol målt, og den samlede belastning af de to ukrudtsmidler i lystbådehavnene blev opgjort til: 0,000092-0,00137 mg/l. 500 meter uden for Egå Marina var der 0,000041 mg/l af de to ukrudtsmidler tilsammen (Århus Amt 1997b).

Århus Amt har endvidere fået analyseret for Diuron og Irgarol i jordprøver og sedimentprøver fra vinterpladser, hvor bådene gøres i stand. Prø-

verne blev udtaget i november 1997, hvor spild fra forårets klargøring af bådene i nogen grad må forventes at være nedbrudt eller udvasket. Jordprøverne (dobbeltpøver fra 3 lystbådehavne) viste koncentrationer af Diuron mellem 0,21 og 1,8 mg Diuron pr. kg tørstof jord. I 3 ud af 4 sedimentprøver kunne Diuron ikke påvises ($<0,02$ mg/kg tørstof), mens der ved en ophalerplads blev målt 0,043 mg Diuron pr. kg tørstof sediment (Århus Amt 1997c).

4.2.3 Omdannelse og nedbrydning

Nedbrydelighed og transport af Diuron er meget velundersøgt i jord. Resultaterne af disse undersøgelser har vist, at Diuron bindes stærkt til jord, det er yderst bestandigt, og hvis det udbringes på jord, vil det forblive i de øverste 5-10 cm af jorden og have en halveringstid på omkring 330 dage (Howard 1991).

Der er færre undersøgelser af nedbrydningen i vandmiljø, men den langsomme nedbrydning, der er fundet i jord, bekræftes af undersøgelser i vandmiljøet.

Abiotisk nedbrydning

Diuron er stabilt i vand, men forsøg har vist, at stoffet i de øverste vandlag kan nedbrydes af sollys (fotolyse). Det vurderes dog, at der højst vil være tale om nogle få procent om sommeren (WRc 1996).

Bionedbrydning

Aerob bionedbrydning

I en standardtest for let bionedbrydelighed fandtes ingen nedbrydning af Diuron i løbet af 4 uger (MITI 1992).

Under iltrige (aerobe) forhold omdannes Diuron ved fraspaltning af methylgrupper med aftagende fytotoksisk effekt til følge (primær nedbrydning). Nedbrydningsprodukterne er: 3-(3,4-dichlorphenyl)-1-methylurea (DCPMU), 3-(3,4-dichlorphenyl)-urea (DCPU) og 3,4-dichloranilin (DCA) (Howard 1991).

Forsøg baseret på vand og sediment fra damme viste langsom omdannelse af Diuron (Howard 1991). I forsøg i damme forsvandt Diuron fra vandsøjlen, men stoffet kunne stadig måles i de øverste lag af sedimentet efter 122 dage (WRc 1996). Laboratorieforsøg med sediment, der var rigt på ler og organisk stof, gav tilsvarende resultater - 13% omdannelse (mest til DCPMU) efter 91 dage. Laboratorieforsøg med sediment fra Rhinen med et lavt indhold af organisk stof resulterede i hurtigere omdannelse (93% efter 91 dage), men også her blev kun en lille del (under 1%) af Diuronen fuldstændig nedbrudt (mineraliseret) (RCC 1988).

Anaerob bionedbrydning

Under iltfrie (anaerobe) forhold nedbrydes Diuron ikke fuldstændigt. Det ene chloratom fraspaltes i løbet af et par måneder, men det resulterende stof (3-(3-chlorphenyl)-1,1-dimethylurea (CPDMU), en isomer af herbicidet monuron) er stabilt under anaerobe forhold (Howard 1991).

Diuron er ikke let bionedbrydeligt, men stoffet kan omdannes ved primær nedbrydning. Der kan ikke forventes en hurtig fuldstændig nedbrydning (mineralisering) af Diuron i de frie vandmasser, og Diuron vil

sandsynligvis ophobes i sedimenter, hvor nedbrydningen vil gå meget langsomt.

4.2.4 Bioakkumulering

Bioakkumulering af Diuron er undersøgt med radioaktivt mærket stof og ved kemisk analyse. Med radioaktivt mærket stof måler man radioaktiviteten i dyrenes væv og beregner derudfra koncentrationen af stof, men man ved ikke, om det er det oprindelige stof eller et nedbrydningsprodukt, man måler. Ved kemisk analyse af dyrenes væv måler man netop det stof, man ønsker at undersøge.

Der er adskillige studier af bioakkumulering af Diuron, der er baseret på radioaktivt mærket stof. Resultater af forsøg med fisk giver BCF-værdier i området 2-290, og BCF for dafnier er fundet til 260, mens værdierne for alger (BCF = 90) og snegle (BCF = 40) ligger lavere. Problemet med disse undersøgelser er, at det er muligt, at man har målt nedbrydningsprodukter af Diuron - og ikke Diuron. Dette underbygges af, at test baseret på kemisk analyse af Diuron i fisk og muslinger gav BCF-værdier på henholdsvis < 2,9-14 og 4,4-6,6. De sidst nævnte værdier anses for mest pålidelige. Dette støttes af, at log P_{ow} er 2,8, hvilket normalt ikke anses for at tyde på stærk bioakkumulering (AQUIRE 1997, WRc 1996, MITI 1992, TNO 1993).

Det skal dog understreges, at der ikke foreligger oplysninger om, giftigheden af Diurons nedbrydningsprodukter, som er akkumuleret i de undersøgte organismer. Derfor bør Diurons bioakkumuleringspotentiale vurderes ud fra de høje BCF-værdier, der er baseret på indholdet af Diuron og dets nedbrydningsprodukter.

Diuron vurderes på dette grundlag at have et moderat bioakkumuleringspotentiale.

4.2.5 Effekter på vandlevende organismer

Der foreligger en række undersøgelser af Diurons toksicitet over for vandlevende organismer. De fleste er gennemført med alger og dyr, der lever i de frie vandmasser (pelagiske). Tabel 4.9 giver en oversigt over resultaterne af disse.

Organismer i vandet

Tabel 4.9*Økotoksikologiske data for effekter af Diuron på organismer i vandet*

Systematisk gruppe	Effektmål	Eksponeringstid	Resultat [mg/l]
Alger	EC50	2 t - 4 d	0,0024 - 0,17
Alger	EC50 (vækst)	7-14 d	0,01 - 0,54
Krebsdyr	LC50	2-4 d	0,16 - 47
Krebsdyr	NOEC* (forplantning)	18-21 d	0,5 - ≥1
Fisk	LC50	2-4 d	1,1 - 120
Fisk	LC50	7 d	7,7
Fisk	NOEC (udvikling + vækst)	60 d	0,0334

* Den højeste koncentration, hvor der ikke blev observeret effekt (NOEC, No Observed Effect Concentration)

Diuron er ikke alene meget giftigt for alger men også for de fleste af de dyregrupper, der er undersøgt. Bortset fra en enkelt test med fisk (som ikke er veldokumenteret) ligger alle effektkoncentrationerne under 100 mg/l for akutte test, og for de længerevarende test er de fundne værdier så lave som 0,0024-7,7 mg/l.

Bundlevende organismer

Resultater af undersøgelser med organismer, der lever i sediment eller på bunden, er samlet i tabel 4.10.

Tabel 4.10*Økotoksikologiske data for effekter af Diuron på bundlevende organismer*

Systematisk gruppe	Effektmål	Eksponeringstid	Resultat [mg/l]
Insekter	LC50	4 d	1,2
Bløddyr (snegle, muslinger)	LC50	4 d	1,3 - 15

Testene med de bundlevende organismer er sandsynligvis gennemført uden sediment i opstillingen, og alle resultater er opgivet som koncentrationen af Diuron i vandet (mg/l). Det er derfor ikke muligt at anvende undersøgelserne til vurdering af effekter af Diuron i sediment

Økosystemer eller samfund

Der er lavet forsøg med samfund af mikroalger, der sidder fastvokset til overflader. Sådanne samfund blev udsat for langvarig påvirkning af Diuron, hvorefter fotosynteseaktivitetens følsomhed for Diuron blev målt. (Det er indres, at Diuron netop er et fotosyntesehæmmende ukrudtsmiddel.) I samfund, der ikke havde været udsat for Diuron, var EC50 = 0,0035-0,0054 mg/l. Samfund, der havde været udsat for Diuron i en koncentration på 0,0093 mg/l eller højere i en måned var mindre føl-

somme. Endvidere blev artssammensætningen af algesamfundene undersøgt under den langvarige påvirkning, og det viste sig, at der var færre arter efter påvirkning med 0,0093 mg/l, mens påvirkning med op til 0,0019 mg/l forøgede artsantallet (Molander & Blanck 1992). Der kan derfor ikke angives en NOEC-værdi for langtidseffekter på samfundet.

Den lave effektkoncentration, der blev fundet for fotosynteseaktivitet (korttidstest) af ikke-påvirkede samfund på $EC_{50} = 0,0035$ mg/l er i samme størrelsesorden som den lavest fundne EC_{50} -værdi (0,0024 mg/l) fra enkeltartstest med alger (tabel 4.9).

En række forsøg, hvor Diuron er blevet brugt til at kontrollere planter i vandhuller eller vandtanke, er refereret af WRc (1996), men kun et enkelt forsøg giver mulighed for at vurdere toksicitet på andre organismer end planter. I denne undersøgelse var der forbigående effekter på myg, døgnfluer og guldsmede ved koncentrationer af Diuron i vandet på 1,5-3 mg/l. Heller ikke her er der angivelse af koncentrationer i sediment, hvor larver af disse insekter lever.

4.2.6 Forslag til vandkvalitetskriterium for Diuron

Der foreligger et forslag til vandkvalitetskriterium (VKK) for Diuron baseret på de ovenfor refererede undersøgelser med pelagiske organismer og anvendelse af de principper, som er opstillet af EUs "Rådgivende videnskabelige komite til undersøgelse af toksiciteten og økotoksiciteten af kemiske stoffer" (CSTE) (EU 1997, Bro-Rasmussen *et al.* 1994). Disse principper er også beskrevet i Miljøprojekt nr. 260 (Miljøstyrelsen 1994) og i Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 44 (Miljøstyrelsen 1995).

Foreliggende VKK-forslag

Det nuværende forslag til vandkvalitetskriterium (VKK) for Diuron er på 0,0001 mg/l = 0,1 µg/l. I dette forslag er bioakkumulerbarheden af Diuron vurderet på baggrund af målte koncentrationer af Diuron (VKI 1997).

Nyt forslag til VKK

Data fra toksicitetsforsøgene anses for at være repræsentative, og datamaterialet omfatter langtidsstudier med organismer fra 3 systematiske grupper (alger, krebsdyr og fisk), hvoraf algerne er den mest følsomme gruppe. (Da alger har meget kort generationstid, strækker en 4-dages algetest sig over flere generationer.)

Endvidere er der resultater af økosystemundersøgelser på algesamfund, der viser effekter i samme koncentrationsområde som laboratorietesten.

Den opgivne effektkoncentration fra laboratorietesten med alger er en EC_{50} -værdi og ikke en NOEC-værdi. Anvendelse af en usikkerhedsfaktor på 10 på resultatet af denne test ($EC_{50} = 0,0024$ mg/l) kan derfor undervurdere toksiciteten af Diuron.

Af denne årsag, og på grund af Diurons langsomme nedbrydning og moderate potentiale for bioakkumulering, foreslås det her at tage udgangspunkt i en usikkerhedsfaktor på 100 (over for $EC_{50} = 0,0024$ mg/l) og derefter runde tallet af til den nærmeste lavere størrelsesorden; dvs.

vandkvalitetskriteriet foreslås nu at være 0,00001 mg/l = 0,01 µg/l for Diuron.

4.2.7 Forslag til kvalitetskriterium for sedimenter

Da der ikke foreligger eksperimentelle undersøgelser af effekter af Diuron i sediment, beregnes et kvalitetskriterium for sediment ud fra kvalitetskriteriet for vand efter EUs retningslinier (EU 1997) til 0,00015 mg Diuron pr. kg vådvægt sediment = 0,15 µg/kg.

4.2.8 Sammenfatning

Diuron er meget giftigt for vandlevende organismer, specielt for alger, da det hæmmer fotosyntesen. Endvidere er stoffet langsomt nedbrydeligt. Det kan ikke forventes at blive nedbrudt væsentligt i de frie vandmasser, men vil sandsynligvis ophobes i sedimenter, hvor nedbrydningen vil være endog meget langsom. Bioakkumuleringspotentialet for Diuron og dets nedbrydningsprodukter er moderat.

Kvalitetskriterier for Diuron foreslås til 0,01 µg/l for vand og 0,15 µg/kg for sediment (vådvægt).

4.3 Kobberforbindelser

4.3.1 Fysisk-kemiske egenskaber

Til skibsmalinger anvendes 3 typer kobberforbindelser: Kobberthiocyanat, kobberoxid og kobber metalpulver.

De fysisk-kemiske egenskaber af disse forbindelser er samlet i tabel 4.11.

Tabel 4.11

Fysisk-kemiske egenskaber for kobberforbindelser

Navn	Kobber thio- cyanat	Kobber oxid	Kobber metal- pulver
CAS-Nr.	1111-67-7	1317-39-1	7440-50-8
Klassificering	-	Xn; R22	-
Molekylær formel	CuSCN	Cu ₂ O	Cu
Molvægt	121,64	143,14	63,57
Vandopløselighed (20°C) mg/l	0,005	Uopløseligt	Uopløseligt
Damptryk (25°C)	-	-	-
Oktanøl-vand fordelings- koefficient (log P _{ow})	0,3	-	-

Kilde: IUCLID 1996.

4.3.2 Koncentrationer i vandmiljø

I Danmark er der målt koncentrationer af kobber i mg/kg tørstof niveauet i sedimenter, f.eks. 25-35 mg/kg i Roskilde Fjord/Øresund (Stuer-

Lauridsen *et al.* 1996) og 0,1-87 mg/kg tørstof i Nordsøen (Karup 1994, ICES 1995). Kobber-koncentrationerne i havvand er væsentligt lavere, idet der er målt 0,4-4 µg/l ved Skagerak-fronten (Frimer-Larsen 1993) og 0,5-1,5 µg/l i Roskilde Fjord/Øresund (Stuer-Lauridsen *et al.* 1996. Indholdet af kobber i åvand svarer til niveauet i havvand, dvs. 0,7-1,3 µg/l (Jensen 1991).

I Sverige angives baggrundsværdierne for kobber at være 0,1-0,5 µg/l i ferskvand og 0,3-0,8 µg/l i Østersøen samt 0,2 µg/l i Nordsøen. I Østersøen er der dog målt op til 1,0-2,8 µg/l. De svenske baggrundsværdier for sediment angives til 23-30 mg/kg tørvægt i ferskvand og 10-40 mg/kg tørvægt i Østersøen (Debourg *et al.* 1993).

4.3.3 Omdannelse og nedbrydning

I modsætning til organiske forbindelser er metaller ikke nedbrydelige. Kobber, der er tilført miljøet, vil forblive der som kobber. Det kan optræde på forskellige former: Som metallet kobber eller som frie kobberioner, det kan være bundet til andre ioner som uopløselige salte, eller kobberet kan være bundet til organisk stof eller lerpartikler. I mange tilfælde vil kobber, der er bundet på en eller anden måde, ikke kunne optages af levende organismer og derfor ikke være giftigt, hvilket diskuteres nedenfor. Men uanset om det er giftigt eller ej vil det forblive i miljøet, og jo mere kobber, der tilføres, des mere kobber vil der ophobes.

Kobber, der er bundet til opløst organisk materiale eller partikler vil som oftest ophobes i sedimenter. Her vil det, afhængigt af forholdene, kunne blive bundet stærkere – eventuelt på en anden måde (f.eks. som kobbersulfid under iltfattige forhold) – eller kunne blive frigivet igen til vandet. Endvidere vil det kunne blive indtaget af organismer, der æder sediment, og det kan ikke udelukkes, at kobberet vil blive optaget af sådanne organismer gennem tarmkanalen.

4.3.4 Bioakkumulering

Kobber er et mikronæringsstof, som levende organismer har brug for i små mængder. Højerestående organismer som fisk kan regulere indholdet af kobber i organismen og kan ophobe kobber til en vis grad i leveren men ikke i musklerne. Forekommer kobber i omgivelserne og/eller føden i meget lave koncentrationer, kan opkoncentrering derfor skyldes, at organismen "har brug for" kobberet. Der foreligger ikke oplysninger om koncentrationerne af kobber og de anvendte organismers krav til kobber i de citerede undersøgelser. I korttidsstudier med alger (½-2 dage) er der målt BCF-værdier på 1-40. I langtidsstudier med insekter og muslinger ligger værdierne væsentligt højere: I et 28-dages studie med myggelarver – sandsynligvis i sediment - er der fundet en BCF-værdi på 5.830; endvidere er der fundet BCF-værdier på 5.000-10.000 i muslinger over en periode på 2-3 år (AQUIRE 1997). BCF-værdier mellem 400 og 90.000 er fundet for plankton og visse lavere organismer (Debourg *et al.* 1993).

4.3.5 Effekter på vandlevende organismer

Kobbers toksicitet over for levende organismer afhænger af hvilken form, det optræder i. I vandmiljø anses kobberioner (Cu^{2+}) for at være den form, der er (mest) giftig. Det mest relevante er derfor at vurdere kobbers toksicitet ud fra forekomsten af frie kobberioner – og ikke blot ud fra den samlede koncentration af kobber i miljøet. Dette forudsætter dog, at man ved, hvilken form kobberet forekommer i, og dette afhænger af mange faktorer, bl.a. vandets saltholdige, kalkindhold, surhedsgrad og indhold af organisk stof (specielt opløst organisk stof). Selv i så lille et område som de danske farvande varierer disse faktorer meget fra sted til sted – og i løbet af året. Endvidere er betydningen af de enkelte faktorer og deres gensidige påvirkning ikke fuldt belyst og bl.a. derfor meget omdiskuteret. Derfor kan en generel vurdering af kobber ikke baseres på beregninger af, hvor meget af kobberet, der er frit og eventuelt giftigt.

Endvidere er der ikke i det foreliggende materiale oplysninger om omfang og hastighed af frigivelse af kobber fra skibsmaling eller om, hvilken form kobberet er på.

Organismer i vandet

Tabel 4.12 viser en oversigt over toksiciteten af kobber over for forskellige grupper af vandlevende organismer. De anvendte data stammer fra forsøg med kobber metalpulver, og data af høj kvalitet er udvalgt blandt flere hundrede resultater. Der er kun fundet enkelte studier, hvor kobberoxid eller kobberthiocyanat har været undersøgt, og resultaterne afviger ikke væsentligt fra resultaterne med kobber.

Tabel 4.12

Økotoxikologiske data for effekter af kobber på organismer i vandet. Der er overvejende anvendt data fra studier af høj kvalitet; kun for alger er data af noget lavere kvalitet.

