

**Rapport til:
Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K**

Økotoxikologisk vurdering af begroningshindrende biocider og biocidfrie bundmalinger

**Udarbejdet af: Torben Madsen
Lise Samsøe-Petersen
Kim Gustavson
Dorte Rasmussen**

**Projektnr. 11324
Dato: 1999.12.04/ALV**

Indholdsfortegnelse

Forord	5
Sammenfatning	7
Summary	11
1 Indledning	15
2 Kobber	17
2.1 Kobberkoncentrationer målt ved lystbådehavne	17
2.2 Omdannelse og biotilgængelighed af kobber i vand og sediment	18
2.3 Frigivelse og binding af kobber i sedimenter	20
2.4 Bioakkumulerbarhed og akvatisk toksicitet	21
2.4.1 Bioakkumulerbarhed	21
2.4.2 Toksicitet over for akvatiske organismer	21
2.5 Vurdering af kobber	24
3 Sea-Nine	26
3.1 Fysisk-kemiske egenskaber	26
3.2 Biologisk nedbrydning af DCOI i det akvatiske miljø	26
3.2.1 Primær nedbrydning i havvand	26
3.2.2 Mineralisering og nedbrydningsprodukter i aerobt sediment	27
3.2.3 Mineralisering og nedbrydningsprodukter i anaerobt sediment	31
3.2.4 Omsætning og skæbne af DCOI i havnebassin	33
3.3 Bioakkumulerbarhed og akvatisk toksicitet	35
3.3.1 Bioakkumulerbarhed	35
3.3.2 Toksicitet over for akvatiske organismer	35
3.4 Risikovurdering af DCOI	39
4 Zinkpyrithion	45
4.1 Fysisk-kemiske egenskaber	45
4.2 Abiotisk nedbrydning	45
4.3 Biologisk nedbrydning af zinkpyrithion i det akvatiske miljø	46
4.3.1 Mineralisering og nedbrydningsprodukter i aerobt sediment	46
4.3.2 Mineralisering og nedbrydningsprodukter i anaerobt sediment	51
4.4 Toksicitet over for akvatiske organismer	55
4.5 Vurdering af zinkpyrithion og nedbrydningsprodukter	58
4.6 Risikovurdering af zinkpyrithion	59
5 Biocidfrie malinger	65
5.1 Undersøgelser af biocidfrie malinger	65
5.2 Udvaskningsforsøg og økotoxikologiske test	65
5.3 Vurdering af biocidfrie malinger	71
6 Konklusion	73
7 Referencer	75
Bilag 1: Model til beregning af eksponeringskoncentrationer (PEC)	89
Bilag 2: Undersøgelse af mineraliseringen af DCOI og zink-	

pyrithion i marine sedimenter.....	115
Bilag 3: Undersøgelser af effekten af nedbrydning og sorption på den akvatiske toksicitet af DCOI og zinkpyrithion.....	121
Bilag 4: Økotoksikologiske data vedrørende DCOI.....	123
Bilag 5: Økotoksikologiske data vedrørende zinkpyrithion.....	127

Forord

Denne rapport er udarbejdet i forbindelse med projektet "Indledende vurdering af mekanisk rensning som alternativ til biocidholdig bundmaling samt vurdering af biocidholdige antibegroningsmidler med forventet reduceret miljøbelastning". Projektet er gennemført for midler fra Rådet for genanvendelse og mindre forurenende teknologi. Det samlede projekt er udført af Dansk Sejlunion, J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S (i det følgende refereret til som Hempel) samt VKI med Eva Bie Kjær, Hempel, som projektleder.

Den nærværende rapport er udarbejdet af VKI. Målet med denne del af projektet har været:

- Økotoxikologiske vurderinger af biociderne kobber, Sea-Nine og zinkpyrithion på baggrund af eksisterende data og nye laboratorie forsøg, og
- Økotoxikologiske vurderinger af udvaskningsvand fra paneler påført de biocidfrie malinger, der blev anvendt i projektet.