Systematisk gruppe	Effektmål	Eksponerings tid	Resultat [mg/l]
Alger	LC50/EC50 vækst	1t-5d	0,01-0,55
Alger	NOEC*	2-3d	0,009-0,049
Alger	NOEC	19-20d	0,01
Krebsdyr	LC50	2-4d	0,0075-0,32
Krebsdyr	LC50 (opløst Cu)	2d	0,019-0,084
Krebsdyr	EC50 (forplantning)	7d	0,01-0,02
Krebsdyr	NOEC (forplantning)	7-10d	0,04-0,22
Fisk	LC50	4d	0,024-21
Fisk	LC50 (opløst Cu)	4d	0,098-0,60
Fisk	EC50 (anomaliteter + klækning)	12d	0,075-0,19
Fisk	NOEC (overlevelse + klækning)	12-42d	0,01-0,12
Insekter	LC50	1-10d	23,6-0,20
Bløddyr (snegle, muslinger)	LC50	1-4d	0,03-9,3
Bløddyr (muslinger)	EC50 (lukning)	1-6d	0,04-<0,02
Pighude (søpindsvin)	NOEC (forplantning + udvikling)	½-1t	0,0031-0,066
Hjuldyr	LC50	1d	0,063
Hjuldyr	NOEC (bevægelse)	3t	0,006
Orme	LC50	28d	0,044

* Den højeste koncentration, hvor der ikke blev observeret effekt (NOEC, No Observed Effect Concentration)

Det fremgår, at kobber er meget giftigt for vandlevende organismer. Foruden de ovennævnte værdier, angives kobber at give ikke-dødelige effekter ved så lave koncentrationer af ioner (Cu^{2+}) som 0,001-0,8 mg/l (Debourg *et al.* 1993).

I to studier er koncentrationen opgivet som "opløst kobber" (kobberioner), men for flertallet af resultaterne er der ingen oplysning om, på hvilken form kobberet befinder sig i. Det må derfor formodes, at der er tale om den totale koncentration af kobber. Sandsynligvis har forholdet mellem koncentrationen af totalt kobber og tilgængeligt kobber varieret meget mellem de forskellige studier - også selvom der er tale om kvalitetsstudier. Dette antages at være grunden til, at der ikke ses den almindelige sammenhæng mellem L(E)C50-værdier fra korttidsstudier og NOEC-værdier fra langtidsstudier. F.eks. er den laveste LC50-værdi for 2-4-dages krebsdyr-studier en faktor 5 lavere end den laveste NOEC-værdi fra 7-10-dages studier, hvor forplantning hos krebsdyr er målt.

Tabel 4.13

Økotoksikologiske data for effekter af kobber på bundlevende organismer.

Systematisk gruppe	Effektmål	Eksponerings tid	Resultat
Insekter ^A	LC50	10d	0,20 mg/l
Insekter ²	LC50	10d	1.026 mg/kg TS
Krebsdyr ^A	LC50	10d	0,028 mg/l
Krebsdyr ²	LC50	14d	247 mg/kg TS
Orme ^A	LC50	28d	0,044 mg/l
Krebsdyr ¹	LC25	28d	998 mg/kg TS
Krebsdyr ¹	EC25 (vækst)	28d	330 mg/kg TS
Krebsdyr ²	LC50	10d	185 mg Cu ₂ O/kg TS ≈ 164 mg Cu/kg TS

A: AQUIRE 1997, 1: Borgmann & Norwood 1997, 2: Bard 1997a

De tre studier, hvor koncentrationen er opgivet som mg/l kan være udført i vand uden sediment. De øvrige studier tyder på, at kobber i sediment kan forårsage effekter på sedimentlevende dyr ved koncentrationer, der overstiger 100 mg/kg (tabel 4.13).

Økosystemer

En undersøgelse af følsomheden af mikroalgesamfund i ferskvand over for bl.a kobber viste, at de fritlevende (pelagiske) alger var mere følsomme end de fastsiddende mikroalger, der kunne vokse på glasplader. Følsomheden blev målt ved fotosyntese-aktiviteten med forskellige kobberkoncentrationer i vandet. EC50 var 0,039-0,058 mg/l for fritlevende (planktoniske) alger og 0,35-0,47 mg/l for fastsiddende. Følsomheden ændredes, hvis algesamfundene blev udsat for konstante kobberkoncentrationer i 3 uger. Efter at være udsat for 0,015 mg/l, kunne de planktoniske algesamfund tåle op til 2 mg/l uden at blive påvirkede, og bare 0.001 mg/l bevirkede ændringer i følsomheden. Dette tyder på, at algesamfundene er blevet ændrede som følge af kobbereksposeringen, og denne ændring blev igangsat ved 0.001 mg/l, der var den laveste koncentration, hvor der blev observeret effekter (LOEC, Lowest Observed Effect Concentration) (Gustavson & Wängberg 1995).

I havmiljø angives det, at kobber i sediment er vist at påvirke dyresamfundene i koncentrationer på 100-150 mg/kg tørvægt (Debourg *et al.* 1993).

4.3.6 Vandkvalitetskriterier for kobber

For organismer, der lever i vandet (pelagiske), foreligger der et stort antal undersøgelser af kobbers giftighed. De viste resultater er overvejende fra studier, der vurderes at være af høj kvalitet.

På grund af de særlige forhold for kobbers tilgængelighed i forsøgsopstillingerne, kan man ikke uden videre beregne et vandkvalitetskriterium for kobber ud fra de i tabel 4.12 angivne værdier.

Der er foreslået eller fastsat "kriterier" for kobber i en række lande. I flere lande arbejdes der dels med et "kriterium", der angiver, hvornår der skal gribes ind, dels med ét, der angiver "kvalitetsmål", dvs. hvilke koncentrationer man mener, der maksimalt burde være i miljøet. De førstnævnte er sammenlignelige med de her foreslåede vandkvalitetskriterier. For kobber varierer de foreslåede vandkvalitetskriterier fra 2-4 µg/l (afhængigt af vandets hårdhed) (Canada) til 112 µg/l (EU) for ferskvand. I USA er der fastsat kriterier for ferskvand og saltvand på henholdsvis 12 µg/l og 2,9 µg/l (VROM 1995). Disse værdier har man valgt at gøre gældende i Danmark, men angiver dog, at datagrundlaget ikke er endeligt kvalitetsvurderet. (Miljø- og Energiministeriet 1996).

Det er oplyst, at man i USA har ændret det ovenfor citerede vandkvalitetskriterium på 2,9 µg/l til 4,8 µg/l (US-EPA 1995, citeret af Nordox 1997).

I laboratorieforsøg er der fundet effekter af kobber på niveau med og ved lavere koncentrationer end flere af de nævnte vandkvalitetskriterier. Den laveste NOEC-værdi, i tabel 4.12 er 0,0031 mg/l = 3,1 µg/l, og det laveste vandkvalitetskriterium er 2 µg/l. Dette skyldes sandsynligvis, at der er store forskelle på biotilgængeligheden af kobber under forskellige miljøforhold, og at denne er højest i laboratorieforsøg, hvor forsøgsbetingelserne er tilrettelagt, så biotilgængeligheden af stofferne maksimeres mest muligt.

Der foreslås ikke noget nyt vandkvalitetskriterium for kobber.

4.3.7 Kvalitetskriterier for sedimenter

I Holland og Canada er der fastsat sedimentkvalitetskriterier for ferskvand på henholdsvis 142 og 35,7 mg/kg, og i Canada et for saltvand på 18,7 mg/kg (tørvægt/vådvægt ikke oplyst) (VROM 1995).

I de citerede resultater er den laveste LC50-værdi (for krebsdyr) 164 mg kobber pr. kg sediment tørvægt. Denne værdi er af samme størrelsesorden som det hollandske sedimentkvalitetskriterium (forudsat dette er opgivet pr. kg vådvægt af sediment).

Der foreslås ikke noget kvalitetskriterium for sedimenter for kobber.

4.3.8 Forslag til økotoksikologisk jordkvalitetskriterium for kobber
Der er i Danmark af Danmarks Miljøundersøgelser foreslået et jordkvalitetskriterium for kobber på 30 mg/kg tørvægt jord (Miljøstyrelsen 1995a).

4.3.9 Sammenfatning

Kobber er meget giftigt for vandlevende organismer, men giftigheden afhænger af fysisk-kemiske faktorer som vandets pH, hårdhed og indhold af organisk materiale. Det er derfor omdiskuteret, hvorvidt kvalitetskriterier for kobber kan/bør fastlægges generelt, eller hvorvidt der bør fastlægges kriterier lokalt ud fra de fremherskende forhold på stedet.

Forslag til kvalitetskriterier for kobber bør baseres på en gennemgang af flere forhold, f.eks.:

- kobbers biotilgængelighed i forskellige vandmiljøer.
- sammenligning af målte koncentrationer med levende organismers behov for kobber som mikronæringsstof
- retningslinier for fastsættelse af kvalitetskriterier i lande, der anvender kvalitetskriterier med angivelse af højere koncentrationer end de koncentrationer, hvor der er fundet effekter i laboratorietest.

Der foreslås ikke kvalitetskriterier for kobber.

4.4 Zinkpyrithion

4.4.1 Fysisk-kemiske egenskaber

Til skibsmalinger anvendes zink som forbindelsen zinkpyrithion.

Samtlige oplysninger vedrørende dette stof er modtaget fra Olin Chemicals i England (Olin 1997). Der er fremsendt fuldt dokumentationsmateriale, men det har inden for projektets rammer kun været muligt at anvende firmaets oversigt og opsummering af resultaterne af undersøgelserne. En egentlig vurdering af kvaliteten af de pågældende data har derfor ikke været mulig. Enkelte oplysninger om zink i miljøet er medtaget fra andre kilder.

De fysisk-kemiske egenskaber af zinkpyrithion er samlet i tabel 4.14.

Tabel 4.14:*Fysisk-kemiske egenskaber for zinkpyrithion*

CAS nr.	13463-41-7
Synonymer	Bis(1-hydroxy-2[1H]-pyridinethionato-O-S)-(T4)zink, Zink Omadine
Klassificering (to produkter)	T, R22, R23, R41, R38 + X _n , R20/22, R36/38
Molekylær formel	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ Zn
Molvægt	317,68
Vandopløselighed	6 mg/l
Damptryk (25°C)	Ikke fordampeligt
Oktanolvand fordelingskoefficient (log K _{ow})	0,97
Organisk-stof/vand fordelingskoefficient (log K _{oc})	2,9-4,0

Zinkpyrithion er et bredt virkende biocid, der skulle kunne bekæmpe et spektrum af svampe, bakterier, mug og gær - foruden at være et effektivt antibegroningsmiddel. Zinkpyrithion anvendes bl.a. i hårplejemidler som f.eks. skælshampoo.

4.4.2 Koncentrationer i vandmiljø

Der er så vidt vides ikke foretaget analyser af zinkpyrithion i vandmiljøet. Der er opgivet koncentrationer af zink (Zn) i Nordsøen: Ved den danske kyst og i Tyske Bugt var koncentrationerne af opløst zink 1,0-5,0 µg/l, mens indholdet i sediment i Nordsøen som helhed opgives til 3-510 mg/kg sediment tørvægt (North Sea Task Force 1993).

4.4.3 Omdannelse og nedbrydning

Zinkpyrithion nedbrydes ved fraspaltning af zink, hvorefter resten af molekylet omdannes til forskellige stoffer afhængigt af forholdene.

Abiotisk nedbrydning

For hydrolyse ved 25°C i ferskvand er halveringstiden 99-123 dage inden for et pH interval på pH 5-9; i saltvand er den 96 dage (pH ikke oplyst). Nedbrydningsprodukterne betegnes som omadindisulphid og omadinsulfinsyre, hvor "omadine" antages at være synonymt med pyrithion.

Fotolyse (25°C) er målt i ferskvand (pH=9) og i saltvand. Halveringstiderne var henholdsvis 13 minutter og 17½ minutter. Det vigtigste nedbrydningsprodukt var pyridin-2-sulfonsyre, som udgjorde 70% af aktiviteten efter 30 dage.

Zinkpyrithion kan således omdannes meget hurtigt ved fotolyse. Hvorvidt dette foregår i praksis i vandmiljøet kan dog ikke vurderes på det foreliggende grundlag. Nedbrydningsproduktet (pyridin-2-sulfonsyre) synes derimod at være stabilt for abiotisk nedbrydning.

Bionedbrydning
Aerob bionedbrydning

Nedbrydning under aerobe forhold (25°C) er undersøgt i ferskvand og saltvand over 30 dage. Mineraliseringen af zinkpyrithion (dvs. fuldstændig nedbrydning) var 11,9% i ferskvand og 0,1% i saltvand (hvilket giver en estimeret halveringstid i størrelsesordenen måneder til år). Stoffet er altså ikke let nedbrydeligt under aerobe forhold. Zinkpyrithion blev omdannet til stabile nedbrydningsprodukter i to trin (primær nedbrydning): For det første trin var halveringstiden <1½ time, for det andet, 12-15 dage. Ikke-ekstraherbare nedbrydningsprodukter udgjorde op til 64% i fersk- og op til 38% i saltvand. Disse nedbrydningsprodukter angives at være bundet til sediment i forsøgsopstillingen. Der blev fundet en række nedbrydningsprodukter, herunder disulfider og sulfonsyre-derivater. Der blev også fundet kobberpyrithion, som er mere stabilt og mindre opløseligt end zinkpyrithion.

Endvidere foreligger resultater af nedbrydningsforsøg med lave koncentrationer af zinkpyrithion (45 µg/l). Disse forsøg viste, at der hverken dannedes disulfider eller kobberpyrithion. Et af de væsentligste nedbrydningsprodukter var 2-pyridin N-oxid thiosulfat, som synes at blive bundet til sedimentet.

Anaerob bionedbrydning

Nedbrydning under anaerobe forhold (25°C) er undersøgt i ferskvand og saltvand i perioder på op til 90 dage. Mineraliseringen af zinkpyrithion var 0,5 % i ferskvand og 1,2 % i saltvand. Dette tyder på, at stoffet ikke nedbrydes under anaerobe forhold. Zinkpyrithion blev omdannet til stabile nedbrydningsprodukter i to trin (primær nedbrydning): For det første trin var halveringstiden <2 timer, for det andet 13-26 timer. Ikke-ekstraherbare nedbrydningsprodukter udgjorde op til 35% i fersk- og op til 12% i saltvand. Disse nedbrydningsprodukter angives at være bundet til sediment i forsøgsopstillingen. Efter 90 dage blev 50% og 73% af den tilsatte radioaktivitet (i hhv. fersk- og saltvand) fundet i vandfasen, så en del af nedbrydningsprodukterne forbliver altså opløst i vandet. Der blev identificeret en række nedbrydningsprodukter, herunder disulfider, sulfin- og sulfonsyrer af pyridin-N-oxid samt pyridin thiosulfat. Der blev også fundet kobberpyrithion, som er mere stabilt og mindre opløseligt end zinkpyrithion.

Nedbrydning under anaerobe forhold er undersøgt ved lave koncentrationer af zinkpyrithion (45 µg/l). De væsentligste nedbrydningsprodukter i disse studier opgives at være pyridin thiosulfat og 2-mercaptopyridin, hvorimod der ikke skulle være målt disulfider eller kobberpyrithion.

Zinkpyrithion kan således hurtigt omdannes ved fotolyse, men omfanget heraf i miljøet kan ikke vurderes. Biologisk omdannelse af zinkpyrithion sker også hurtigt under både aerobe og anaerobe forhold, men nedbrydningsprodukterne er stabile, og stoffet kan ikke betegnes som let bionedbrydeligt. En del af nedbrydningsprodukterne forbliver i vandet, mens andre bindes til sedimentet.

4.4.4 Bioakkumulering

Zinkpyrithion forventes ikke at blive ophobet i levende organismer, da stoffets omdannelse (primært nedbrydning) er meget hurtig. Der foreligger ikke oplysninger om bioakkumulering af de mere stabile nedbryd-

ningsprodukter. Der skulle være udført en undersøgelse af bioakkumulering af kobberpyrithion i fisk, men denne undersøgelse kan ikke vurderes med henblik på muligheden for akkumulering af nedbrydningsprodukter.

4.4.5 Toksicitet over for akvatiske organismer

Da zink meget hurtigt fraspaltes under påvirkning af lys og bionedbrydning, bør vurderingen af zinkpyrithions økotoxikologiske egenskaber omfatte zink. Dette har ikke været muligt inden for projektets rammer.

Organismer i vandet

Tabel 4.15 viser en oversigt over toksiciteten af zinkpyrithion over for forskellige grupper af akvatiske organismer.

Tabel 4.15

Økotoxikologiske data for effekter af zinkpyrithion på organismer i vandet. Alle koncentrationer er målte koncentrationer, forsøgene med dyr er udført med gennemstrømning.

Systematisk gruppe	Effektmål	Eksponeringstid	Resultat [mg/l]
Alger	EC50	120t	0,028
Alger	NOEC*	120t	0,0078
Krebsdyr	EC50	48-96t	0,0036-0,0063
Krebsdyr	NOEC (forplantning)	21d	0,0027
Fisk	EC50	96t	0,0026-0,0032
Østers	EC50 (skalaf sætning)	96t	0,022

* Den højeste koncentration, hvor der ikke blev observeret effekt (NOEC, No Observed Effect Concentration)

Det ses, at zinkpyrithion er meget giftigt for alle grupper af organismer. Det synes mindre giftigt for alger end for de øvrige grupper, men denne test er ikke gennemført med gennemstrømning, og det oplyses, at koncentrationen var ret konstant gennem en 5-dages forsøgsperiode. Det er oplyst, at testen er gennemført med stærkt reduceret lysstyrke, og at de bølgelængder, der nedbryder zinkpyrithion, var filtreret fra. En egentlig vurdering af algetesten forudsætter en gennemgang af selve rapporten fra forsøget med henblik på vurdering af bl.a. eksponeringskoncentrationen og algernes vækst under de nedsatte lysforhold.

Da omdannelsen af zinkpyrithion - specielt ved fotolyse - er meget hurtig, er toksiciteten af nogle af nedbrydningsprodukterne undersøgt. Det dominerende nedbrydningsprodukt ved fotolyse er pyridin-2-sulfonsyre, og resultaterne af test med dette stof er samlet i tabel 4.16.

Tabel 4.16

Økotoksikologiske data for effekter af pyridin-2-sulfonsyre på organismer i vandet. Det er ikke oplyst, hvorvidt der er tale om målte koncentrationer, forsøgene med dyr er udført med gennemstrømning

Systematisk gruppe	Effektmål	Eksposeringstid	Resultat [mg/l]
Alger	EC50	120t	28,8
Krebsdyr	EC50	48-96t	>127-71,3
Fisk	LC50	96t	58,8->137
Østers	LC50 (skalafsætning)	96t	99,2

Det ses, at dette nedbrydningsprodukt er 3-4 størrelsesordener mindre giftigt end zinkpyrithion. I modsætning til zinkpyrithion synes pyridin-2-sulfonsyre at være mest giftigt for alger.