Projektet har været fulgt af en styregruppe, der har afholdt 8 styregruppemøder i løbet af projektperioden. Denne styregruppe havde følgende medlemmer:

Frank Jensen (formand)	Miljøstyrelsen
Eva Bie Kjær (sekretær)	J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S
Torben Madsen	VKI
Steen Wintlev-Jensen	Dansk Sejlunion
Carl Gerstrøm	Dansk Sejlunion
Anders Stubkjær	Kommunernes Landsforening
Christian A. Jensen	Amtsrådsforeningen
Jens A. Jacobsen	Danmarks Miljøundersøgelser
Jan B. Nielsen	Miljøkontrollen
G. Høpner Petersen	Zoologisk Museum
Peter Györkös	Miljøstyrelsen
Alf Aagaard	Miljøstyrelsen
Tim Blangsted	J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S
Martin Christoffersen	J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S
Jane Dormon	J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S
Chris Dam	J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S
Torsten Rasmussen	J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S
Johs. Egede Olsen	J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S
Susanne Holm Faarbæk	J.C. Hempel's Skibsfarve-Fabrik A/S

Ved projektets afslutning deltog desuden Pia Ølgaard Nielsen, Miljøstyrelsen.

Styregruppens medlemmer takkes for et konstruktivt samarbejde under udførelsen af projektet.

I forbindelse med udarbejdelsen af rapporten har der været taget kontakter til Nordox (kobber), Rohm and Haas (Sea-Nine) og Arch Chemicals (zinkpyrithion), der takkes for samarbejdet og en konstruktiv dialog.

Hørsholm, den 1. november 1999,
Torben Madsen, VKI

Sammenfatning

Formålet med denne undersøgelse har været at vurdere miljøfarligheden af aktivstofferne kobber, 4,5-dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on, (DCOI) og zinkpyrithion og af stoffer, der udludes fra bundmalinger uden biocider.

Biotilgængeligheden af kobber er en nøgleparameter for vurderingen af nættallets giftighed i vandmiljøet. Kompleksbinding af kobber til organiske stoffer reducerer normalt biotilgængeligheden, men denne binding afhænger tilsynende af strukturen af det organiske stof. Biotilgængeligheden af kobber i akvatiske sedimenter afhænger af metallets speciering, af sedimentet og af de eksponerede organismers fysiologi og fødevalg. Det er f.eks. vist, at vandlevende organismer lettere optager metaller, der er bundet til let fordøjelig føde, end metaller bundet til svært omsættelig føde. Biotilgængeligt kobber er meget giftigt over for vandlevende organismer. En permanent immobilisering af kobber kan kun forekomme ved binding til uforstyrrede, iltfattige sedimenter. Havnesedimenter er typisk iltfattige og har et højt indhold af sulfider, som vil binde kobber. Derfor forventes biotilgængeligheden af kobber at være lav i havnesedimenter. Kobber kan frigives ved klapping af sediment, og typisk for klappingspladserne i Danmark bliver sedimentet spredt af strøm og bølgepåvirkning. Som grundstof er kobber ikke nedbrydeligt. Kobbers potentielle giftvirkning i vandmiljøet reduceres ved binding til organiske stoffer og sedimenter, der medfører, at den aktuelle biotilgængelighed af kobber er lav. Forstyrrelser af sedimentet, og de deraf følgende ændrede iltforhold, vil imidlertid kunne remobilisere bundet kobber, og sådanne ændringer vil muligvis kunne medføre effekter over for følsomme organismer i nærheden af havneområder og klappingspladser.

DCOI omdannes hurtigt til nedbrydningsprodukter i havvand, hvor der er fundet halveringstider på 11 og 14 timer. Omdannelsen af DCOI er væsentligt hurtigere i akvatisk sediment, idet der er påvist halveringstider på mindre end 1 time. Den biologiske nedbrydning af DCOI blev undersøgt i to danske marine sedimenter med forskellig tekstur. Mineraliseringen til kuldioxid i et lerholdigt og et sandet sediment udgjorde henholdsvis 13 og 24% af den tilsatte ^{14}C i løbet af 42 dages aerob inkubering ved 15°C . Mineraliseringen under anaerobe, sulfatreducerende forhold blev undersøgt i det lerholdige sediment og udgjorde 14% af den tilsatte ^{14}C efter 56 dages inkubering ved 15°C . DCOI er meget giftigt over for vandlevende organismer, idet de laveste effekt-koncentrationer (EC/LC50) er lavere end $10\ \mu\text{g/L}$. Den akvatiske toksicitet af det stabile nedbrydningsprodukt N-(n-octyl) malonaminsyre er flere størrelsesordener mindre, idet de laveste effekt-koncentrationer (LC50) vurderes at være mellem 90 og $160\ \text{mg/L}$. Laboratorieforsøg med dosering af havvand og sediment med DCOI viste, at nedbrydning og sorption eliminerede den akutte akvatiske toksicitet af vandprøver over en periode på mindre end en dag. På basis af de foreliggende data for effekter på vandlevende organismer blev nul-effekt-koncentrationer (Predicted No-Effect-Concentration, PNEC) estimeret til $0,06\ \mu\text{g/L}$ for DCOI og $90\ \mu\text{g/L}$ for N-(n-octyl) malonaminsyre. PNEC for N-(n-octyl) malonaminsyre anses for at være repræsentativ for de øvrige nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af DCOI. Til beregning af eksponeringskoncentrationer (Predicted Environmental Concentration, PEC) blev opstillet en model, der bygger på principper, der anbefales i EU's "Tech-