Tilsvarende forsøg er gennemført med to andre nedbrydningsprodukter: "omadin"disulfid og "omadin"sulfonsyre. Giftigheden af "omadin"sulfonsyren (der angives at være stabil) er på niveau med giftigheden af pyridin-2-sulfonsyre, mens L(E)C50-værdierne for disulfidet er væsentligt lavere; for fisk og krebsdyr er de på niveau med giftigheden af zinkpyrithion. Der foreligger ikke resultater af test med de pyridinforbindelser, der angives at være væsentlige nedbrydningsprodukter af bionedbrydning ved lave koncentrationer af zinkpyrithion.

Bundlevende organismer

Der foreligger ikke undersøgelser af zinkpyrithions effekter på bundlevende organismer.

Økosystemer

Der foreligger ikke undersøgelser af zinkpyrithions effekter i økosystemer.

I en undersøgelse af følsomheden af mikroalgesamfund i ferskvand over for bl.a zink blev fotosyntese-aktiviteten af planktoniske alger målt med forskellige zinkkoncentrationer i vandet. EC50 var ca. 0,1 mg zink/l (Gustavson & Wängberg 1995).

4.4.6 Forslag til vandkvalitetskriterium for zinkpyrithion

Der foreligger toksicitetsdata fra korttidsstudier med en række organismer. Data fra toksicitetsforsøgene anses for at være repræsentative, og datamaterialet omfatter langtidsstudier med organismer fra 2 systematiske grupper; alger og krebsdyr. (Da alger har meget kort generationstid, strækker en 4-dages algetest sig over flere generationer.) Langtidsstudierne omfatter dog ikke den gruppe, der synes mest følsom ud fra korttidsstudier: fisk.

Da zinkpyrithion ikke er let bionedbrydeligt, da bioakkumulerbarheden af dets nedbrydningsprodukter ikke kan vurderes på grundlag af den foreliggende gennemgang af datamaterialet, og da i det mindste et af stoffets nedbrydningsprodukter er lige så giftigt som zinkpyrithion, foreslås det, at en usikkerhedsfaktor på 100 anvendes på den laveste NOEC-

værdi, der er 0,0027 mg/l for krebsdyr. Dette giver - ved afrunding til nærmeste hele størrelsesorden - et vandkvalitetskriterium på 0,00001 mg/l = 0,01 µg/l for zinkpyrithion.

Et forslag til vandkvalitetskriterium for det væsentlige nedbrydningsprodukt, pyridinsulfonsyre, må baseres på den laveste af de tre L(E)C50-værdier (28,8 mg/l for alger). Derfor anvendes en usikkerhedsfaktor på 1000, hvilket ved afrunding giver et forslag til vandkvalitetskriterium for pyridinsulfonsyre på 0,01 mg/l.

Der er foreslået vandkvalitetskriterier for zink i Holland (2 µg/l) og i England (10 µg/l). I USA er der fastsat kriterier for ferskvand og saltvand på henholdsvis 110 µg/l og 86 µg/l. Disse værdier har man valgt at gøre gældende i Danmark, men angiver dog, at datagrundlaget ikke er endeligt kvalitetsvurderet (North Sea Task Force 1993, VROM 1995, Miljø- og Energiministeriet 1996)

4.4.7 Forslag til kvalitetskriterium for sedimenter

Da der ikke foreligger eksperimentelle undersøgelser af effekter af zinkpyrithion i sediment, beregnes et kvalitetskriterium for sediment ud fra kvalitetskriteriet for vand efter EUs retningslinier (EU 1997). Da fordelingskoefficienten mellem organisk stof og vand er opgivet til at ligge i intervallet $\log K_{oc} = 2,9-4,0$, beregnes en værdi for hvert yderpunkt. Forslaget til sedimentkvalitetskriterium bliver således også et interval: 0,00003-0,0004 mg zinkpyrithion pr. kg vådvægt sediment = 0,03-0,4 µg/kg.

I Canada er der fastsat sedimentkvalitetskriterier for zink på 123,1 mg/kg i ferskvand og 124 mg/kg i saltvand (VROM 1995).

4.4.8 Økotoksikologisk jordkvalitetskriterium for zink

Der er i Danmark af Danmarks Miljøundersøgelser foreslået et jordkvalitetskriterium for zink på 100 mg/kg tørvægt (Miljøstyrelsen 1995a).

4.4.9 Sammenfatning

Zinkpyrithion kan omdannes meget hurtigt i vandmiljø, enten ved fotolyse eller ved bionedbrydning. De resulterende nedbrydningsprodukter er stabile.

Toksiciteten af tre nedbrydningsprodukter er undersøgt, og de to af dem er væsentligt mindre giftige end zinkpyrithion, medens det tredje er omtrent lige så giftigt.

Det kan på baggrund af den hidtil foretagne gennemgang af resumeer af de udførte undersøgelser ikke vurderes, hvor stor en del af nedbrydningsprodukterne, der vil høre til den mindre giftige gruppe.

En mere detaljeret vurdering af zinkpyrithion forudsætter en omhyggelig vurdering af undersøgelser, der er udført af producenten. Dette har ikke været muligt inden for rammerne af dette projekt.

Kvalitetskriterier for zinkpyrithion foreslås til 0,01 µg/l for vand og 0,03-0,4 µg/kg for sediment (vådvægt).

4.5 Irgarol

Materialet om Irgarol er i dag omfattende. Ud over publicerede artikler om effekter og forekomst af Irgarol i miljøet er der et meget stort materiale, som er udarbejdet af producenten. Grundlaget i denne udredning er publicerede artikler, den svenske Kemikalieinspektions rapport fra 1993 (Debourg *et al.* 1993) og en rapport udarbejdet af Bard (1997). Producentens mange tekniske rapporter er detaljeret beskrevet og evalueret i rapporterne fra Debourg *et al.* (1993) og Bard (1997). På grund af krav til fortrolighed fra producentens side er det materiale, som producenten har fremsendt i forbindelse med denne vurdering, med en undtagelse ikke medtaget i nærværende rapport.

4.5.1 Fysisk-kemiske egenskaber

Irgarols fysisk-kemiske egenskaber er samlet i tabel 4.17.

Tabel 4.17

Fysisk-kemiske egenskaber for Irgarol 1051

CAS nr.	28159-98-0
Synonymer	2-(tert.-butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-(methylthio)-1,3,5-triazine
Klassificering	-
Molekylær formel	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ S
Molvægt	253.37
Vandopløselighed (20°C)	9 mg/l ved pH7
Damptryk (20°C)	8.8 10 ⁵ Pa ¹
Oktanolvand fordelingskoefficient (log K _{ow})	3.95 ² 2.80 ³
Organisk-stof/vand fordelingskoefficient (log K _{oc})	2.7- 3.4 (målt) ¹

1: Debourg *et al.* (1993)

2: Bestemt i en test efter OECD TG No.107.

3: Værdi er opgivet af producenten i 1997 (eksperimentelt bestemt, GLP undersøgelse); Dollenmeier (1997).

Irgarol er et biocid, der er udviklet som antibegroningsmiddel til skibsmaling. I forhold til andre triaziner, som har samme toksiske virkemekanisme på fotosyntetiserende organismer, udmærker Irgarol sig ved at have bedre tekniske egenskaber i forhold til skibsmalingens holdbarhed.

4.5.2 Koncentrationer i vandmiljø

Irgarol blev første gang målt ved den franske middelhavskyst i 1993 (Readmann 1993). Efterfølgende er Irgarol-koncentrationer blevet målt ved den sydengelske kyst, i Genevesøen, samt i havne og kystnære områder i Holland, Sverige og Danmark. Koncentrationen af Irgarol varierer typisk med årstiden og falder med afstanden til havnene (Bard 1997). Højest koncentration finder man typisk i forårmånederne i forbindelse med istandsættelse og isætning af både. Koncentrationer af Irgarol, som man har fundet i havne, varierer typisk mellem 0,05-1,7 µg/l, i nærliggende områder til havnene er fundet op til 0,04 µg/l, mens koncentrationer i kystnære farvande typisk varierer fra under detektionsgrænsen (0,004 µg/l) op til 0,017 µg/l. I en stor og detaljeret undersøgelse ved en marina i skærgården ved Stockholm i 1996 fandt man de højeste koncentrationer af Irgarol i sommerperioden (0,13 µg/l) og de laveste koncentrationer (nær detektionsgrænsen på 0,004 µg/l) i vintermånederne (Bard 1997). Koncentrationer af Irgarol i sedimenter nær havnen varierede fra 0,002-0,01 µg/g sediment (tørvægt) med en tendens til at koncentrationen i sedimentet var højest i sommermånederne. Undersøgelsen ved Stockholm tyder på, at der er en tendens til akkumulering af Irgarol i de øverste lag af sedimentet over sommerperioden, men at akkumuleringen ikke er permanent.

I danske fritidshavne, såvel ferske som marine, er der målt betydelige koncentrationer af Irgarol, idet der i 1996 er påvist op til 2,3 µg/l i havnebassiner, mens der i den centrale del af Århus Bugt ikke blev påvist Irgarol. I en efterfølgende undersøgelse blev der fundet op til 0,54 µg/l i vand fra havnebassiner (Jensen & Heslop 1997a). De fundne koncentrationer af Irgarol i danske havne ligger på niveau med, hvad der er fundet i en undersøgelse af 17 lystbådehavne i Middelhavet, hvor der er målt en koncentration af Irgarol mellem <0,001 til 0,64 µg/l (Bard 1997). Koncentrationer af Irgarol op til 0,145 µg/l er fundet i vandprøver fra Genevesøen (Toth *et al.* 1996). I samme undersøgelse fandt man kun meget lave koncentrationer af Irgarol i zebra-muslinger, hvorimod man i vandplanter fandt Irgarol-koncentrationer som var betydeligt højere end Irgarol-koncentrationen i vandet.

Koncentrationen af Irgarol i sedimenter er undersøgt i sønderjyske fjorde i 1996 og 1997 (Sønderjyllands Amt 1997). Irgarol-koncentrationer op til 380 µg/kg tørstof sediment er fundet i havne og op til 110 µg/kg tørstof sediment i sejlrender. Typisk var Irgarol koncentrationen i lystbådehavnene 10-25 µg/kg tørstof sediment (Sønderjyllands Amt 1997). Sønderjyllands Amts undersøgelser viser desuden, at der kan forekomme høje koncentrationer af Irgarol i kystnære områder uden for havnene, idet der er målt koncentrationer på op til 6,5 µg Irgarol per kg tørstof sediment.

I jordprøver fra vinterpladser, hvor maling fjernes fra lystbåde, er der målt mellem 4,6 og 10 mg Irgarol pr. kg jord tørstof (Århus Amt 1997a).

4.5.3 Omdannelse og nedbrydning

Der er enighed om, at omdannelsen og nedbrydningen af Irgarol er meget langsom. Halveringstid ved hydrolyse er på 273 dage og ved aerob biologisk omdannelse (primær nedbrydning) har Irgarol en halveringstid i

vand på 100-200 dage. Omdannelsen af Irgarol menes at begynde med en oxidation af methylthio gruppen og/eller en dealkylation af sidekæderne i triazinringen. Det antages, at en fuldstændig nedbrydning af triazinringen vil tage adskillige år. Det vurderes, at der ikke foregår nogen anaerob nedbrydning af Irgarol (Debourg *et al.* 1993). På baggrund af den lave nedbrydelighed af Irgarol vurderes det, at Irgarol og dets nedbrydningsprodukter vil kunne akkumuleres i miljøet.

4.5.4 Bioakkumulering

Oplysninger om log K_{ow} for Irgarol er divergerende. Således er der i Debourg *et al.*'s rapport fra 1993 angivet log $K_{ow} > 3,95$ (potentiale for bioakkumulering), mens producenten i et datablad fra 1997 angiver en log K_{ow} på 2,80. Undersøgelser med fisk har vist BCF værdier på 160 for hele fisken, mens BCF for de spiselige dele var 62 (Debourg *et al.* 1993). Irgarols bioakkumulerbarhed anses på denne baggrund for at være moderat.

4.5.5 Effekter på vandlevende organismer

Organismer i vandet

I tabel 4.18, er angivet en oversigt af toksiciteten af Irgarol for forskellige grupper af organismer i vandet.

Tabel 4.18

Økotoksikologiske data for Irgarol. Kilde: Miljøstyrelsens materiale vedr. vandkvalitetskriterium.

Systematisk gruppe	Effekt mål	Eksponerings tid	Resultat [mg/l]
Alger	EC50	24-96 timer	0,00045-0,00212
Krebsdyr	EC50	48-96 timer	0,4-8,1
Krebsdyr	NOEC*	28 dage	0,11
Fisk	LC50	96 timer	4-0,86

* Den højeste koncentration, hvor der ikke blev observeret effekter; No Observed Effect Concentration = NOEC

Som det fremgår af tabel 4.18, er Irgarol meget giftig for alger. Irgarol hæmmer - ligesom de øvrige triaziner - specifikt fotosystem II i algerne. Effekter på ikke fotosyntetiserende organismer indtræder typisk først ved Irgarol-koncentrationer, der er flere størrelsesordener højere.

Udover de ovenfor citerede undersøgelser er effekter af Irgarol på forskellige livsstadier af brunalgen *Fucus vesiculosus* (blæretang) undersøgt i laboratorieeksperimenter (Andersson 1996, refereret i Bard 1997). Undersøgelsen viste, at nogle livsstadier er yderst følsomme over for Irgarol, og effekter blev påvist ved 0,00016 mg/l (den laveste koncentration, hvor der blev observeret effekter; Lowest Observed Effect Concentration = LOEC), som var den laveste testkoncentration i undersøgelsen.

Effekter på sedimentlevende organismer

Effekter af Irgarol på sedimentlevende myggelarver er undersøgt i statiske systemer med vand og sediment. Akutte effekter på *Chironomus riparius* er påvist ved 2-3 mg/l (LC50 og EC50) (Bard 1997). Undersøgelsen synes at være baseret på koncentrationen af stof i vandet, hvorfor resultatet ikke kan anvendes til fastsættelse af sedimentkvalitetskriterium.

Effekter på samfund

Akutte og kroniske effekter af Irgarol er undersøgt på perifyton samfund (mikroalger, der er tilknyttet faste overflader) i modeløkosystemer (Dahl & Blanck 1996). I denne undersøgelse var der akutte effekter på fotosynteseaktiviteten af perifytonsamfund ned til lave koncentrationer af Irgarol, NOEC = 0,00081 mg/l. Kroniske effekter på biomasse og fotosynteseaktivitet blev fundet ved 0,001 mg/l (LOEC) (NOEC = 0,00025). I den samme undersøgelse var der effekter på artssammensætningen og fotosynteseaktiviteten ved meget lave Irgarol-koncentrationer (NOEC = 0,000063-0,00025 mg/l), og for effekter på den klorofylspecifikke fotosynteseaktivitet var NOEC = 0,000016 mg/l.

VKK fastsat af MST

4.5.6 Forslag til vandkvalitetskriterium for Irgarol

Der foreligger et vandkvalitetskriterium fra Miljøstyrelsen for Irgarol på 0,000001 mg/l = 0,001 µg/l. Det er baseret på de ovenfor refererede undersøgelser med laboratorieorganismer samt de principper, der anvendes i EU (EU 1997, Bro-Rasmussen *et al.* 1994.). Der er ved fastsættelsen af kvalitetskriteriet anvendt en usikkerhedsfaktor på 100 under hensyntagen til, at Irgarol ikke er let bionedbrydeligt, og at stoffet må betegnes som moderat bioakkumulerbart.

Nyt forslag til VKK

Ved undersøgelserne af effekter på algesamfund er der fundet en NOEC = 0,000063 mg/l for langtidseffekter på samfundets artssammensætning og fotosynteseaktivitet. Da denne værdi er fundet for effekter på en følsom organismegruppe i en økosystemundersøgelse, foreslås det at anvende en usikkerhedsfaktor på 10 over for NOEC værdien 0,00003 mg/l. Da Irgarol er ikke let bionedbrydelig og må anses for moderat bioakkumulerbar, foreslås det at afrunde til nærmeste lavere, hele størrelsesorden. så det foreslåede vandkvalitetskriterium for Irgarol = 0,000001 mg/l = 0,001 µg/l.

4.5.7 Forslag til kvalitetskriterium for sedimenter

Da der ikke foreligger eksperimentelle undersøgelser af effekter af Irgarol i sediment, beregnes et kvalitetskriterium for sediment ud fra kvalitetskriteriet for vand efter EUs retningslinier til 0,0000004-0,00002 mg Irgarol pr. kg vådvægt sediment = 0,0004-0,02 µg/kg (EU 1997).

4.5.8 Sammenfatning

Irgarol er et stof, der primært påvirker fotosyntetiserende organismer. De koncentrationer, der hidtil er målt i miljøet, overskrider markant de koncentrationer, hvor der er vist effekter på følsomme vandlevende organismer (f.eks. blæretang og marint perifyton). Blæretang er en særdeles vigtig komponent i bl.a. Østersøen, og det kan være kritisk, at de følsomme livsstadier tidsmæssigt falder sammen med isætningen og istandsættelsen

af bådene i forårsmånederne. Den langsomme nedbrydning af Irgarol indikerer, at stoffet kan ophobes miljøet. Det vurderes at Irgarol er moderat bioakkumulerbar.

Kvalitetskriterier for Irgarol foreslås til 0,001 µg/l for vand og 0,0004-0,02 µg/kg for sediment (vådvægt).

4.6 Sea-Nine

Der er frem til i dag kun publiceret meget lidt om Sea-Nine (Shade *et al.* 1993, Debourg *et al.* 1993, Jacobson *et al.* 1993, Jacobson 1993, Callow & Willingham 1996). De publicerede artikler er alle skrevet af medarbejdere med tilknytning til producenten af Sea-Nine. I denne udredning har indgået de publicerede artikler, data fremsendt af producenten, samt en rapport fra Kemikalieinspektionen i Sverige (Debourg *et al.* 1993). Producentens tekniske rapporter frem til maj 1992 er detaljeret beskrevet og evalueret af Debourg *et al.* (1993).

Tabel 4.19

Fysisk-kemiske egenskaber for Sea-Nine

CAS nr.	64359-81-5
Synonymer	4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one 4,5-dichloro-2-n-octyl-3(2H)-isothiazolone
Klassificering	-
Molekylær formel	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ NOS ¹
Molvægt	282,23 ¹
Vandopløselighed (20°C)	6,5 mg/l ²
Damptryk (25°C)	7,4 x 10 ⁻⁶ mm Hg ²
Oktanol-vand fordelingskoefficient (log K _{ow})	2,8 (målt) ³ 3,59 (Beregnet) ¹
Organisk-stof/vand fordelingskoefficient (log K _{oc})	3,2 (målt) ⁴

1: LOGKOW 1994, 2: Shade *et al.* 1993, 3: Jacobson 1993; 4: Howard 1991.

Sea-Nine er et biocid, der er udviklet som antibegroningsmiddel til skibsmaling.

4.6.1 Koncentrationer i vandmiljø

På nuværende tidspunkt foreligger der ingen publicerede data om forekomst og koncentrationer af Sea-Nine i miljøet. Enkelte indledende målinger af Sea-Nine i havmiljøet er udført omkring en svensk industrihavn i 1997. Resultater fra denne undersøgelse vil blive publiceret i foråret 1998 (Nordisk ministerråd og Kemikalieinspektionen). Da en metode til bestemmelse af lave Sea-Nine koncentrationer ikke var tilgængelig, har Kemikalieinspektionen i 1997 udviklet en metode.

4.6.2 Omdannelse og nedbrydning

Abiotisk nedbrydning

Den viden, der i dag er tilgængelig om omdannelse og nedbrydning af Sea-Nine i vandmiljøet er begrænset, og de foreliggende resultater er ikke entydige. Ved pH 5 og pH 9 foregår en betydelig hydrolyse (omdannelse) af Sea-Nine med halveringstider på 8-12 dage, hvorimod Sea-Nine er relativt stabilt ved pH 7 (Shade *et al.* 1993). Der er usikkerhed om, hvilke nedbrydningsprodukter der dannes ved hydrolysen, men mindst et af de betydelige nedbrydningsprodukter, der dannes ved pH 5, er biologisk aktivt (Debourg *et al.* 1993). Halveringstiden ved fotolyse af Sea-Nine er angivet til at være 13,4 dage (Debourg *et al.* 1993). I forhold til, at lysintensiteten aftager med vanddybden, vurderes det, at fotolyse kun har sekundær betydning for nedbrydning af Sea-Nine i vandmiljøet.

Bionedbrydning *Aerob bionedbrydning*

Nedbrydning af Sea-Nine i miljøet er primært bestemt af den bakterielle nedbrydning (Shade *et al.* 1993; Debourg *et al.* 1993, Callow & Willingham 1996). Under aerobe forhold i ferskvand og saltvand er halveringstiden for omdannelsen af Sea-Nine (primær nedbrydning) mellem 5-187 timer (Shade *et al.* 1993) og i saltvand 8,5 dage (Callow & Willingham 1996). Nedbrydningen er begrænset og nedbrydningsprodukterne menes at være en eller flere polære forbindelser, hvor ringen er åbnet (Shade *et al.* 1993, Debourg *et al.* 1993). I systemer indeholdende vand og sediment er det påvist, at Sea-Nine adsorberes hurtigt til sedimentet, og at 9-22% af stoffet nedbrydes fuldstændigt efter 30 dage (hvilket giver en estimeret halveringstid på 3-6 måneder) (Debourg *et al.* 1993). Sea-Nine er altså ikke let bionedbrydeligt under aerobe forhold.

Anaerob bionedbrydning

De tilgængelige oplysninger om anaerob nedbrydning af Sea-Nine er divergerende. Således refererer Shade *et al.* (1993) til et studie (Lawrence *et al.* 1991), som viser en hurtig nedbrydning af ringstrukturen i Sea-Nine, hvorimod Debourg *et al.* (1993) beskriver, at den anaerobe nedbrydning af Sea-Nine er ubetydelig, og at nedbrydningsprodukterne har stor lighed med Sea-Nine. Jacobson *et al.* (1993) rapporterer undersøgelser, der viser, at aerob og anaerob bionedbrydning er ens, og at nedbrydningsprodukterne hovedsagelig er lineære strukturer, domineret af N-(n-octyl)-malonami syre, N-(n-octyl)-oxami syre og N-(n-octyl)-l-hydroxylacetamide.

Som det fremgår af ovenstående, er de publicerede resultater vedrørende bionedbrydning ikke entydige, og det kan på det foreliggende grundlag ikke konkluderes, i hvor høj grad Sea-Nine nedbrydes til lineære nedbrydningsprodukter eller til forbindelser, hvor ringen er intakt. Sea-Nine er dog ikke let bionedbrydeligt, hverken under aerobe eller anaerobe forhold.

4.6.3 Bioakkumulering

Log K_{ow}

Der er rapporteret meget forskellige værdier for log K_{ow}. Den højeste (log K_{ow} = 4,5) (Shade *et al.* 1993) har givet anledning til at antage, at stoffet er bioakkumulerbart. En senere opgivet værdi på 2,8 (Jacobson 1993) er derimod væsentligt lavere og lavere end den værdi, der beregnes ved anvendelse af QSAR (log K_{ow} = 3,59) (LOGKOW 1994). Værdien på

4,5 er med sikkerhed fejlagtig, idet den er målt i metanol og ikke i oktanol.

Bioakkumulering

Bioakkumuleringen af Sea-Nine i fisk er undersøgt i laboratorieforsøg over 28 dage med anvendelse af radioaktivt mærket Sea-Nine. BCF-værdierne var henholdsvis 57-680 for hele fisken; 7-200 for muskelvæv og 110-1200 for indre organer (Forbis *et al.* 1985). Alle BCF-værdierne er baseret på måling af radioaktiviteten opkoncentreret i fiskene, og kemiske analyser viste, at kun 1% af radioaktiviteten forekom som Sea-Nine. I en anden undersøgelse, hvor BCF-værdier for muskler og indvolde var hhv. 131 og 696 (Derbyshire *et al.* 1991), blev det påvist, at Sea-Nine blev metaboliseret gennem en spaltning af isothiazolon-ringen, hvorefter resten af molekylet blev indbygget i fiskenes protein. Da der ikke foreligger undersøgelser af bioakkumulering af Sea-Nine i andre typer organismer end fisk (f.eks. muslinger) kan det ikke afgøres, hvorvidt stoffet vil blive omdannet i andre organismer.

Organismer i vandet

4.6.4 Effekter på vandlevende organismer

Resultater af undersøgelser af Sea-Nines effekter på forskellige vandlevende organismer i laboratorietest er samlet i tabel 4.20.

Tabel 4.20

Økotoxikologiske data for Sea-Nine

Systematisk gruppe	Effektmål	Eksponeringstid	Resultat [mg/l]
Alger	EC50	96-120 t	0,0139-0,036
Krebsdyr	EC/LC50	48-96 t	0,0047-1,312
Krebsdyr	NOEC* (forplantning)	21 d	0,00063
Fisk	LC50	96 t	0,0027 - 0,030
Fisk	NOEC (tidl. livsstadie)	35 d	0,006
Bløddyr (snegle, muslinger)	EC/LC 50	48-96 t	0,0019 - 0,850
Protozoa	100% effekt	?	5

* Den højeste koncentration, hvor der ikke blev observeret effekt (NOEC. No Observed Effect Concentration)

Som det fremgår af tabel 4.20 er Sea-Nine meget giftigt over for akvatiske organismer. Den laveste NOEC-værdi er 0,0006 mg/l. De høje effekt-koncentrationer, der er angivet for protozoer, er ikke validerede.

Nedbrydningsprodukt

Giftigheden af et nedbrydningsprodukt af Sea-Nine (N-octyl malonami syre) er undersøgt med fisk og dafnier. N-octyl malonami syre antages at være det primære nedbrydningsprodukt af Sea-Nine under aerobe forhold. Toksiciteten er undersøgt i statiske forsøg og beregningerne er baseret på middelkoncentrationen af N-octyl malonami syre (Debourg *et al.* 1993). Effektkoncentrationer for N-octyl malonami syre er fundet for

dafnier (48 t): EC50 = 260 mg/l, NOEL = 16 mg/l, og regnbueørreder (96 t): LC50 = 250 mg/l, NOEC = 160 mg/l. Ud fra disse angivelser kan det konkluderes, at toksiciteten af N-octyl malonami syre er betydeligt mindre end for Sea-Nine.

Sedimentlevende organismer

Der foreligger resultater af en 10-dages-test med det sedimentlevende krebsdyr *Ampelisca abdita*, hvor effektkoncentrationer angives til LC50 = 320 mg/kg og NOEC = 6,9 mg/kg (tørvægt/vådvægt ikke oplyst).

Algesamfund

Akutte og kroniske effekter af Sea-Nine er undersøgt på naturlige fytoplankton- (planktonalger) og epipsammonsamfund (mikroalger, der lever på sandkorn). Akutte og kroniske effekter af Sea-Nine på fytoplanktonsamfund er fundet ved Sea-Nine koncentrationer ned til 0,0003 mg/l (den laveste koncentration, hvor der blev observeret effekter, Lowest Observed Effect Concentration, LOEC) (Arrhenius 1997). Akut var effekten af Sea-Nine en stimulering af algernes aktivitet og kronisk var effekten en adaptation til Sea-Nine over få dage. Epipsammon samfund var yderst tolerante for Sea-Nine og effektkoncentrationerne var flere størrelsesordener højere end for fytoplankton. I undersøgelsen konkluderes det, at effekten af Sea-Nine stadig er markant også ved forsøges afslutning efter 7 dage. En mulig forklaring er, at de akutte effekter stadig slår igennem efter 7 dage. En anden forklaring kan være, at nedbrydning af Sea-Nine er betydeligt mindre end angivet af f.eks. Shade *et al.* 1993 og/eller at nedbrydningsprodukterne er giftige over for alger.

4.6.5 Forslag til vandkvalitetskriterium for Sea-Nine

Der foreligger et forslag fra Miljøstyrelsen til vandkvalitetskriterium for Sea-Nine, baseret på de ovenfor refererede laboratorieundersøgelser med vandlevende organismer samt de principper, der anvendes i EU (EU 1997, Bro-Rasmussen *et al.* 1994). Dette vandkvalitetskriterium er 0,00001 mg/l = 0,01 µg/l (VKI 1997).

Datagrundlaget for Sea-Nine anses for at være repræsentativt, og der er anvendt en usikkerhedsfaktor på 10 over for den laveste af de fundne effektkoncentrationer (0,00063 mg/l).

Der tages hensyn til de effektkoncentrationer, der er fundet for algesamfund (<0,0003 mg/l) og at undersøgelserne indikerer, at krebsdyr er den mest følsomme organismegruppe.

Der tages endvidere hensyn til den usikkerhed, der er om nedbrydning og bioakkumulering af Sea-Nine.

På den baggrund nedrundes den beregnede værdi, så det foreslåede vandkvalitetskriterium for Sea-Nine bliver 0,00001 mg/l = 0,01 µg/l, hvilket er identisk med det foreliggende forslag (VKI 1997).

4.6.6 Forslag til sedimentkvalitetskriterium for Sea-Nine

Det er uhyre usikkert at beregne et kvalitetskriterium ud fra et enkelt test resultat og i EUs retningslinier afvises en beregning, hvis der ikke er data

fra flere forskellige organismegrupper. Sedimentkvalitetskriteriet beregnes derfor ud fra resultater af test med vandlevende organismer efter EUs retningslinier (EU 1997). Kvalitetskriterium for sedimenter er beregnet til 0,0006 mg Sea-Nine pr. kg vådvægt sediment (= 0,6 µg Sea-Nine pr. kg vådvægt sediment).

4.6.7 Sammenfatning

Sea-Nine er meget giftigt for vandlevende organismer, og det nedbrydes kun langsomt i miljøet, hvor det bindes til sedimenter. Ophobning i levende organismer kan ikke udelukkes på det foreliggende grundlag. Der foreligger ikke resultater af undersøgelser af forekomsten af Sea-Nine i miljøet.

Som det fremgår af ovenstående, er de publicerede resultater ikke entydige for nedbrydning af Sea-Nine, og karakteren af nedbrydningsprodukterne - specielt under anaerobe forhold - kan ikke beskrives entydigt.

Producenten har i december 1997 fremsendt en sammenfatning af undersøgelser om aerob og anaerob nedbrydning af Sea-Nine, som er udført i 1991 og 1992. Det vurderes, at det kræver en detaljeret gennemgang af de tekniske rapporter, før en endelig vurdering af nedbrydningen og om-dannelsen af Sea-Nine kan foretages.

Kvalitetskriterier for Sea-Nine foreslås til 0,01 µg/l for vand og 0,6 µg/kg for sediment (vådvægt).

Den akutte giftighed af TBTO er ret høj efter oral (via munden) indtagelse og efter inhalation (indånding). Symptomerne var apati (sløvhed), ændret gang, samt åndedrætsbesvær efter indånding. En undersøgelse med en enkelt dosis TBTO via munden viste, at vægtforholdet mellem brisselen (thymus) og kropsvægten var reduceret på en dosisafhængig måde 48 timer efter indtagelse af TBTO. Ved hudeksponering fremkaldtes sløvhed og vævsdød (nekrose) af huden. Undersøgelser indikerer at TBTO er kraftigt hudirriterende og øjenirriterende (Miljøstyrelsen 1997a). TBTO er ikke fundet allergifremkaldende (hudsensibiliserende) i en "Guinea Pig Maximization Test" (IUCILID 1996a), men stoffet er opført på Arbejdstilsynets allergiliste som et kontaktallergen (Arbejdstilsynet 1990).

Ved opblanding af TBTO i foderet til rotter i 13 - 14 uger i doser op til 100 mg/kg ($\approx$ ca. 5 mg/kg lgv/dag) observeredes følgende signifikante effekter: nedsat vandindtagelse, nedsat kropsvægt, forøget enzymaktivitet (alkalisk phosphatase), nedsat relativ og/eller absolut vægt af brisselen, skjoldbruskkirtlen (thyroidea) og milt. De primære målorganer var milt og brissel, og det dosisniveau, hvor der ikke observeredes effekter af TBTO (NOEL, No Observed Effect Level) var 4 mg/kg ($\approx$ 0.35 mg/kg lgv/dag) (Miljøstyrelsen 1997a).

Undersøgelser med aber, der fik 0,160 mg/kg lgv/dag via munden i 22 uger (6 dage/uge), påviste et nedsat antal hvide blodlegemer (leukocytter) i forsøgsperioden, hvilket indikerer en effekt på milt og/eller brissel (Miljøstyrelsen 1997a).

Subakut giftighed

TBTO's subakutte toksicitet ved indånding er undersøgt i rotter. Rotterne blev eksponeret 4 timer dagligt, 5 dage om ugen i 29 - 32 dage. TBTO koncentrationerne i luften var 0,03 og 0,16 mg TBTO dampe pr. m³ eller 2,8 mg aerosol/m³. Der observeredes ingen TBTO betingede forgiftningssymptomer hos de rotter, der udelukkende blev eksponeret for dampe. I aerosol-gruppen døde ret mange dyr, og de hyppigste symptomer var sløvhed og åndedrætsbesvær. Derudover observeredes følgende signifikante effekter: forøget antal røde blodlegemer hos hunrotter, forøget antal blodplader hos hunner samt et fald i antallet af visse hvide blodlegemer (neutrofile granulocytter) hos hanner. Den højeste koncentration, hvor der ikke blev observeret effekter (NOEC, No Observed Effect Concentration) var 0,16 mg TBTO dampe/m³ (Miljøstyrelsen 1997a).

Langtidseffekter

Langtidseffekter af TBTO doseret via munden er undersøgt i hunde i et 12-måneders forsøg, i et 2-års rottestudie og i et 1½-års forsøg med mus. De højeste doser var 5,0 mg/kg lgv/dag for hunde og 50 mg/kg foder for rotter og mus. De alvorligste effekter hos hunde skyldtes påvirkning af immunsystemet med tydelige forandringer af brisselen og milt, nedsat funktion af knoglemarven, formindskelse (atrofi) af lymfeknuder og nedsat koncentration af antistoffer (IgA og IgG) i serum. Desuden sås tegn på alvorlige leverforandringer, hudlæsioner samt en række ændringer i forskellige blodværdier. NOEL for kronisk toksicitet hos hunde var 0,2 mg/kg lgv/dag. De væsentligste effekter hos rotter var forøget dødelighed, nedsat legemsvægt, nedsat antal hvide blodlegemer (lymfocytter) hos hunner, dosisbetinget nedsættelse af skjoldbruskkirtlens aktivitet

5 Vurdering af sundhedsfarlighed

5.1 Bis-n-tributyltinoxid (TBTO)

TBTO optages kun delvist via mavearmkanalen. Ved oliebaseerede formuleringer optages ca. 55%, mens der kun optages ca. 20% ved vandbaseerede formuleringer (Miljøstyrelsen 1997a). Hudabsorption er angivet til 15% i en enkelt kilde (Debourg *et al.* 1993). Elimination af optaget TBTO foregår primært via galden med afføringen, mens til sammenligning kun omkring en fjerdedel udskilles via urinen, omdannet eller uomdannet (Miljøstyrelsen 1997a). En hovedmetabolit ved omdannelse (biotransformation) af TBTO er uorganisk tin (Debourg *et al.* 1993). Ved gentagen dosering akkumuleres TBTO primært i lever og skelet (Miljøstyrelsen 1997a).

Tabel 5.1
TBTO's akutte toksicitet

Dyreart	Ekspone- ringsvej	Effekt mål	Resultat [mg/kg lgv]	Reference
Rotte	via munden	LD50	95	Debourg <i>et al.</i> 1993
Rotte	via munden	LD50	127	Miljøstyrelsen 1997a
Rotte, hanner	via munden	LD50	127; vehikel: vandig emulsion	IUCLID 1996a
Rotte, hanner	via munden	LD50	148; vehikel: olie	IUCLID 1996a
Rotte	via munden	LD50	180; vehikel: olie	IUCLID 1996a
Rotte, hanner	via munden	LD50	194; vehikel: vandig emulsion	IUCLID 1996a
Mus, hanner	via munden	LD50	152; vehikel: olie	IUCLID 1996a
Mus, hunner	via munden	LD50	92; vehikel: olie	IUCLID 1996a
Rotte	på huden	LD50	> 300	Miljøstyrelsen 1997a
Rotte	på huden	LD50	605; vehikel: isopropanol	Miljøstyrelsen 1997a
Rotte	på huden	LD50	750	Debourg <i>et al.</i> 1993
Rotte	indånding: 4 timer	LC50	0,064 mg/l	Miljøstyrelsen 1997a
Rotte	indånding: ekspone- ringstid ikke oplyst	LC50	0,065 mg/l	Debourg <i>et al.</i> 1993

LD50/LC50 - det dosis-/koncentrationsniveau, hvor halvdelen af dyrene dør som følge af en enkelt indgift eller eksponering. Lgv - legemsvægt

samt en dosisbetinget stigning af tinkoncentrationen i lever og nyrer. NOEL for kronisk toksicitet hos rotter var 0,5 mg/kg foder ($\approx 0,025$ mg/kg lgv/dag) (Miljøstyrelsen 1997a):

I rottestudiet observeredes desuden en dosisbetinget forøget hyppighed af tumorer i hypofysen. Tumorerne optrådte tidligere i de doserede rotters livsforløb end hos kontrolgruppen, og størrelsen af tumorerne på aflivningstidspunktet var forøget hos de doserede rotter. I højeste dosisgruppe sås desuden en forøget forekomst af godartede tumorer i binyremarven. I langtidsstudiet på mus fandtes ingen kræftfremkaldende effekter af TBTO (Miljøstyrelsen 1997a).