nical Guidance Document" for risikovurdering. Den anvendte model er ikke valideret over for målte koncentrationer i havnemiljøer eller sejlruiter. Forudsætningerne for beregning af PEC blev defineret i form af "realistiske worst-case scenarier", der medfører, at de beregnede PEC-værdier i praksis kun sjældent vil overskrides. De højeste beregnede eksponeringskoncentrationer for DCOI var PEC (vand), der var 0,52 µg/L i en lystbådehavn og 0,006 µg/L i en befærdet sejlroute uden for havnen. For nedbrydningsprodukterne var PEC (vand) 2,2 µg/L i lystbådehavnen og 0,047 µg/L i sejlruiten uden for havnen. På baggrund af værdierne for PNEC og PEC blev risikokvotienter (PEC/PNEC) for DCOI beregnet til 8,7 for lystbådehavnen og 0,1 for sejlruiten uden for havnen. De beregnede risikokvotienter for summen af nedbrydningsprodukterne fra omdannelsen af DCOI var 0,02 i lystbådehavnen og 0,0005 i sejlruiten uden for havnen. På grund af den korte halveringstid i vand og sediment vil DCOI sandsynligvis hurtigt blive elimineret, når lystbådene tages op af vandet ved sejlsæsonens afslutning.

Zinkpyrithion omdannes meget hurtigt ved fotolyse og biologisk nedbrydning. Undersøgelser af nedbrydningen af zinkpyrithion i to danske sedimenter viste, at mineralisering til kuldioxid i et lerholdigt og et sandet sediment udgjorde henholdsvis 2,8 og 5% af den tilsatte ¹⁴C under aerobe forhold. Mineraliseringen under anaerobe, sulfatreducerende forhold udgjorde 3,5% af den tilsatte ¹⁴C i det lerholdige sediment. Ligesom DCOI er zinkpyrithion meget giftigt over for vandlevende organismer, idet de laveste effektkoncentrationer (EC/LC50) er lavere end 10 µg/L. Giftigheden af de stabile nedbrydningsprodukter omad in sulfonsyre og pyridin sulfonsyre er flere størrelsesordener mindre, idet de laveste effektkoncentrationer (LC50) for disse forbindelser er henholdsvis 36 og 29 mg/L. Laboratorieforsøg med dosering af havvand og sediment med zinkpyrithion viste, at nedbrydning og sorption eliminerede den akutte akvatiske toksicitet af vandprøver over en periode på mindre end en dag. De foreliggende data for effekter på vandlevende organismer giver grundlag for estimering af nul-effekt-koncentrationer (PNEC) på 0,1 µg/L for zinkpyrithion og 30 µg/L for stabile nedbrydningsprodukter repræsenteret ved pyridin sulfonsyre. Ved anvendelse af de samme "realistiske worst-case scenarier" som for DCOI blev de højeste eksponeringskoncentrationer (PEC, vand) for zinkpyrithion beregnet til mellem 0,56 og 1,7 µg/L i lystbådehavnen og mellem 0,0053 og 0,022 µg/L i sejlruiten uden for havnen. For summen af nedbrydningsprodukterne var PEC (sediment, porevand) mellem 1,6 og 2,7 µg/L i lystbådehavnen og mellem 0,037 og 0,042 µg/L i sejlruiten. På baggrund af værdierne for PNEC og PEC blev risikokvotienter (PEC/PNEC) for zinkpyrithion beregnet til mellem 5,6 og 17 for lystbådehavnen og mellem 0,05 og 0,22 for sejlruiten. Risikokvotienterne for summen af nedbrydningsprodukterne fra omdannelsen af zinkpyrithion var 0,05-0,09 for lystbådehavnen og 0,0012-0,0014 for sejlruiten. De laveste risikokvotienter er baseret på PEC værdier, hvor fotolytisk omdannelse af zinkpyrithion er antaget i beregningerne. De højeste risikokvotienter er derimod baseret på PEC-værdier, hvor der helt ses bort fra fotolytisk omdannelse. Ligesom DCOI vil zinkpyrithion sandsynligvis hurtigt blive elimineret, når lystbålene tages op af vandet ved sejlsæsonens afslutning, som følge af den korte halveringstid i vand og sediment.

Effekter på vandlevende organismer af vandprøver fra udvaskningsforsøg med de biocidfrie malinger, den epoxy-baserede High Protect 35651 og den eksperimentelle silikone-holdige 86330 maling, blev undersøgt i test med den marine grønalge *Skeletonema costatum* og det marine krebsdyr *Acartia tonsa*. En tilsvarende undersøgelse blev gennemført med en organotin-baseret bund-

maling, Hempel's Antifouling Nautic 76800. Vandprøver fra udvaskningsforsøget med High Protect 35651 medførte ingen hæmning af væksten af *S. costatum*, og kroniske effekter på *A. tonsa* blev kun observeret i ufortyndet udvaskningsvand (nul-effekt-koncentration, NOEC = 100 mL/L). Vandprøver fra udvaskningsforsøget med den eksperimentelle 86330 maling udviste toksicitet over for *S. costatum* samt i akutte og kroniske test med *A. tonsa* (NOEC, akut <100 mL/L; NOEC, kronisk <10 mL/L). Imidlertid er der forhold, der tyder på at variationer af produktionsteknisk eller påføringsmæssig art kan påvirke udludningen af stoffer fra denne type maling. Disse forhold bør undersøges nærmere, inden der foretages en endelig vurdering af malingens miljøegenskaber. Udvasningsvandet fra begge de biocidfrie malinger havde markant mindre effekt end vandprøver fra tilsvarende forsøg med den organotin-baserede Hempel's Antifouling Nautic 76800. Udvasningsvand fra High Protect 35651 og den eksperimentelle 86330 medførte kroniske NOEC-værdier for *A. tonsa*, der var henholdsvis mindst 1.000 og 100 gange højere end de tilsvarende NOEC for udvasningsvand fra den organotin-baserede maling.

Summary

The objective of this investigation was to assess the environmental hazards of the active substances, copper, 4,5-dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (DCOI) and zinc pyrithione and to assess the environmental hazards of substances that leach from antifouling paint without biocides.

The bioavailability of copper is the key parameter for the assessment of the toxicity of the metal in the aquatic environment. Sequestration of copper to organic matter normally reduces the bioavailability, however, this sequestration is apparently dependent on the composition of the organic materials. The bioavailability of copper in aquatic sediments depends on the speciation of the metal, on the sediment and on the physiology and food selection of the exposed organisms. It has been demonstrated that metals sequestered to easily digested food are absorbed more easily by aquatic organisms than metals sequestered to indigestible food. Bioavailable copper is very toxic to aquatic organisms. A permanent immobilization of copper may occur only by sequestration to undisturbed, anoxic sediments. Harbour sediments are usually anoxic and have a high content of sulphides that sequester to copper. Therefore, the bioavailability of copper in harbour sediments is expected to be low. Copper may be released by disposal of sediment, and on the Danish dumping sites the sediment is usually scattered by water current and waves. As an element, copper is not degradable. The potential toxic effect of copper to the aquatic environment is reduced by sequestration to organic compounds and sediments, which means that the actual bioavailability of copper is low. Disturbances of the sediment, and the consequent changes in the oxygen conditions, may remobilize sequestered copper, and such changes may cause effects on sensitive organisms in the vicinity of harbour areas and dumping sites.

DCOI is rapidly transformed into metabolites in sea water, where half-lives of 11 and 14 hours were found. The transformation of DCOI is very much quicker in aquatic sediment as half-lives of less than 1 hour have been found. The biodegradation of DCOI was examined in two Danish marine sediments with different textures. The mineralization into CO₂ in a clayey and sandy sediment represented 13% and 24%, respectively, of the added ¹⁴C during an aerobic incubation of 42 days at a temperature of 15°C. The mineralization under anaerobic, sulphate-reducing conditions was examined in the clayey sediment and represented 14% of the added ¹⁴C after an incubation of 56 days at a temperature of 15°C. DCOI is very toxic to aquatic organisms as the lowest effect concentrations (EC/LC50) are lower than 10 µg/L. The aquatic toxicity of the stable metabolite, N-(n-octyl) malonamic acid, is several orders of magnitude lower as the lowest effect concentrations (LC50) are estimated to be between 90 and 160 mg/L. Laboratory tests performed with sea water and sediment containing DCOI showed that degradation and sorption eliminated the acute, aquatic toxicity of water samples in less than one day. On the basis of data available regarding effects on aquatic organisms, Predicted No-Effect-Concentrations (PNEC) were estimated at 0.06 µg/L for DCOI and 90 µg/L for N-(n-octyl) malonamic acid. PNEC for N-(n-octyl) malonamic acid is considered to be representative of the other metabolites from the transformation of DCOI. To calculate exposure concentra-