TBTO er undersøgt for skadelige effekter på arveanlæg (mutagenicitet) i enkelte testsystemer med bakterier og cellekulturer. De har alle været negative. I en test, hvor celler fra knoglemarven blev undersøgt efter dosering af mus med TBTO, fandtes ingen tegn på kromosomforandringer (Miljøstyrelsen 1997a).

Miljøstyrelsen har vurderet, at den TBTO-relaterede stigning i tumorforekomsten hos rotter ikke giver anledning til, at TBTO skal klassificeres som kræftfremkaldende, 1) fordi der højst sandsynligt er tale om en effekt, der ikke er berører arveanlæggene (en epigenetisk eller non-genotoksisk baseret effekt), 2) fordi det er en tumortype, der forekommer spontant og hyppigt hos rotter, og 3) fordi undersøgelserne på mus ikke understøtter fundet i rotter (Miljøstyrelsen 1997a).

TBTO's effekt på immunforsvaret overfor infektion med parasitter, trikiner (*Trichinella spiralis*), er undersøgt i et 17 måneders fodringsforsøg med inficerede rotter. NOEL i dette studie, der er af usikker relevans for vurdering af sundhedsskadelig effekt hos mennesker, var 0,025 mg/kg lgv/dag (WHO 1996).

TBTO's effekt på reproduktionen er undersøgt i studie med rotter, der forløb over 2 generationer med ét kuld pr. generation. Der fandtes kun effekter ved det højeste dosisniveau i foderet, som også i dette studie var 50 mg/kg foder. De signifikante effekter bestod af nedsat absolut og relativ vægt af brisselen, nedsat legemsvægt (hanner) og nedsat fostervægt. NOEL for både forældredyrenes generelle toksicitet og reproduktionstoksicitet var 5,0 mg/kg foder ($\approx 0,35$ mg/kg lgv/dag) (Miljøstyrelsen 1997a).

TBTO er undersøgt for specifikt fosterskadende egenskaber (teratogenicitet) i drægtige mus, rotter og kaniner, der blev eksponeret i den kritiske periode for organdannelsen. Ved vurdering af disse undersøgelser er TBTO ikke fundet fosterskadende (Miljøstyrelsen 1997a). Arbejdstilsynet har opført trial kyltinfornbindelser på listen over stoffer, som er "mistænkt reproduktionsskadende ved lavt dosisniveau" (gruppe 2L) (Arbejds miljøinstituttet 1991). Denne kategorisering er dog ikke baseret på undersøgelser af TBTO.

Klassificering

I forbindelse med klassificering efter Rådets direktiv 67/548/EØF er tributyltinfornbindelser generelt klassificerede som hud- og øjenirriterende (Xi; R36/38), farlige ved hudkontakt (Xn; R21), giftige ved indtagelse

samt giftige med mulighed for alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding og indtagelse (T; R25-48/23/25).

Miljøstyrelsen har vurderet, at den immunsuppressive virkning, fundet hos forskellige dyrearter ved lave doseringer, er særdeles betænkelig, samt at effekterne kan forventes at være relevante for mennesker. Miljøstyrelsen har desuden vurderet, at anvendelsen af TBTO i forbindelse med træbeskyttelsesmidler bør betragtes som værende særligt farligt for sundheden. Miljøstyrelsen har på denne baggrund indledt en forbudsprocedure mod TBTO.

På baggrund af NOEL-værdien fundet i trikin-forsøget har WHO angivet en vejledende grænseværdi i drikkevand for TBTO på 2 µg/l (WHO 1996).

Arbejdstilsynet har anført en arbejds-hygienisk grænseværdi på 0,05 mg/m³ eller 0.002 ppm for alle tri-n-butylforbindelser (Arbejdstilsynet 1996).

5.1.1 Sammenfatning

I forbindelse med klassificering efter Rådets direktiv 67/548/EØF er tributyltinforbindelser generelt klassificerede som hud- og øjenirriterende (Xi; R36/38), farlige ved hudkontakt (Xn; R21), giftige ved indtagelse samt giftige med mulighed for alvorlig sundhedsfare ved længere tids påvirkning ved indånding og indtagelse (T; R25-48/23/25). TBTO er opført på Arbejdstilsynets allergiliste som et kontaktallergen.

Miljøstyrelsen har vurderet, at anvendelsen af TBTO i forbindelse med træbeskyttelsesmidler bør betragtes som værende særligt farligt for sundheden. Miljøstyrelsen har på denne baggrund indledt en forbudsprocedure mod TBTO.

5.2 Diuron

Oplysninger om Diurons metabolisme i mennesker og andre pattedyr er meget sparsomme. Baseret på de toksikologiske undersøgelser ser det ud til, at Diuron relativt let optages fra mavetarmkanalen, mens muligheden for hudabsorption er ukendt. De højeste koncentrationer hos rotter fodret over lang tid med Diuron fandtes i lever, nyrer og fedtvæv, og rotterne udskilte cirka dobbelt så meget via urinen som med afføringen. Hovedmetabolitten i urin var N-(3,4-dichlorphenyl)-urea. Køer eksponeret for 5 - 50 mg Diuron pr. kg foder i 33 dage eller 2 måneder udskilte i forsøgsperioden ca. 50% i urinen og 10% i afføringen. Koncentrationen i mælken nåede et plateau på 0,75 ppm efter 3 uger. Der var ingen tegn på akkumulering i fedt- eller muskelvæv. De væsentligste metabolitter var 3-(3,4-dichlorphenyl)-urea og 3-(3,4-dichlorphenyl)-1-methylurea (Miljøstyrelsen 1991).

Tabel 5.2
Diurons akutte toksicitet

Dyreart	Ekspone- ringsvej	Effekt mål	Resultat [mg/kg lgv]	Reference
Rotte	via munden	LD50	1017	Miljøsty- relsen 1991
Rotte	via munden	LD50	3400	Miljøsty- relsen 1991
Rotte	via munden	LD50	>5000	IUCLID 1996b
Mus	via munden	LD50	>2500	IUCLID 1996b
Rotte	på huden	LD50	>5000	RTECS 1997a
Rotte	på huden; 7 dages ekspone- ring	LD50	>1000	IUCLID 1996b
Rotte	indånding; 4 timer	LC50	>0,265 mg/l; Diuron var opløst i en 1:1 blanding af ethanol og lutrol	IUCLID 1996b
Mus	indånding; 4 timer	LC50	>0,335 mg/l; Diuron var opløst i en 1:1 blanding af ethanol og lutrol	IUCLID 1996b

LD50/LC50 - det dosis-/koncentrationsniveau, hvor halvdelen af dyrene dør som følge af en enkelt indgift eller eksponering.

Akut giftighed

Den akutte giftighed af Diuron er lav efter indtagelse via munden eller efter hudeksponering. Oplysningerne om stoffets giftighed ved indånding er begrænsede. Stoffet anses ikke for at være hud- eller øjenirriterende, og der er ingen oplysninger om allergifremkaldende egenskaber (Miljøstyrelsen 1991, Stevens & Sumner 1991, IUCLID 1996b). I et selvmordsforsøg indtog en 39-årig kvinde en blanding af to ukrudtsmidler. Dosis var ca. 38 mg/kg lgv Diuron og 20 mg/kg lgv amitrol. Der er ikke rapporteret om tegn på forgiftning hos patienten, og i urinen kunne følgende metabolitter isoleres: 1-(3,4-dichlorphenyl)-urea og 1-(3,4-dichlorphenyl)-3-methylurea.

Langtidsvirkninger

Undersøgelser med rotter og hunde, der fik Diuron opblandet i foderet i perioder på op til 2 år, viser, at Diuron har en toksisk effekt på blod og bloddannende organer. Der blev observeret forøget antal celler i knoglemarven samt nedsat antal røde blodlegemer og nedsat hæmoglobinindhold i blodet. Desuden var vægten af lever og milt ofte forøget, og der blev observeret øget pigmentaflejring i lever og nyrer. Dyrenes tilvækst var reduceret i forhold til kontroldyrene. I 2-års fodringsstudierne blev effekter observeret hos rotter i doser ned til ca. 6,25 mg/kg lgv/dag og hos hunde ned til ca. 3,125 mg/kg lgv/dag. Niveaue for ingen observerbare effekter (NOEL) var på 25 mg/kg, hvilket hos rotter er ca. 1,25 mg/kg lgv/dag og hos hunde ca. 0,625 mg/kg lgv/dag. Miljøstyrelsen

konkluderede i 1991, at Diuron ikke var fuldstændigt undersøgt for langtidseffekter og kræftfremkaldende egenskaber, men det 2-årige, noget mangelfulde, fodringsstudie med rotter tydede ikke på nogen kræftfremkaldende effekt (Miljøstyrelsen 1991).

Kræftfremkaldende potentiale

Den svenske Kemikalieinspektion konkluderede på baggrund af andre undersøgelser på rotter og mus, at Diuron havde et svagt kræftfremkaldende potentiale. Der observeredes en statistisk signifikant forøgelse af forekomsten af tumorer i rotters urinblære, som var mest markant hos hanrotter, en ikke statistisk signifikant stigning af tumorer i livmoderen, samt en svag, men statistisk signifikant forøgelse af forekomst af bryst- og ovarietumorer hos hunmus (Debourg *et al.* 1993).

Diuron er testet for skadelige effekter på arveanlæg i enkelte testsystemer med bakterier og cellekulturer. De var alle negative (Miljøstyrelsen 1991). Den svenske Kemikalieinspektion refererer dog til en enkelt positiv test, som var en mangelfuld *in vitro* test for punktmutationer (Debourg *et al.* 1993). I en test, hvor knoglemarvsceller hos rotter blev undersøgt efter en enkelt dosis på 5000 mg/kg lgv, fandtes tegn på kromosomforandringer, men samtidig viste rotterne tydelige tegn på forgiftning (Miljøstyrelsen 1991). Den svenske Kemikalieinspektion evaluerede en række supplerende undersøgelser og konkluderede, at Diuron havde en svag tendens til at inducere kromosomforandringer i legemsceller d.v.s. en svag mutagen effekt (Mohammed 1992; Debourg *et al.* 1993).

Reproduktionen blev ikke påvirket hos rotter, der fik 125 mg Diuron pr. kg foder over 3 generationer, og som fik 2 kuld pr. generation. Der fandtes ingen tegn på specifikt fosterskadende effekt hos drægtige rotter og kaniner, der blev eksponeret i den kritiske periode for organdannelsen. Der sås forsinket knoglevævsdannelse i nogle ryghvirvler og brystbenet af rottefostre i højeste dosisniveau, hvor der var tydelige symptomer på forgiftning af moderdyrene (Miljøstyrelsen 1991). Arbejdstilsynet har opført Diuron på listen over stoffer, som er "mistænkt reproduktionsskadelig ved højt dosisniveau" (gruppe 2H) (Arbejds miljøinstituttet 1991).

Klassificering

På grund af den alvorlige skade på blod og bloddannende organer, skal Diuron mærkes med risikosætningen R48/22 "Farlig: mulighed for varig skade på helbred ved indtagelse". Diuron har farebetegnelsen "sundhedsskadelig" (Xn). Arbejdstilsynet har anført en arbejds hygiejnisk grænseværdi på 5 mg/m³ (Arbejdstilsynet 1996).

5.2.1 Sammenfatning

Diuron mærkes med risikosætningen R48/22 - "Farlig: mulighed for varig skade på helbred ved indtagelse" på grund af observerede effekter på blod og bloddannende organer.

Den svenske Kemikalieinspektion vurderer, at Diuron har et svagt kræftfremkaldende potentiale og en svag tendens til at inducere kromosomforandringer i legemsceller. En tilsvarende vurdering er ikke foretaget i Danmark, og det anderledes syn på Diuron i Sverige kan skyldes, at

Kemikalieinspektionen har foretaget sin vurdering på baggrund af andre undersøgelser end de, der har udgjort vurderingsgrundlaget i Danmark.

5.3 Kobberforbindelser

Kobber er essentiel for såvel planter som dyr. Det har gennem sin effekt i enzymsystemer betydning for udvikling og funktion af mange væv, og det har en specifik rolle i bloddannelsen, knogledannelsen, kulhydratom-sætningen, pigmentdannelsen og i funktionen af hjerte- og karsystemet. Det daglige behov hos mennesker for kobber er estimeret til 0,025 - 0,1 mg/kg legemsvægt/dag, med det største behov hos unge (Janus *et al.* 1989).

Kobbers absorption fra mavetarmkanalen og omsætning i organismen er i nogen grad påvirket af foderets indhold af bl.a. molybdæn, sulfat, kalci-um, og kompleksdannere så som fytater og calciumcarbonat. Desuden afhænger absorptionen af dyreart, alder, fysiologisk status (drægtighed) og kemisk form af kobber. Der er meget begrænsede data vedrørende absorption af kobberforbindelser ved inhalation; men arbejdsmedicinske data tyder på en tilbageholdelse af kobber på omkring 20% efter eksponering for kobberrøg, -støv og -aerosoler. Kobber kan absorberes via huden (Janus *et al.* 1989).

I blodplasma findes kobber dels bundet til albumin og dels (ca. 93% af kobberet i plasma hos mennesker) bundet til globulin i form af et speci-fikt protein, ceruloplasmin, som har oxydase-virkning. Kobberkoncen-trationen er størst i leveren og hjernen; men kobberindholdet i muskel- og knoglemarv repræsenterer omkring halvdelen af organismens kobbe-rindhold, p.g.a. disse vævs relative store masse. Kobberet findes bundet til forskellige proteiner, metallothioniner, og der findes flere kobberhol-dige eller kobberafhængige enzymer i organismen. Overskud af kobber udskilles næsten udelukkende via galden og kvitteres med afføringen sammen med uabsorberet kobber, kobber hidrørende fra mavetarmsekre-ter og kobber fra henfaldne celler i mavetarmkanalen (Janus *et al.* 1989).

Udskillelsen via urinen er meget begrænset (ca. 1 - 3% af den fækale ekskretion hos mennesker), fordi kun en mindre del af det bundne kobber kan passere filtrationen i nyrerne og p.g.a. en effektiv reabsorption. Små mængder kobber elimineres via mælk, hår, negle og blødninger i forbin-delse med menses. Kobberudskillelsen via sveden kan hos mennesker under nogle forhold være betydelig (Janus *et al.* 1989).

De tre kobberforbindelser: metallisk kobber, kobber(I)oxid og kob-ber(I)thiocyanat er alle uopløselige i vand. I fortyndet syre er metallisk kobber svagt opløseligt og kobber(I)thiocyanat uopløseligt. Det anses derfor ikke for hensigtsmæssigt for nærværende sundhedsvurdering ude-lukkende at relatere de eventuelle sundhedsmæssige effekter til kobbe-rindholdet samt at overføre resultater fra undersøgelser, der er udført med letopløselige kobberforbindelser. I den grad giftigheden af de tre stoffer beror på deres frigivelse af kobber, vil en overførsel af resultater fra un-dersøgelser med vandopløselige kobberforbindelser alt andet lige være konservativ. Hvis giftigheden af kobber(I)thiocyanat beror på en disso-

ciation af kobber og thiocyanat, bør vurderingen af stoffets giftighed omfatte en vurdering af thiocyanat-delen, hvilket ikke er gjort i denne vurdering.

Tabel 5.3

Metallisk kobbers akutte toksicitet

Dyreart	Ekspone- ringsvej	Effektmål	Resultat [mg/kg]	Refe- rence
Mus	via munden	LD50	0,7 (ingen oplysninger om kobbers form)	IUCLID 1996c
Menneske	via munden	TDlo	0,12; kvalme og opkastninger (ingen oplysninger om kobbers form)	IUCLID 1996c
Menneske	indånding	TClo	Ca. 0,001 mg/l (ingen oplysninger om kobbers form)	IUCLID 1996c

LD50/LC50 - det dosis-/koncentrationsniveau, hvor halvdelen af dyrene dør som følge af en enkelt indgift eller eksponering.

TDlo / TClo - laveste observerede giftige dosis.

Tabel 5.4

Kobber(I)oxids akutte toksicitet

Dyreart	Ekspone- ringsvej	Effektmål	Resultat [mg/kg]	Reference
Rotte	via munden	LD50	470	RTECS 1997b
Rotte	via munden	LD50	416 mg kobber/kg	Janus <i>et al.</i> 1989
Rotte	via munden	LD50	1340	IUCLID 1996d
Ikke nævnt	via munden	LD50	5400	Debourg <i>et al.</i> 1993
Rotte	på huden	LD50	> 2000	IUCLID 1996d
Rotte	indånding; 4 timer	LC50	Ca. 5 mg/l	IUCLID 1996d
Ikke nævnt	indånding	LC50	> 5 mg/l	Debourg <i>et al.</i> 1993
Rotte	indånding; 4 timer	LC50	> 50 mg/l	IUCLID 1996d

LD50/LC50 - det dosis-/koncentrationsniveau, hvor halvdelen af dyrene dør som følge af en enkelt indgift eller eksponering.

Tabel 5.5*Kobber(I)thiocyanats akutte toksicitet*

Dyreart	Ekspone- ringsvej	Effektmål	Resultat [mg/kg]	Reference
Ikke nævnt	via munden	LD50	> 5000	Anonym 1997
Ikke nævnt	på huden	LD50	> 2000	Anonym 1997
Ikke nævnt	inhalation	LC50	> 5,86 mg/l	Anonym 1997

LD50/LC50 - det dosis-/koncentrationsniveau, hvor halvdelen af dyrene dør som følge af en enkelt indgift eller eksponering.

Akut giftighed

Den akutte giftighed af uorganiske kobberforbindelser varierer, og der er i litteraturen fundet orale LD50 værdier for rotter mellem 66 og 416 mg kobber/kg lgv (Janus *et al.* 1989). Kobberforgiftninger hos mennesker er oftest set i forbindelse med kontamineret drikkevand og syrlige, kulsyreholdige drikkevarer. Kobbersulfat er oftest anvendt i forbindelse med selvmordsforsøg. Symptomerne på akut forgiftning ved indtagelse af kobber er en metallisk smag, mavesmerter, hovedpine, kvalme, svimmelhed, opkastninger og diarré. I alvorligere tilfælde ses blødninger i mavearmkanalen, nedbrydning af de røde blodlegemer i blodårene (intravasculær hæmolyse), nedsat blodtryk, og irreversible forandringer i lever og nyrer, der kan resultere i kollaps, koma og død. Den laveste dosis, der har givet anledning til forgiftningssymptomer, var omkring 0,1 mg kobber/kg lgv. Den akut dødelige dosis for voksne er angivet til 200 mg kobber(II)/kg lgv, men der er store individuelle variationer (Janus *et al.* 1989).