tions (Predicted Environmental Concentration, PEC), a model was set up that was based on principles recommended by the EU's "Technical Guidance Document" for risk assessment. The used model was not validated as regards concentrations in harbours and navigation routes. The basis of the calculation of PEC was defined by way of realistic worst-case scenarios, which means that the calculated PEC values are seldom exceeded, in practice. The highest calculated exposure concentrations for DCOI were PEC (water), which was 0.52 µg/L in a pleasure craft harbour and 0.006 µg/L in a busy navigation route outside the harbour. As for the metabolites, PEC (water) was 2.2 µg/L in the pleasure craft harbour and 0.047 µg/L in the navigation route outside the harbour. On the basis of the values for PNEC and PEC, the risk quotients (PEC/PNEC) for DCOI were calculated at 8.7 for the pleasure craft harbour and at 0.1 for the navigation route outside the harbour. The calculated risk quotients of the total amount of metabolites from the transformation of DCOI were 0.02 in the pleasure craft harbour and 0.0005 in the navigation route outside the harbour. Because of the short half-life in water and sediment, DCOI will most likely be rapidly eliminated as soon as the pleasure crafts are taken out of the water at the end of the sailing season.

By photolysis and biodegradation zinc pyrithione is transformed very rapidly. Analyzes of the degradation of zinc pyrithione in two Danish sediments showed that mineralization into CO₂ in a clayey and sandy sediment represented 2.8 and 5%, respectively, of the added ¹⁴C under aerobic conditions. The mineralization under anaerobic, sulphate-reducing conditions represented 3.5% of the added ¹⁴C in the clayey sediment. Like DCOI, zinc pyrithione is very toxic to aquatic organisms as the lowest effect concentrations (EC/LC50) are less than 10 µg/L. The toxicity of the stable metabolites, omadine sulfonic acid and pyridine sulfonic acid, is several orders of magnitude lower as the lowest effect concentrations (LC50) of these compounds are 36 and 29 mg/L, respectively. Laboratory tests performed with sea water and sediment containing zinc pyrithione showed that de-gradation and sorption eliminated the acute, aquatic toxicity of water samples in less than one day. The available data regarding effects on aquatic organisms form the basis of an estimation of PNEC values at 0.1 µg/L for zinc pyrithione and 30 µg/L for stable metabolites represented by pyridine sulfonic acid. By using the same realistic worst-case scenarios as for DCOI, the highest exposure concentrations (PEC, water) of zinc pyrithione were calculated to be between 0.56 and 1.7 µg/L for the pleasure craft harbour and between 0.0053 and 0.022 µg/L for the navigation route outside the harbour. For the total amount of metabolites PEC (sediment, pore water) was between 1.6 and 2.7 µg/L in the pleasure craft harbour and between 0.037 and 0.042 µg/L in the navigation route. On the basis of the values for PNEC and PEC, the risk quotients (PEC/PNEC) for zinc pyrithione were calculated to be between 5.6 and 17 for the pleasure craft harbour and between 0.05 and 0.22 for the navigation route. The risk quotients of the total amount of metabolites from the transformation of zinc pyrithione were 0.05-0.09 for the pleasure craft harbour and 0.0012-0.0014 for the navigation route. The lowest risk quotients are based on PEC values, for which transformation of zinc pyrithione by photolysis is included in the calculations. The highest risk quotients are, however, based on PEC values in which transformation by photolysis is not taken into account. Like DCOI, zinc pyrithione will most likely be rapidly eliminated as soon as the pleasure crafts are taken out of the water at the end of the sailing season, in consequence of the short half-life in water and sediment.

Effects on aquatic organisms of water samples from leaching tests with paints containing no biocides, the epoxy-based High Protect 35651 and the experimental silicone-containing 86330 paint, were tested on the marine green alga, *Skeletonema costatum*, and on the marine crustacean, *Acartia tonsa*. A similar test was performed with an organotin-based antifouling paint, Hempel's Antifouling Nautic 76800. Water samples from the leaching test with High Protect 35651 caused no inhibition of growth of *S. costatum*, and chronic effects on *A. tonsa* were observed only in undiluted leachate (no-effect-concentration, NOEC = 100 mL/L). Water samples from the leaching test with the experimental 86330 paint showed toxicity to *S. costatum* and in acute and chronic tests with *A. tonsa* (NOEC, acute <100 mL/L; NOEC, chronic <10 mL/L). However, some factors seem to indicate that variations in production and in application may have an effect on the leaching of substances from this type of paint. These indications should be investigated further before a final assessment of the environmental properties of the paint is made. The leachates of both paints without biocides showed a significantly lower effect than water samples from similar tests with the organotin-based paint, Hempel's Antifouling Nautic 76800. Leachates from the paints, High Protect 35651 and the experimental 86330, caused chronic NOEC values for *A. tonsa*, which were at least 1,000 and 100 times higher, respectively, than the corresponding NOEC values for leachates from the organotin-based paint.

1 Indledning

Den nærværende undersøgelse omfatter økotoxikologiske egenskaber og risikovurdering med relation til aktivstoffer i bundmalinger og til kemiske forbindelser, der udludes fra biocidfrie malinger. De miljø og sundhedsmæssige egenskaber for en række aktivstoffer i bundmaling til lystbåde og større skibe er for nylig blevet vurderet i rapporten "Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark" (Madsen *et al.* 1998), der blev udarbejdet af CETOX (Center for Integreret Miljø og Toksikologi) og Danmarks Miljøundersøgelser (DMU). De tidligere vurderinger (Madsen *et al.* 1998) blev foretaget i løbet af en tre måneders periode, der ikke tillod en mere detaljeret gennemgang af de tilgængelige oplysninger om aktivstofferne. På baggrund af anbefalingerne i "Kortlægning og vurdering af antibegroningsmidler til lystbåde i Danmark" blev aktivstofferne kobber, 4,5-dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (DCOI) og zinkpyrithion udvalgt til en grundigere vurdering af forbindelsernes miljøfarlighed.

Vurderingen af kobber bygger på en gennemgang af tilgængelig litteratur med fokus på relationerne mellem kobbers speciering, biotilgængelighed og økotoxicitet.

Den mere sparsomme publicerede litteratur om DCOI og zinkpyrithion har gjort det nødvendigt at inddrage undersøgelser, der er udført af producenterne Rohm and Haas og Arch Chemicals. Dette materiale er blevet suppleret med nye undersøgelser af de to stoffers biologiske nedbrydelighed i danske, kystnære sedimenter under iltholdige (aerobe) og iltfrie (anaerobe) forhold. Desuden blev effekten af nedbrydning og sorption til sediment på de to biociders akvatiske giftighed belyst i laboratorieforsøg med det marine krebsdyr *Acartia tonsa*. Oplysningerne om biocidernes nedbrydning, fordeling og toksicitet i det marine miljø er anvendt til en risikovurdering, der bygger på to scenarier: en dansk lystbådehavn og en befærdet sejlroute. De to scenarier er defineret, således at de beregnede eksponeringskoncentrationer (Predicted Environmental Concentration, PEC) forventes at være realistisk konservative, hvorved de beregnede PEC-værdier i praksis kun sjældent vil overskrides (se bilag 1 for en nærmere beskrivelse af beregningen af PEC).

De økotoxikologiske egenskaber af en epoxy-baseret og en silikone-baseret maling uden biocider blev belyst ved undersøgelser af giftigheden af vandprøver fra udvaskningsforsøg. I disse forsøg var forholdet mellem det malede areal og væskevolumenet 13-14 gange højere, end dette forhold forventes at være i en havn med et stort antal lystbåde. De økotoxikologiske undersøgelser omfattede test med den marine grønalge *Skeletonema costatum* og test for akut og kronisk toksicitet over for *A. tonsa*.

2 Kobber

2.1 Kobberkoncentrationer målt ved lystbådehavne

Danmark

I Egå Marina ved Århus Bugt var kobberindholdet i havnesediment 150-600 mg/kg tørvægt i en afstand af 5-10 m fra afløb fra befæstede arealer, faldende til 53-120 mg/kg tørvægt 30 m fra afløb (Jensen & Heslop 1997a). Til sammenligning var kobberindholdet i sediment i Århus bugt 25-50 mg/kg tørstof. Endelig blev der i samme undersøgelse målt vandkoncentrationer af kobber på 2,4 µg/L i Studstrup og 13 µg/L i Marselisborg lystbådehavn, men analyserne angives at være noget usikre.