Den akutte giftighed af metallisk kobber afhænger formentlig af kobberets partikelstørrelse. En oral LD50-værdi på mus tyder på, at kobber kan være meget giftigt ved indtagelse, og der er også rapporteret om forgiftningssymptomer hos mennesker ved doser ned til 0,12 mg/kg lgv. i form af kvalme og opkastninger; men der var ingen oplysninger om kobberets tilstandsform. Der er ingen oplysninger om akut giftighed af metallisk kobber ved hudeksponering.

Den akutte giftighed af kobber(I)oxid efter indtagelse er noget usikker med angivelser af LD50-værdier fra 470 til 5400 mg/kg lgv. Stoffet er dog optaget på listen over farlige stoffer (Miljø- og Energiministeriet 1997) som sundhedsskadelig. Den akutte giftighed ved hudeksponering og ved indånding synes ikke at være særlig stor.

Den akutte giftighed af kobber(I)thiocyanat angives at være lav (Anonym 1997).

Der er ingen oplysninger om metallisk kobbers irriterende potentiale. Kobber(I)oxid er ikke hudirriterende men anses for at være øjenirriterende (Debourg *et al.* 1993; IUCLID 1996d). Det er angivet, at kobber(I)thiocyanat ikke er hud- eller øjenirriterende (Anonym 1997). Inhalation af kobberstøv, -røg, og -dampe må anses at være let irriterende for de øvre luftveje (Hazardous Substances Data Bank 1997). Hos mennesker kendes et syndrom kaldet metalrøgsfeber ("metal fume fever"), som

er influenzalignende symptomer opstår i forbindelse med inhalation af kobberrøg eller kobber aerosoler. Symptomerne er irritation af øvre luftveje og øjne, tørhed i mund og svælg, kuldegysninger, feber, hovedpine, muskelømhed og diarré. Symptomerne forsvinder 1 - 2 døgn efter eksponeringens ophør. Afhængig af kobberpartiklernes størrelse og art anses koncentrationer under 0,1 - 0,4 mg/m³ ikke at kunne give symptomer på metalrøgsfeber (Janus *et al.* 1989).

Sjældne allergiske reaktioner

Der er rapporter om allergiske tilfælde efter indånding, indtagelse eller efter hudkontakt med kobber hos mennesker samt hos kvinder, der har brugt kobberholdige spiraler (Debourg *et al.* 1993). Kobberallergi anses for at være ret sjældent forekommende (Janus *et al.* 1989). Der er ikke fundet specifikke oplysninger om allergifremkaldende potentiale af metallisk kobber. Kobber(I)oxid er ikke fundet positiv i hudsensibiliseringstest på marsvin (IUCLID 1996). Kobber(I)thiocyanat angives at være ikke hudsensibiliserende (Anonym 1997).

Der er ikke fundet rapporter, hvor man har undersøgt eksponeringen over længere tid af dyr eller mennesker for metallisk kobber, kobber(I)oxid eller kobber(I)thiocyanat. Kronisk forgiftning af mennesker er sjældent diagnosticeret. Enkelte tilfælde er rapporteret hos nyfødte og børn, som blev eksponeret gennem længere tid for drikkevand med et kobberindhold på 0,8 - 9,7 mg/l (Janus *et al.* 1989).

Fodring af hunde med 8 mg kobber/kg lgv/dag i form af det vandopløselige kobberglukonat igennem et år medførte kobberakkumulering i lever, nyrer og milt uden erkendtlige forgiftningssymptomer. Det dosisniveau, hvor der ikke blev observeret effekter (NOEL. No Observed Effect Level) blev sat til 8 mg/kg lgv/dag. Undersøgelser med kaniner viste, at den kritiske effekt var leverskader (Janus *et al.* 1989).

Forskellige kobberforbindelser har været testet i mutagenicitetstest, og der er ikke fremkommet entydige resultater. Metallisk kobber er fundet negativ i en Ames test, positiv i en SCE test med humane lymfocytter, negativ i en mikrokernetest og negativ i en test med sædceller. Kobber(I)oxid er også fundet positiv i en SCE test med humane lymfocytter, men stoffet er desuden fundet negativ i en Ames test og i en mikrokerne-test. Metallisk kobber og kobber(I)oxid anses ikke for værende mutagene (Richardson & Gangolli 1993).

Der er ikke fundet relevante undersøgelser for kræftfremkaldende egenskaber.

Der er lavet flere undersøgelser af forskellige vandopløselige kobberforbindelsers potentielt skadelige effekt på reproduktionen og fosterudviklingen. Der er dog ikke fundet undersøgelser på metallisk kobber, kobber(I)oxid og kobber(I)thiocyanat. De vandopløselige kobberforbindelser synes ikke at have specifikt reproduktionsskadende eller fosterskadende egenskaber. Metallisk kobber appliceret i skeden har en dræbende effekt på sædceller og en hæmmende effekt på det befrugtede ægs fastsættelse i livmoderen. Dette er grunden til, at kobber benyttes som præventionsmiddel i spiraler (Janus *et al.* 1989).

Kobber(I)oxid og kobber(I)thiocyanats giftighed er meget lidt undersøgt. Kobber(I)oxid skal klassificeres som sundhedsskadelig med risikosætningen R22 "farlig ved indtagelse". Desuden anses kobber(I)oxid for øjenirriterende, men stoffet er ikke mærket som sådant i listen over farlige stoffer. Kobber(I)oxid er optaget på Arbejdstilsynets liste over allergifremkaldende stoffer som et kontaktallergen (Arbejdstilsynet 1990).

Indånding af kobberstøv, -røg, og -dampe må anses at være let irriterende for de øvre luftveje og i særlige tilfælde at kunne give influenzalignende symptomer. Arbejdstilsynet har foreslået en arbejdshygienisk grænseværdi på 1,0 mg kobber/m³ for kobberpulver og -støv og en anden værdi på 0,1 mg kobber/m³ for kobberrøg (Arbejdstilsynet 1996).

Generelt anses uorganiske kobberforbindelser ikke for særligt farlige for sundheden ved gentagne eksponeringer. Det daglige kobberbehov for mennesker er, som tidligere nævnt, estimeret til 0,025 - 0,1 mg/kg legemsvægt/dag, med det største behov hos unge (Janus *et al.* 1989). WHO har foreslået et maksimalt dagligt indtag på 0.5 mg/kg lgv/dag gennem hele livet, mens Janus *et al.* (1989) anbefalede en værdi på 0.17 mg kobber/kg legemsvægt/dag.

5.3.1 Sammenfatning

Der foreligger meget få oplysninger om kobber(I)oxid og kobber(I)thiocyanats giftighed.

Kobber(I)oxid er optaget på listen over farlige stoffer som sundhedsskadelig med risikosætningen R22 "farlig ved indtagelse". Desuden anses kobber(I)oxid for øjenirriterende, men stoffet er ikke mærket som sådant i listen over farlige stoffer. Kobber(I)oxid er optaget på Arbejdstilsynets liste over allergifremkaldende stoffer som et kontaktallergen, men generelt er der rapporteret meget få allergiske tilfælde efter indtagelse eller efter hudkontakt med kobberforbindelser hos mennesker.

Indånding af kobberstøv, -røg og -dampe må anses at være let irriterende for de øvre luftveje og i særlige tilfælde at kunne give influenzalignende symptomer. Arbejdstilsynet har foreslået en arbejdshygienisk grænseværdi på 1,0 mg kobber/m³ for kobberpulver og -støv og en anden værdi på 0,1 mg kobber/m³ for kobberrøg (Arbejdstilsynet 1996).

5.4 Irgarol

Denne vurdering er baseret på N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine (EINECS navn) med CAS registreringsnummer 28159-98-0, som forhandles under navnet Irgarol 1051 med en renhedsgrad på minimum 97%, hvor ingen specifikke urenheder udgør mere end 1%. Stoffet er i det efterfølgende benævnt Irgarol.

Der er ikke fundet oplysninger om Irgarols optagelse, fordeling og udskillelse (toksikokinetik) og metabolisme (biotransformation). Ved sammenligning med beslægtede methylthiotriaziner, Prometryn, Ametryn, Terbutryn og Cyprazin, er det sandsynliggjort, at Irgarol let absorberes

fra mavetarmkanalen og omdannes ved evt. fraspaltning af N-alkyl-kæder og S-methyl-gruppen samt ved forskellige oxidationer af S- og tert.butyl-delen. Uomdannet Irgarol og metabolitter vil formentligt udskilles ret hurtigt igen fra organismen via urin og afføring med mulighed for genoptagelse i tarmen. Irgarol og dets potentielle metabolitter forventes ikke at blive akkumuleret i organismen, og en n-oktanol/vand fordelingskoefficient ($\log K_{ow}$) på 2,80-3,95 antyder ikke en udpræget tendens til akkumulering af Irgarol i organismen (tabel 4.17).

Tabel 5.6
Irgarols akutte toksicitet

Dyreart	Ekspone- ringsvej	Effektmål	Resultat [mg/kg lgv]	Reference
Ikke oplyst	via munden	LD50	>2000	Debourg <i>et al.</i> 1993
Rotte	via munden	LD50	5000	CIBA 1997
Ikke oplyst	på huden	LD50	>2000	Debourg <i>et al.</i> 1993
Rotte	på huden	LD50	>2000	CIBA 1997
Ikke oplyst	indånding; eksponerings- tid ikke op- lyst	LC50	>4,1 mg/l	Debourg <i>et al.</i> 1993
Rotte	indånding; 4 timer	LC50	>4,1 mg/l	CIBA 1997

LD50/LC50 - det dosis-/koncentrationsniveau, hvor halvdelen af dyrene dør som følge af en enkelt indgift eller eksponering.

Akut giftighed

Den akutte giftighed er lav efter indgift via munden eller efter hudeksponering. De kliniske symptomer inkluderede lettere åndedrætsbesvær og andre uspecifikke symptomer. Tre hunner ud af 5 og ingen hanner døde efter indgift via munden af 2000 mg/kg, og 2 ud af 5 hanner, men ingen hunner, døde ved 5000 mg/kg (CIBA 1997). Giftigheden ved indånding angives at være moderat (Debourg *et al.* 1993). Øjenflåd og blodigt næseflåd blev observeret umiddelbart efter eksponeringen (CIBA 1997).

Irgarol er ikke fundet hud- eller øjenirriterende, men stoffet er fundet moderat hudsensibiliserende i en "Magnusson & Kligman Maximization Test", hvor 35-40% viste tegn på fremprovokeret hudallergi (sensibilisering) (Debourg *et al.* 1993; CIBA 1997). Der er rapporteret om et enkelt tilfælde af hudallergi hos en person, der havde været beskæftiget med påføring og fjernelse af antibegroningsmaling igennem flere år (CIBA 1997).

Rotter fik opblandet Irgarol i foderet i doser op til 5000 mg/kg foder i 28 dage eller i doser op til 1000 mg/kg foder i 90 dage. Indtagelsen af Irgarol resulterede hovedsageligt i levereffekter i form af øget levervægt, nedsat aflejring af glykogen i leverceller, øget kolesterolniveau i plasma, forøgede leverenzymværdier og forstørrelse (centrilobulær hypertrofi) af leverceller. Derudover sås en let blodmangel (anæmi) med øget pigment-

aflejring (hæmosiderin) i milten. Med undtagelse af den forøgede relative levervægt hos hunrotter ved 1000 mg/kg foder i 90-dages studiet syntes alle effekter at være reversible efter 14 dages teststof-fri fodring. Niveauet, hvor der ikke blev observeret effekter (NOEL, No Observed Effect Level) var 8 og 7 mg/kg lgv/dag for henholdsvis hanrotter og hunrotter i 28-dages studiet. NOEL var 10 mg/kg lgv/dag for begge køn i 90-dages studiet (Debourg *et al.* 1993; CIBA 1997).

I en anden test blev rotter eksponeret på huden for doser op til 1000 mg/kg lgv/dag i 5 dage pr. uge i 3 uger. Ingen effekter af Irgarol blev observeret. NOEL var 1000 mg/kg lgv/dag (Debourg *et al.* 1993; CIBA 1997).

Der er ingen data tilgængelige vedrørende langtidseffekter.

Irgarol er testet for mutagene egenskaber i en test med bakterier (Ames test) og i en test med kultur af hamster-celler (V79). De var begge negative. I en (cytogenetisk) test med hamster ovarie (CHO) celler fandtes ingen tegn på kromosomforandringer, hvilket heller ikke var tilfældet i en mikrokernetest, hvor hamstere blev doseret med 3334 mg/kg lgv, og prøver fra knoglemarven blev undersøgt 16, 24 og 48 timer efter doseringen. To tests for andre genotoksiske egenskaber (UDS tests) var også negative (Debourg *et al.* 1993, CIBA 1997).

Irgarol er testet for fosterskadende egenskaber i rotter, som fik op til 300 mg/kg lgv/dag i den kritiske periode af drægtigheden for organdannelsen. Der fandtes ingen teststofrelaterede effekter på fostrene, medens moderdyrene havde lavere foderoptagelse og tilvækst under eksponeringen. Det dosisniveau, hvor der ikke blev observeret effekter (NOEL, No Observed Effect Level) var 50 mg/kg lgv/dag for moderdyrene, mens det var 300 mg/kg lgv/dag for fostrene (Debourg *et al.* 1993; CIBA 1997).

Klassificering

I henhold til Rådets direktiv 67/548/EØF skal Irgarol klassificeres som sensibiliserende og tildeles symbolet Xi med farebetegnelsen "Lokalirriterende" samt risikosætningen (R43): "Kan give overfølsomhed ved kontakt med huden", hvis over 30% af dyrene reagerer positivt i en undersøgelsesmetode af adjuvanstypen. Stoffet gav hudreaktion hos 35-40% af dyrene i en "Guinea Pig Maximization Test" (Debourg *et al.* 1993; CIBA 1997).

5.4.1 Sammenfatning

Irgarol er fundet hudsensibiliserende i en test på forsøgsdyr og skal derfor klassificeres som sensibiliserende og have farebetegnelsen lokalirriterende (Xi; R43).

Der er rapporteret om et enkelt tilfælde af hudallergi hos en person, som har arbejdet med antibegroningsmaling igennem flere år.

Stoffet er ikke optaget på listen over farlige stoffer og har så vidt vides ikke været genstand for særlige danske sundhedsmæssige vurderinger.

5.5 Sea-Nine

4,5-Dichloro-2-n-octyl-3(2H)-isothiazolin-3-one med CAS registreringsnummer 64359-81-5 er et stof, som bl.a. forhandles under betegnelsen Sea-Nine-211 eller Kathon 930. Stoffet går i det efterfølgende under betegnelsen Sea-Nine. Flere undersøgelser er udført med formuleringer, som indeholder 30 - 35% aktivt stof i xylen. Alle de refererede oplysninger stammer fra en rapport fra den svenske Kemikalieinspektion (Debourg *et al.* 1993).

Der foreligger ingen oplysninger om Sea-Nines udskillelse (toksikokinetik) og metabolisme (biotransformation).

Tabel 5.7

Akut toksicitet af Sea-Nine i forskellige formuleringer indeholdende 32 - 35% Sea-Nine i xylen

Dyreart	Ekspone- ringsvej	Effektmål	Resultat [mg/kg]	Reference
Rotte, han- ner	via munden	LD50	4400	Debourg <i>et al.</i> 1993
Rotte, hun- ner	via munden	LD50	2600	Debourg <i>et al.</i> 1993
Kaniner	på huden	LD50	>2000	Debourg <i>et al.</i> 1993
Rotte	indånding	LC50	0,72 mg/l	Debourg <i>et al.</i> 1993

LD50/LC50 - det dosis-/koncentrationsniveau, hvor halvdelen af dyrene dør som følge af en enkelt indgift eller eksponering.

Akut giftighed

Den akutte giftighed af Sea-Nine er moderat efter hudeksponering og efter eksponering via munden og ret høj efter indånding baseret på undersøgelser med formuleringer indeholdende 32-35% Sea-Nine i xylen. Et antibegroningsprodukt indeholdende 32,6% Sea-Nine i xylen fandtes stærkt hudirriterende i en test udført på kaniner. I øjenirritationstest fandtes Sea-Nine (Kathon 930) irriterende.

Et antibegroningsprodukt indeholdende 30% Sea-Nine i xylen og et antibegroningsprodukt indeholdende 78,63% Sea-Nine, hvor xylen var fjernet, blev begge testet for hudsensibiliserende egenskaber i marsvin (Buehler tests). Begge produkter virkede hudsensibiliserende i dette test-system. En antibegroningsmaling fra Rohm & Haas, "Marin Antifouling C-9211", som indeholder minimum 1800 mg/kg aktivt stof, angives at være stærkt hudirriterende og at kunne forårsage hudirritation og hudallergier hos personer, der gennem længere tid arbejder med produktet.

Sea-Nine i en renhed af 97,5% blev testet i et 28-dages forsøg med rotter med doser indgivet via munden på op til 750 mg/kg lgv/dag. Doser fra 500 til 750 mg/kg lgv/dag bevirkede en nedsat aktivitet, diarré og øget spytflåd. Forandringer i blodbilledet fandtes ved doser ned til 100 mg/kg

lgv/dag. Den højeste dosis, hvor der ikke blev observeret effekter (NOEL, No Observed Effect Level) var 20 mg/kg lgv/dag.

Sea-Nine blev testet i et 21-dages forsøg, hvor ikke nærmere specificerede laboratoriedyr blev hudeksponeret for doser op til 5 mg/kg lgv/dag. Der blev ikke observeret forgiftningssymptomer, men 1 og 5 mg/kg lgv/dag gav en lokal hudirritation.

Der er ikke fundet undersøgelser af længere varighed.

Sea-Nine er undersøgt for skadelige effekter på arveanlæg (mutagenicitet) i enkelte testsystemer med bakterier og cellekulturer. Stoffet er ikke fundet skadeligt på arveanlæg (genotoksisk) i to tests for genmutationer på henholdsvis bakterier (Ames test) og celler (kinesiske hamster ovarie (CHO) celler), i én test for kromosomforandringer i CHO celler og i én celledifferentieringstest (med muse-embryo-fibroblast celler).