Kobberindholdet i havnesedimenter på andre lokaliteter i området er også analyseret. De højeste koncentrationer er fundet ved slæbestederne i Bønnerup havn (7.000-18.000 mg/kg tørvægt), der er en blanding af lystbåde- og fiskerihavn, og Århus Fiskerihavn (1.600-2.400 mg/kg tørvægt). Kobberkoncentrationerne i havnebassinene var 15-70 mg/kg tørvægt i Bønnerup havn og 100-400 mg/kg tørvægt i Århus Fiskerihavn. Koncentrationerne i sediment fra Ebeltoft, Grenå og Hov Bedding var henholdsvis 280, 490 og 1.200 mg/kg tørvægt (Jensen & Heslop 1997b).

Fyns amt har målt kobberindhold i sediment fra 5 til 110 mg/kg tørvægt i havneområder (Fyns Amt 1999). Fra Lillebælt er der analyseret daterede sedimentkerner, således at den tidsmæssige udvikling af kobberindholdet kan vurderes. Målingerne på sedimentkernerne viste et signifikant stigende indhold af kobber ved Als, en stigende tendens på fire stationer, og konstante/varierende koncentrationer på fire andre stationer. Kobberindholdet i kernerne varierede fra 19 til 46 mg/kg tørvægt.

Sverige

I 1990 og 1993 blev kobberkoncentrationer i vand, sediment og vandplanter målt i Stockholms skærgård (Greger & Kautsky 1990 og 1993, cf. Bard 1997). Målingerne viste et markant højere indhold af kobber i sedimenter ved lystbådehavne og steder med stor trafik af lystbåde. Kobberkoncentrationer op til 1.300 mg/kg tørvægt blev målt i sedimenter. Forøgede kobberkoncentrationer i forhold til mindre belastede områder blev også fundet i vandplanter. Tilsvarende målinger blev foretaget ved Bullandö Marina, der ligeledes ligger i skærgården ved Stockholm (Öhrn 1995, cf. Bard 1997). Før sæsonstart i april 1993 var kobberindholdet i vandet 0,8-1,0 µg/L, mens det i juni måned var 3,0-3,8 µg/L. Kobberindholdet i sedimentet i Bullandö Marina var kun svagt forhøjet i forhold til referencestationer, hvor kobberindholdet var 30 mg/kg tørvægt.

Frankrig

Målinger udført af de franske myndigheder i Arcachon Bugten ved Atlanterhavskysten i perioden 1979-1991 viste en stigning af kobberindholdet i østers (Claisse & Alzieu 1993). Stigningen var signifikant på 2 ud af 4 stationer fra 1982 frem til 1991. Stigningen i kobberindholdet i østers falder tidsmæssigt sammen med et øget forbrug af kobberbaserede antibegroningsmidler, efter at anvendelsen af organotin TBT blev reguleret i 1982. Forøgelsen af kobberindholdet var størst og signifikant i østers fra de to inderste stationer. Stigningen var mindre og ikke signifikant på stationerne yderst i bugten, hvilket forklares med, at vandskiftet ved disse stationer er større end længere inde i bugten. De franske målinger er unikke på grund af de lange tidsserier og det

omfattende måleprogram, der er gennemført. Mange forhold kan have betydning for akkumuleringen af kobber i organismer, og den direkte sammenhæng mellem en øget kobberkoncentration i vand og et øget indhold af kobber i østers er ikke angivet i de franske undersøgelser.

Baggrundskoncentrationer

Til sammenligning med de ovenfor angivne koncentrationer, angives baggrundskoncentrationen af kobber at være 25-35 mg/kg tørvægt i danske sedimenter og 0,5-1,5 µg/L i havvand (Madsen *et al.* 1998). Svenske undersøgelser angiver et kobberindhold på 0,3-0,8 µg/L i vand fra Østersøen og på 0,2 µg/L i vand fra Kattegat. De svenske baggrundsværdier for sediment angives at være 10-40 mg/kg tørvægt i Østersøen (Debourg *et al.* 1993).

I havne og tilgrænsende vandområder er der således fundet forhøjede koncentrationer af kobber i både sedimenter og vandprøver; i lystbådehavne op til en faktor 30 gange baggrundskoncentrationen i sedimenter og op til en faktor 10-15 gange baggrundskoncentrationen i vand.