Undersøgelser af fosterskadende egenskaber

Sea-Nine opløst i xylene er testet for fosterskadende egenskaber i drægtige rotter og kaniner. Der sås en markant toksisk effekt på moderdyrene i højeste dosisniveau (110 mg/kg lgv/dag for rotter og 70 mg/kg lgv/dag for kaniner). Symptomerne inkluderede nedsat tilvækst, længerevarende bevidstløshed og forøget spytflåd. Ved dette dosisniveau observeredes også reduceret fostervægt af hanrotter. Skeletvariationer fandtes hos fostre i højeste dosisniveau, og deformationer af ribben og lemmer fandtes ved dosisniveauer på 34 og 110 mg/kg lgv/dag. Det er ikke direkte angivet, om kaninfostre var påvirkede i samme grad, og det er sandsynligt, at nogle af de observerede effekter skyldtes xylene. I rottestudiet er NOEL for moderdyr og fostre begge angivet til 110 mg/kg lgv/dag. Ingen NOEL er angivet for kaninstudiet.

Klassificering

Der foreligger ingen resultater fra toksikokinetiske undersøgelser (absorption, fordeling og elimination). Langtidsstudier eller fler-generationsstudier, hvorfor en fuld sundhedsmæssig vurdering ikke er mulig. På basis af de foreliggende oplysninger bør Sea-Nine klassificeres som lokalirriterende med symbolet Xi. Stoffet angives at være øjenirriterende, men det er ikke muligt at vurdere sværhedsgraden af denne effekt. (R36 eller R41). Det er ligeledes ikke muligt at vurdere stoffets hudirriterende potentiale på baggrund af de foreliggende data.

5.5.1 Sammenfatning

Sea-Nine vurderes at være lokalirriterende og bør klassificeres med symbolet Xi.

De største sundhedsmæssige problemer ved anvendelse af Sea-Nine i antibegroningsprodukter anses at være stoffets hud- og øjenirriterende egenskaber samt stoffets allergifremkaldende potentiale og dets ret høje akutte giftighed ved indånding.

Stoffet er ikke optaget på listen over farlige stoffer og har så vidt vides ikke været genstand for særlige danske sundhedsmæssige vurderinger.

6 Alternative teknologier

6.1 Mekaniske metoder

Som alternativ til malinger med biocider, der hindrer begroninger, kendes der i dag forskellige metoder til fjernelse af de organismer, som sætter sig på bådene. Begroning af bådene kan f.eks. effektivt forhindres ved periodisk tørlægning. Højtryksspuling af både, som er taget op af vandet, er en anden meget effektiv metode. Andre mekaniske metoder kan anvendes på bådene, uden at de tages op af vandet. Da det kan være nødvendigt at fjerne begroning flere gange i løbet af en sæson, stiller de mekaniske metoder generelt store krav til etablering af rensningsstationer i havnene.

6.1.1 Mekanisk rensning af lystbåde i Danmark

I Danmark er en mekanisk bådvaske maskine under udvikling i Kolding havn i forbindelse med et igangværende renere teknologi projekt (KBK Boatcleaner ApS 1997). Den nuværende status er, at vaskemaskinen behøver mere udvikling og tilpasning. De test, der har været udført af producenten i 1997 har vist at vaskemaskinen foretager en pæn afrensning på 60% af bådens bund (KBK Boatcleaner ApS 1997). Ifølge producenten vil der kunne opnås en rensning af yderligere 30% af bundarealet ved en ændring af maskinens torsionsled, og det forventes, at de sidste 10%, der afhænger af skrogets form, vil kunne fjernes ved en ekstra rensning på det pågældende sted. Det fremgår ikke af producentens rapport (KBK Boatcleaner ApS 1997), hvilken bundmaling bådene var behandlet med. KBK Boatcleaners ApS har igennem 1997 undersøgt begroningen af organismer på kunstige overflader placeret i Kolding havn. KBK Boatcleaners ApS konkluderer i deres rapport, at med en regelmæssig mekanisk rensning 4-6 gange i løbet af sæsonen, vil rurer og alger ikke udgøre noget alvorligt begroningsproblem. KBK Boatcleaners ApS ser ud fra et marinbiologisk og skibsteknisk synspunkt intet til hinder for at benytte mekanisk rensning som alternativ til kemiske antibegroingsmidler. KBK vil i nær fremtid afprøve vaskemaskinen ved rensning af så mange både som muligt. Herefter vil vaskemaskinen blive løftet på land for besigtigelse af eventuelle skader og fejl. Kendskabet til KBK vaskemaskinen er yderst ringe blandt sejlere i Kolding havn, og flere af dem, som havde kendskab til maskinen, troede, at projektet var droppet.

En metode, hvor bådenes bund indesluttet af en presenning, mens de ligger i havn, er foreslået af den danske biolog Høpner Petersen. Presenninger placeres som et skørt omkring båden, så lystilførslen begrænses, hvorved algevæksten hæmmes. Desuden vil vandet omkring båden stå stille, hvilket medfører, at vandkvaliteten i løbet af et par uger bliver så dårlig, at fastsiddende dyr og planter dør. Metoden kræver, at bådene med jævne mellemrum ligger stille med presenningen (Petersen & Nielsen 1995).

6.1.2 Udvikling af rensningsstationer i Sverige

I Sverige har man udviklet metoder, hvor bådene renses med børster (STARK Boat Washer) eller ved højtryksspuling (RULE) i selve havnebassinet. Rensningen i havnebassinet har den fordel, at bådene ikke skal løftes på land. Dette gør rensningen billigere, og der spares tid. Begge metoder kræver, at bådene er behandlet med en hård maling, som kan modstå den mekaniske påvirkning.

I sæsonen 1995 blev STARK Boat Washer afprøvet på 32 både. Resultatet af testen var generelt positivt i følge Kemikalieinspektionen (KEMI 1996). Rapporten fra Kemikalieinspektionen opsummerer, at 93% af deltagerne i testen ville bruge STARK vaskemaskinen, hvis det var forbudt at anvende biocidholdig maling. En mindre del af testdeltagerne, 80%, mente, at de ville anvende STARK uden et forbud mod biocidholdig maling, hvis vaskemaskinen var tilgængelig i nærheden af deres både, og prisen pr. vask ikke var for høj. Det angives i rapporten, at størstedelen af begroningen fjernes ved behandlingen i vaskemaskinen. Den nuværende udgave af STARK vaskemaskinen kan ikke anvendes til alle typer af lystbåde, idet båden ikke må være bredere end 3 meter, den må ikke have dyb køl, og den må ikke have indenbords motor. En anden begrænsning for STARK vaskemaskinen er, at stævnen ikke vaskes under rensningen af bådens bund. Imidlertid løftes stævnen under vasken, hvorved den lettere kan renses med hånden eller med en trykvasker. Producenten har udarbejdet planer for en forbedret vaskemaskine, som også kan vaske både med dyb køl.

Højtryksspuling (RULE), mens bådene befinder sig i havnebassinet, er udviklet i Sverige igennem de sidste år. Metoden anses stadig for at være under udvikling og Båtbranchens Riksförbund medgiver, at metoden kan anvendes på mange forskellige bådtyper (Johnson 1997). Maskinen er imidlertid dyr at installere og Båtbranchens Riksförbund mener, at metoden er urealistisk dyr. Prisen for en behandling i RULE vil i være omkring 250 svenske kr. (mens prisen for en rensning ved anvendelse af STARK vil være ca. 100 svenske kr.) (Johnson 1997).

Højtryksspuling af både, som er taget op af vandet, er en meget effektiv metode til fjernelse af begroning. De praktiske forhold i forbindelse med optagning af både er undersøgt og evalueret i Sverige (KEMI 1992b, Johnson 1997). Ud fra bl.a. rentabilitet, driftssikkerhed, tidsforbrug og kapacitet er optagning af både med hhv. transportbånd, kraner, gaffeltruck, optagningsvogne m.v. meget detaljeret gennemgået og evalueret. Kemikalieinspektionen konkluderer i deres rapport, at man med relativt enkel teknik kan bygge effektive rengøringsstationer med stor kapacitet. I Kemikalieinspektionens rapport (KEMI 1992b) angives det, at det tager 10-15 minutter fra det tidspunkt, hvor båden løftes ud af vandet, til den rensede båd er søsat. Prisen for en højtryksspuling af en båd, inklusiv optagning med transportbånd, gaffeltruck eller optagningsvogn er estimeret til at være mindre end 200 svenske kr. Til sammenligning vil en rensning, hvor der anvendes en kran, koste over 600 svenske kr. (Johnson 1997). Det vurderes, at den eksisterende kapacitet til at tage både på land for rensning kun i ringe grad udnyttes i Sverige (KEMI 1992b).

6.2 Alternative skibsmalinger

Der er i dag en række biocidfrie skibsmalinger under udvikling. Produkterne er typisk meget glatte eller såkaldt selvpolerende, hvor den glatte overflade opnås gennem sejladser. Ideen med disse produkter er primært at skabe en overflade, som minimerer begroning, letter rengøringen og mindsker de fysiske skader, der kan opstå under den mekaniske rensning. Hvilke produkter, der er mest egnede til mekanisk rensning, er ikke afklaret på nuværende tidspunkt.

Fluorpolymerbaserede glatte produkter er ifølge producenterne ikke effektive uden biocider og markedsføres ikke i dag (CEPE 1997).

Silikonebaserede glatte produkter er ifølge producenterne anvendelige på hurtigtgående skibe, der sejler mere 30 knob og ikke ligger stille i længere perioder (CEPE 1997). Selvpolerende produkter er kun brugbare i områder, hvor begroningen er mindre, f.eks. i søer og i den Botniske Bugt (CEPE 1997, Johnson 1997). Producenterne anser ikke de selvpolerende produkter uden biocider for at være effektive i danske havområder.

Et nyt produkt, der er baseret på et lag af kulhydrater, som gør overfladen meget vandholdig og ikke attraktiv for begroning, er under udvikling og findes ikke på markedet endnu (Johnson 1997). Produktet forventes afprøvet i Sverige i løbet af 1998.

Producenter af skibsmaling har i en årrække arbejdet med at udvikle skibsmaling med enzymer, der kan forhindre begroning, eller med biologisk nedbrydelige biocider. På nuværende tidspunkt findes der dog ikke sådanne produkter i handelen.

I Sverige er der udført forsøg med maling indeholdende fiberhår, der ved hjælp af en helt speciel maleteknik står vinkelret på bådens skrog. Ideen er, at fibrene står så tæt, at de forhindrer begroning. Undersøgelser i Sverige, har vist, at fiberhårene ikke forhindrer begroning, og at belægningen øger friktionen mellem båd og vand (Johnson 1997).

6.3 Anbefalinger

På nuværende tidspunkt er de mest oplagte alternativer til biocidholdige antibegroningsmidler at finde indenfor de mekaniske metoder. Højtryksspuling på land er en meget effektiv metode til fjernelse af begroning, og metoden vurderes at være praktisk anvendelig til rensning af forskellige bådtyper. Mekanisk rensning med vaskemaskiner i havnebassinet og højtryksspuling er under udvikling og afprøvning. Udviklingen af vaskemaskiner bør opprioriteres, og maskinerne bør på et tidligt tidspunkt testes på mange forskellige bådtyper. En sådan afprøvning skønnes nødvendig for at dokumentere, at maskinerne er effektive (også på "kritiske områder" som rør, skrue og vandindtag) og ikke beskadiger bådene. Desuden bør det prioriteres at undersøge hvilke malingstyper, der er mest anvendelige i forbindelse med mekanisk rensning.

I forbindelse med de mekaniske metoder skal man være opmærksom på det materiale, der vaskes af bådene. Med mindre der fastsættes regler for

fjernelse af bundmaling og kontrolleret opsamling af affaldet, vil vaskevandet uundgåeligt indeholde giftige stoffer fra malingen. Det vil være et paradoks at fremme alternativer til biocidholdige midler, hvis udsigten er, at de giftige stoffer i en årrække vil forekomme i vaskevandet. Dette fører til anbefalingen, at vaskevandet ikke umiddelbart blandes med vandet i havnebassinet. Der kan eventuelt etableres recirkulationssystemer, hvor vaskevandet bruges mange gange, og hvor malingrester bundfældes, før vaskevandet ledes ud i havnebassinet som foreslået af Kemikalieinspektionen i Sverige (KEMI 1992b). Motivationen for at anvende de alternative rengøringsystemer er imidlertid at spare udgiften til bundmaling. Såfremt de alternative metoder etableres i tilstrækkeligt omfang, vil vaskevandet ikke i fremtiden indeholde giftstoffer og skal derfor ikke nødvendigvis renses.

Et andet problem kan være, at den begroning, der vaskes af bådene, kan forringe iltforholdene i nærheden af rensningsstationen. Betydningen af denne tilførsel af iltforbrugende organisk materiale undersøges i Sverige (KEMI 1996). Det organiske materiale (rurer og alger) vil imidlertid også kunne bundfældes, inden vaskevandet ledes ud i havnebassinet.

Det må anses for sandsynligt, at en del sejlere vil foretrække at bruge biocidholdige antibegroningsmidler, hvis der er grund til skepsis over for de mekaniske metoder, eller hvis den mekaniske rensning er for besværlig. Når 80% af deltagerne i testen af den svenske STARK metode var indstillede på at benytte metoden uden et forbud mod kemiske antibegroningsmidler, skal der sikkert lægges meget i forudsætningen, at vaskemaskinen skulle være tilgængelig i nærheden af båden, samt let og hurtig at bruge. Dette indbefatter formodentlig, at bådejerne ikke uden videre vil ligge i kø i havnebassinet for at få vasket båden.

Udviklingen og udbredelsen af de alternative metoder er i dag for utilstrækkelig til, at disse metoder på meget kort sigt kan erstatte de kemiske antibegroningsmidler. Det vurderes, at de metoder, der er under udvikling, i løbet af få år vil være tilstrækkeligt afprøvede til, at de kan imødekomme behovet for en biocidfri rensningsteknologi. Udbredelse og anvendelse af de alternative metoder i Danmark kræver dog, at der etableres rensningsstationer i de fleste lystbådehavne og bådklubber.

7 Referencer

- Alzieu, C. (1996): Biological effects of tributyltin on marine organisms. In: S. J. de Mora (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge environmental chemistry series 8, Cambridge University press.
- Alzieu, C., P. Michel, I. Tolosa, E. Bacci, L.D. Mee & J.W. Readman (1991): Organotin compounds in the Mediterranean: a continuing cause for concern. *Mar. Environ. Res.*, 32:261-270.
- AMI (1991): Arbejdsmiljøinstituttet Rapport nr. 35.
- Anonym (1997): Informationsmateriale modtaget fra industrien.
- AQUIRE (1997): Aquatic toxicity information retrieval. US EPA, National Health and Environmental Effects Laboratory, Mid-Continent Ecology Division. On-line available via Internet.
- Arbejdsmiljøinstituttet (1991): Hass, U., B.M. Jakobsen, N.P. Brandorff, J.E. Jelnes & S.H. Petersen: Reproduktionsskadende Kemiske stoffer i arbejdsmiljøet. Arbejdstilsynet, november 1990.
- Arbejdstilsynet (1990): Thomsen, K.G.: Allergi- og overfølsomhedsfremkaldende stoffer i arbejdsmiljøet. Arbejdstilsynet, november 1990.
- Arbejdstilsynet (1996): AT-anvisning Nr. 3.1.0.2 December 1996: Grænseværdier for stoffer og materialer.
- Arnold, C.D., A. Weidenhaupt, M.M. David, S.R. Müller, S.B. Haderlein & R.P. Schwarzenbach (1997): Aqueous Speciation and 1-Octanol-Water Partitioning of Tributyl- and Triphenyltin: Effect of pH and Ion Composition. *Environ. Sci. Technol.* 31:2596-2602.
- Arrhenius, Å. (1997): Effects of 4,5-diochloro-2-n-octyl-4-isothiazoline-3-one, the active ingredient of the new antifouling agent Seanine TM211 Biocide, on marine microalgal communities. University of Göteborg.
- Bard, J. (1997): Supplement 3 to the Ecotoxicological Evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-(methylthio)-1,3,5-triazine. Nässja Ekotoxkonsult, Sverige.
- Bard, J. (1997a): Supplement 1 to the Ecotoxicological evaluation of copper in antifouling paints, copper, cuprous oxide, cuprous thiocyanate. Rapport til Kemikalieinspektionen i Sverige. 40 pp
- Batley, G. (1996): The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In: S.J. de Mora (ed.): Tributyltin: case study of an environmental contaminant. Cambridge environmental chemistry series 8. Cambridge University press.

Bauer, B., P. Fiorini, U. Schulte-Oehlmann, J. Oehlmann & W. Kalpfus (1997): The use of *Littorina littorea* for tributyltin (TBT) monitoring - results from the German TBT survey 1994/1995 and laboratory experiments. *Envir. poll.* 96:299-309

Bayer (1994): Preventol A 6. Summary of Toxicity and Ecotoxicity. Copy submitted from the Danish EPA

BIODEG database (1985). Syracuse Research Corporation

BIODEG PP (1992). Biodegradation Probability Program (version 3.0) and manual. SMILES notation note and SMILES database. Syracuse Research Corporation

Blom, R. (1995): Organotin i sediment og benthiske organismer i udvalgte sønderjydske havne. Specialerapport, Odense Universitet. 94 s.

Borgmann, U. & Norwood W.P. (1997): Toxicity and accumulation of zink and copper in *Hyaella azteca* exposed to metal spiked sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 54:1046-1054.

Bro-Rasmussen, F., P. Calow, J.H. Canton, P.L. Chambers, A. Silva Fernandes, L. Hoffmann, J.-M. Jouany, W. Klein, G. Persoone, M. Scoullon, J.V. Tarazona & M. Vighi (1994): EEC Water Quality Objectives for Chemicals Dangerous to Aquatic Environments (List 1). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 137:83-110.

Bryan, G.W. & E. Gibbs (1991): Impact of low concentrations of tributyltin (TBT) on marine organisms: a review. In M.C. Newman & A.W. McIntosh (ed.), *Metal ecology: Concepts and applications*. Lewis Publishers, 399 pp.

Callow, M.E. & G.L. Willingham (1996) Degradation of antifouling biocides. *Biofouling*, vol. 10(1-3):239-249.

CEPE (1997): Antifouling Manufactures Working Group: Potential alternative methods to biocidal antifouling products for pleasure craft – and their feasibility.

CHEMBANK (1996). CD-ROM (incl. RTECS, OHMTADS, HSDB)

CIBA (1997). I) Dollenmeier, P: Statement of Toxicity TK 13079 / Irgarol 1051. Ciba Specialty Chemical Inc., Switzerland, April 1997; II) Summary of Available Health & Environment Related Data on Irgarol 1051. Ciba Specialty Chemicals Inc., Switzerland, November 1997.

Dahl, B. & H. Blanck (1996): Toxic Effects of the Antifouling Agent Irgarol 1051 on the Periphyton Communities in Coastal Water Microcosms. *Mar. Pollut. Bull.* 32:342-350

Danmarks Statistik (1997): Statistisk årbog 1997

Debourg, C., A. Johnson, C. Lye, L. Törnqvist & C. Unger (1993): Anti-fouling products. Pleasure boats, commercial vessels, nets, fish cages and other underwater equipment. KEMI Report No. 2/93. The Swedish National Chemicals Inspectorate. Solna.

Derbyshire, R.L., A.H. Jacobson, M.L. O'Dowd & M.A. Santangelo (1991): Metabolism of Sea-Nine 211 Biocide in Bluegill Sunfish. Rohm and Haas Company Technical Report No. 34-90-71, Rohm and Haas Company, Spring House, PA. Citeret fra Shade *et al.* 1993.

Dollenmeier, P. (1997): Tentative Metabolism and Toxicokinetics of Irgarol 1051 in the Rat Based on Studies with Analogues. Ciba Specialty Chemicals Inc., Switzerland, August 1997.

Du Pont (1991): Data sheet regarding Diuron. Copy submitted from the Danish EPA.

EU (1997): Technical Guidance Documents in support of the commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and the commission regulation (EC) 1488/94 on risk assessment for existing substances.

Evans, S.M., T. Leksono & P.D. McKinnell (1995): Tributyltin Pollution: A Diminishing Problem Following Legislation Limiting the Use of TBT-Based Anti-fouling Paints. Mar. Pollut. Bull. 30:14-21

Extoxnet (1993). Information from the Internet. Copy submitted from the Danish EPA.

Fent, K. (1996): Ecotoxicology of Organotin Compounds. Critical Reviews in Toxicology 26(1):1-117

Forbis, A.D., L. Georgie & B. Bunch (1985): Uptake, Depuration and Bioconcentration of ¹⁴C-Sea-Nine 211 Biocide by Bluegill Sunfish (*Lepomis macrochirus*). Rohm and Haas Company Technical Report No. 310-86-33, ABC Labs, Inc., Columbia, MO. Citeret fra Shade *et al.* 1993.

Frimer-Larsen, H. (1993): Metaller ved Skagerakfronten. Specialrapport.

Fyns Amt (1997). Nye analyseresultater fremlagt i forbindelse med denne rapport.

GEUS (1996): Grundvandsovervågning 1996. Danmarks Geologiske Undersøgelser.

Gough, M.A., J. Fothergill & J.D. Hendrie (1994): A survey of Southern England Coastal Waters for the s-Triazine Antifouling Compound Irgarol 1051. Mar. Pollut. Bull. 28:613-620

Gustavson, K. & Wängberg, S.-Å. (1995): Tolerance induction and succession in microalgae communities exposed to copper and atrazine. Aquatic Toxicology, 32, 283-302.

- Hansen, H.K. (1996): Analyse af tributyltin på GF-AAS og GC-ICP-MS - en undersøgelse af tributyltinforureningen i Odense Fjord. Specialrapport, Biologisk Institut, Odense Universitet.
- Harding, M.J.C., S.K. Bailey & I.M. Davies (1992): UK Department of the Environment, TBT Imposex Survey of the North Sea, CONTRACT pecd 7/8/214, Annex 3: Denmark. Scottish Fisheries Working Paper No 12/92.
- Hazardous Substances Data Bank (1997): Copper. HSDB accession number 1622. Published by the National Library of Medicine (NLM), USA. CHEMBANK on SilverPlatter, August 1996. Last update: August 1997.
- Howard, P.H. (1991): Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Vol. III, Pesticides. Lewis Publ.. 684 pp.
- Huggett, R.J., M.A. Unger, P.F. Seligman & A.O. Valkirs (1992): The Marine Biocide Tributyltin. Environ. Sci. Technol. 26:232-237.
- Hutzinger, O. (Ed.) (1995): The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3 part G, Anthropogenic Compounds. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- ICES (1995): Results of the 1990/91 Baseline study of contaminants in North Sea sediments. ICES Cooperative Research Report No. 208.
- IMO (1997): Harmful effects of the use of antifouling paints for ships. Interim report of the IMO Correspondence Group. Committee of North Sea Senior Officials, Oslo, 16-17 October 1997.
- IPCS (1990): Tributyltin compounds. Environmental Health Criteria 116. World Health Organization, Geneva.
- IUCLID (1996): International uniform chemical information database. European Commission, Joint Research Centre, European Chemicals Bureau. CD-ROM.
- IUCLID (1996a): International Uniform Chemical Information Database (IUCLID). Data Sheet on bis (tributyltin) oxide. CAS No. 56-35-9. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy. 1996. Date of last update: 23 October 1995.
- IUCLID. 1996b. International Uniform Chemical Information Database (IUCLID). Data Sheet on Diuron. CAS No. 330-54-1. February 1996. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy. 1996. Date of last update: 23 October 1995.
- IUCLID (1996c): International Uniform Chemical Information Database (IUCLID). Data Sheet on Copper. CAS No. 7440-50-8. European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute, European Chemicals Bureau. 1996. Date of last update: 15 December 1995.

IUCLID (1996d): International Uniform Chemical Information Database (IUCLID). Data Sheet on Dicopper oxide. CAS No. 1317-39-1. European Commission, Joint Research Centre, Environment Institute, European Chemicals Bureau, 1996. Date of last update: 23 October 1995.

Jacobsen, J., B. Pedersen & F. Stuer-Lauridsen (1997): Organotin in the Aquatic Environment. Analysis, Distribution Studies and Modelling. Ecotoxicology project 2B, Danmarks Miljøundersøgelser (in press).

Jacobson, A. (1993): RH-5287: Octanol-Water Partition Coefficient. Technical Report No. 34-93-60.

Jacobson, A., L.S. Mazza, L.J. Lawrence, B. Lawrence, S. Jackson & A. Kesterson (1993): Fate of an Antifoulant in an Aquatic Environment. ACS Symposium Series No. 522, Pesticides in Urban Environments: Fate and Significance. K.D. Racke & A.R. Leslie (Eds.). American Chemical Society.

Jacobson, A. (1993): RH-5287: Octanol-Water Partition Coefficient. Technical Report No. 34-93-60.

Janus, J.A., J.H. Canton, C.A.M. van Gestel & E. Heijna-Merkus (1989): Integrated Criteria Document Copper. Appendix to Report No. 758474009. National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands, June 1989.

Jensen, A. (1991): Bly, cadmium, kobber, kviksølv og zink i tre danske åer, Rapport 91.55 Force institutterne.

Jensen, C.A & J.A. Heslop (1997a): Undersøgelse af Miljøproblemer ved brug af bundmalinger på lystbåde. Århus Amt.

Jensen, C.A. & J.A. Heslop (1997b). Nye analyseresultater fremlagt i forbindelse med denne rapport.

Johnson, A. (1997): Behov av giftiga båtbottnfärger för fritidsbåtar. Carex Naturkonsult HB, Sverige.

Karup, H. (1994): North Sea subregion 5 Assessment Report 1993. O-SPARCOM/ North Sea Task Force.

KBK Boatcleaner Aps. (1997): Statusrapport.

KEMI (1992a): Ecotoxicological Evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-(methylthio)-1,3,5-triazine. Kemikalieinspektionen, Solna, Sverige.

KEMI (1992b): Rengøringsstationer mot påväxt på fritidsbåtar. Rapport 9/92. Kemikalieinspektionen, Solna, Sverige.

KEMI (1996): Efficiency test of the Stark Boat Washer. Rapport 1/96. Kemikalieinspektionen, Solna, Sverige.

- Kure, L.K. & M.H. Depledge (1994): Accumulation of Organotin in *Littorina littorea* and *Mya arenaria* from Danish Coastal Waters. *Env. Poll.* 84:149-157
- Larsen, M.M., J. Bak & J. Jensen (1996): Monitoring af tungmetaller i danske dyrknings- og naturjorder. Faglig rapport nr. 157. Danmarks Miljøundersøgelser.
- Lawrence, L.J., B. Lawrence & A. Kesterson (1991): Anaerobic aquatic metabolism of $^{13/14}\text{C}$ -Sea-Nine 211 Biocide. Rohm and Haas Company Technical Report No. 34-91-06, PTRL, Richmond, KY. Citeret fra Shade *et al.* 1993.
- LOGKOW (1994): LOGKOW octanol-water partition coefficient program. Syracuse Research Corporation, New York.
- Miljø- og Energiministeriet (1995): Bekendtgørelse nr. 1004 af 14. december 1995. Bekendtgørelse om begrænsning af salg og anvendelse af visse farlige kemiske stoffer og produkter til specielt angivne formål.
- Miljø- og Energiministeriet (1996): Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996. Bekendtgørelse om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet.
- Miljø- og Energiministeriet (1997): Bekendtgørelse nr. 829 af 6. november 1997. Bekendtgørelse af listen over farlige stoffer.
- Miljøkontrollen København (1996). Nye analyseresultater fremlagt i forbindelse med denne rapport.
- Miljøstyrelsen (1991): Revurdering af Karmex 80 DF. Miljøstyrelsen. Bekæmpelsesmiddelkontoret, juli 1991.
- Miljøstyrelsen (1994): Industrispildevands Miljøfarlighed. Miljøprojekt nr. 260. København. 74 pp.
- Miljøstyrelsen (1995): Water Quality Criteria for Selected Priority Substances. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 44. København. 81 pp.
- Miljøstyrelsen (1995a): Soil Quality Criteria for Selected inorganic compounds. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 48. København. 200 pp.
- Miljøstyrelsen (1996): Massestrømsanalyse for kobber. Miljøprojekt nr. 323.
- Miljøstyrelsen (1997a): Grundvurdering af Bis-n-tributyltinoxid (TBTO). Afsnit 1.1 og 1.2. Miljøstyrelsen, Bekæmpelsesmiddelkontoret.
- Miljøstyrelsen (1997b): Massestrømsanalyse for tin med særligt fokus på organotinforbindelser. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, Nr 7.
- Miljøstyrelsen (1997c): Liste over godkendte bekæmpelsesmidler
- Miljøstyrelsen (1997d): Bekæmpelsesmiddelstatistik

MITI (1992): Biodegradation and bioaccumulation data of existing chemicals based on the CSCL Japan. Japan chemical industry, Ecology-toxicology & information centre. ISBN 4-89074-101-1.

Mohammed, A. (1992): Diuron-Induced Urothelial Hyperplasia and Neoplasia in the Rat. Addendum to KEMIKALIEINSPEKTIONENS Report "Toxicological Evaluation of Supplementary Studies on the Carcinogenicity of Diuron" prepared in 17th August 1992. National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden, September 1992.

Molander, S. & H. Blanck (1992): Detection of pollution-induced community tolerance (PICT) in marine periphyton communities established under Diuron exposure. *Aquatic Toxicology*, 22, 129-144.

Mortensen, G. (1993): Organotin i danske farvande. Miljøprojekt nr. 226. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen.

Nicholson, G.J. & S.M. Evans (1997): Anthropogenic Impacts on the Stocks of the Common Whelk *Buccinum undatum* (L.). *Mar. Env. Res.* 44:305-314.

NORDBAS 1 & 2 (1997): Databases developed by The Nordic Chemicals Group. Included in: Pedersen F. & J. Falck. 1997. Environmental Hazard Classification - classification of selected substances as dangerous for the environment (II). TemaNord 1997:549. Nordic Council of Ministers, Copenhagen.

North Sea Task Force (1993): North Sea Quality Status Report 1993. Oslo and Paris Commissions, International Council for the Exploration of the Sea. Fredensborg, Denmark. 132+vi pp.

Oehlmann, J., E. Stroben, U. Shulte-Oehlmann, B. Bauer, P. Fiorini & B. Markert (1996): Tributyltin biomonitoring using prosobranchs as sentinel organisms. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354:540-545.

Olin (1997): Summary of environmental fate and ecotoxicity studies. Bilag til Rapporten af laboratorieundersøgelser. Fremsendt af Olin Chemicals, Staffordshire, England.

OSPAR (1996): 3rd OSPAR Workshop on Ecotoxicological Assessment Criteria, november 25-29, 1996. Supgroup report - Derivation of TBT EAC, EAC 3/6.

Pesticide Manual 1991.

Petersen & Nielsen (1995): Forundersøgelse til anvendelse af presenninger på lystbåde for at hindre begroning af alger.

Petersen, S. & K. Gustavson (1997): Toxic effects of tri-butyl-tin (TBT) on autotrophic pico-, nano-, and microplankton assessed by size fractionated pollution-induced community tolerance (SF-PICT) concept. *Aquatic toxicology* (in press).

RCC (1988): Degradation of Diuron in two aquatic systems. Rapport fra RCC Umweltchemie til Bayer. Schweiz. 55 pp.

Readman, J.W., L.L.W. Kwong, D. Grondin, J. Bartocci, J.-P. Villeneuve & L.D. Mee (1993): Coastal Water Contamination from a Triazine Herbicide Used in Antifouling Paints. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27:1940-1942.

Richardson, M.L. & S. Gangolli (eds.) (1993): *The Dictionary of Substances and their Effects*. Vol 2. Cambridge: Royal Society of Chemistry 1993. pp C410, C423.

Ritsema, R. (1994): Dissolved Butyltins in Marine Waters of the Netherlands Three Years After the Ban. *Appl. Organometal. Chem.* 8:5-10

Ritsema, R. (1997): Environmental Applications of Hyphenated Techniques for the Speciation of Tin, Arsenic and Mercury. Monitoring butyltin levels in the marine environments of the Netherlands, chapter 3.5. Ph.D. thesis, University de Pau et des Pays de l'Adour, France.

Rohm & Hass (1992): Sea-Nine 211 Biocide. Produktblad.

Rohm & Haas (1996): RH-287 Aquatic and Wildlife Toxicity Summary. Dateret 5/1/96. Materiale fremsendt af Rohm & Haas.

RTECS (1997a): Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS). Diuron. RTECS No. YS8925000. Published by National Institute for Occupational Safety and Health, USA. CHEMBANK on SilverPlatter, August 1997. Last update: July 1997.

RTECS (1997b): Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS). Copper (I) oxide. RTECS No. GL8050000. Published by National Institute for Occupational Safety and Health, USA. CHEMBANK on SilverPlatter. August 1997. Last update: June 1997.

Rühling, Å., E. Steinnes & T. Berg (1996): Atmospheric Heavy Metal Deposition in Northern Europe 1995, Nord 1996:37.

Shade, W.D., S.H. Hurt, A.H. Jacobson & K.H. Reinert (1993): Ecological Risk Assessment of a Novel Marine Antifoulant. *Environmental Toxicology and Risk Assessment: 2nd Volume*. ASTM STP 1216. J.W. Gorsuch, F.J. Dwyer, C.G. Ingersoll & T.W. La Point (Eds.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia. 1993.

Stevens, J.T. & D.D. Sumner (1991): Herbicides. *Handbook of Pesticide Toxicology*. Vol 3. Classes of Pesticides. Hayes, Jr., WJ & Laws, Jr. ER (eds). San Diego: Academic Press, Inc., 1991. pp 1349-50.

Stewart, C. & S.J. de Mora (1990): A Review of the Degradation of Tri(n-butyl)tin in the Marine Environment. *Environ. Technol.* 11:565-570

Stuer-Lauridsen, F., M.M. Larsen & G. Pritzl (1996): Fordelingen af udvalgte metaller i sediment og vand, Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 70 1996.

Sønderjyllands Amt (1996): Analyserapport om organotin mv. i sedimentet i Sønderjyske fjorde.

Sønderjyllands Amt (1997): Sønderjylland Amts monitoring af stoffer fra bundmaling i sønderjyske fjorsedimenter.

TNO (1993): A bioaccumulation test with Preventol A6 (Diuron technical) and the blue mussel *Mytillus edulis*. (adapted from OECD Guideline No. 305C). Rapport til Bayer. TNO Environmental and Energy Research. Holland. 48 pp.

Tomlin, C. (Ed.) (1994): The Pesticide Manual 10th Edition. British Crop Protection Council. London. 1341 pp.

Toth, S., K. Becker van Slooten, L. Spack, L.F. de Alencastro & J. Taradellas (1996): Irgarol 1051, an antifouling compound in freshwater sediment and biota of Lake Geneva. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 57:426-433.

US-EPA (1995) citeret af Nordox 1997: Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 131, May 4, 1995.

Vejle Amt (1997). Analyseresultater præsenteret i forbindelse med denne rapport.

VKI (1997): Water Quality Criteria for Diuron and Sea-Nine. Draft report til Miljøstyrelsen. 24 pp.

VROM (1995): Criteria setting: Compilation of procedures and affect-based criteria used in various countries. Rapport til det hollandske ministerie, VROM. Delft. 33 pp + bilag.

Waite, M.E., M.J. Waldock, J.E. Thain, D.J. Smith & S.M. Milton (1991): Reductions in TBT concentrations in the UK estuaries following legislation in 1986 and 1987. Mar. Environ. Res. 32:89-111

Weidenhaupt, A., C. Arnold, S.R. Müller, S.B. Haderlein & R.P. Schwarzenbach (1997): Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces. Environ. Sci. Technol. 31:2603-2609

WHO (1996): Guidelines for drinking-water quality. 2nd edition. Vol 2. Health criteria and other supporting information. Worsk Health Organization, Geneva, 1996.

WRc (1996): Proposed Environmental Quality Standards for Diuron, Linuron, Chlorotoluron and Isoproturon in water. WRc plc, R&D Note 439 produced for the National Rivers Authority. Foundation for Water Research Bucks. pp. 93

Zhou, J.L., T.W. Fileman, S. Evans, P. Donkin, R.F.C. Mantoura & S.J. Rowland (1996): Seasonal Distribution of Dissolved Pesticides and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Humber Estuary and Humber Coastal Zone. Mar. Pollut. Bull. 32:599-608

Zuolian, C. (1987): Monitoring and assessment of trace metals in seawater and marine organisms. Ph.D. thesis, Århus Universitet.

Århus Amt (1997a): Analyserapport over jordprøver ved Egå, Kaløvig og Marselisborg lystbådehavne. Udført af MILJØ-KEMI, Galten.

Århus Amt (1997b): Status for nye undersøgelser i 1997 af miljøproblemer ved brug af giftig bundmaling på lystbåde. Arbejdsnotat.

Århus Amt (1997c): Analyserapport over sedimentprøver ved Egå Marina, Kaløvig Havn og Marselisborg Havn. Udført af MILJØ-KEMI, Galten.

Rapporten indeholder en kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark. Forbrug og udledninger er beskrevet, og der er gennemført en miljø- og sundhedsmæssig vurdering af aktivstofferne i bundmalingen. Der er også en status for alternative metoder til hindring og rensning af begroning på lystbåde.

ISSN 0105-3094 ISBN 87-7810-941-8

Pris (inkl. 25% moms): kr. 115,-

Kan købes hos: Miljøbutikken

Telefon: 33 37 92 92 Fax: 33 92 76 90

Miljø- og Energiministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29 · 1401 København K · Telefon 32 66 01 00