2.2 Omdannelse og biotilgængelighed af kobber i vand og sediment

Biotilgængelighed

I modsætning til organiske forbindelser, der anvendes i antibegroningsmidler, er metaller ikke nedbrydelige. I vand vil kobber forekomme både opløst i vandet og bundet til partikler. Kobber kan imidlertid optræde i forskellige former (specier) afhængigt af bl.a. vandets saltholdighed, pH, indhold af organisk stof m.m. Specieringen af kobber er afgørende for, om levende organismer kan optage det (hvorvidt det er biotilgængeligt), og derved om kobber er giftigt for organismerne.

Det antages ofte, at det primært er de frie kobberioner (Cu^{2+}), der kan passere cellemembraner og derfor udgøre den biotilgængelige og giftige del af kobber (Campbell 1995). Det er imidlertid påvist, at andre kobberioner og lipidbundet kobber også kan passere cellemembraner og altså også være biotilgængeligt (Allen 1993).

Kompleksbinding

I saltvand og ferskvand er det velkendt, at kompleksbinding af kobber til organiske stoffer er dominerende (Bruland *et al.* 1991), hvilket typisk reducerer biotilgængeligheden af kobber (Lewis 1995). Ligetil er det imidlertid ikke, idet der er forskel på organiske stoffers kompleksbindingsegenskaber i forhold til kobber. F.eks. har Garvey *et al.* (1991) vist, at humussyre reducerer giftigheden af kobber, mens fulvussyre ikke har en tilsvarende virkning. Efter alt at dømmes er kompleksbindingen af kobber til organiske stoffer meget specifik (Wells *et al.* 1998). Det er vist, at planktonalger kan udskille organiske stoffer, der binder kobber (Moffet & Brand *et al.* 1986, cf. Wells *et al.* 1998). Planktonalger, der udsættes for forhøjede kobberkoncentrationer, kan udskille sådanne kobberbindende stoffer (ligander), hvorved biotilgængeligheden og en eventuel giftvirkning af kobber reduceres (Wangersky 1986, cf. Paulson *et al.* 1994). En anden effekt af de organiske ligander menes at være dannelsen af kolloider og efterfølgende aggregering, som fjerner kobber fra vandfasen og fører det til sedimentet (Wells *et al.* 1998).

Sedimentation, speciering og biotilgængelighed

Transporten af kobber til sedimenter vil typisk forgå via sedimentation af kobber, indbygget i eller adsorberet til partikler (mikroalger, lerpartikler m.m.). I

åbne havområder vil kobbers sedimentation primært blive kontrolleret af sedimentationen af planktonalger (Wangersky 1986, cf. Paulson *et al.* 1994), hvortil kobber er bundet og/eller indbygget. I sedimentet vil en lang række kemiske og biologiske omdannelser af betydning for kobberspecieringen foregå herunder oxidation/reduktion, opløsning/udfældning og kompleksbinding. Omdannelserne vil være styret af sedimenttype (bl.a. kornstørrelse og indhold af organisk stof), grave- og filtreringsaktivitet af sedimentlevende hvirvelløse dyr (bioturbation) samt iltforholdene i vandet og i sedimentet.

Specieringen af kobber i sedimenter bestemmes af dynamiske og reversible processer (Calmano *et al.* 1990). F.eks. kan kobber, der er bundet til reducerede forbindelser (organiske stof og sulfider), blive frigivet fra sedimentet til det overliggende vand på grund af oxidation (iltning) som følge af resuspension eller bioturbation (Petersen *et al.* 1997; Ciceri *et al.* 1992; Westerlund *et al.* 1986), eller der kan ske en omfordeling, således at kobber i stedet bliver bundet i oxiderede forbindelser (f.eks. jern- og manganoxider og -hydroxider). Disse forbindelser anses for at være ustabile, mens sulfider og organiske stoffer karakteriseres som mere stabile (Förstner *et al.* 1990; Calmano *et al.* 1990).

I iltfrie, anaerobe sedimenter - f.eks. i finkornede sedimenter med et højt indhold af organisk stof - vil kobber typisk være bundet til sulfider og organisk stof, hvorimod kobber ved gode iltforhold typisk vil være bundet til forbindelser som jernoxider, manganoxider og hydroxider. Metalsulfider er svært opløselige men oxideres relativt let og hurtigt ved gode iltforhold (Förstner 1985).

Biotilgængeligheden af kobber i sedimenter er et yderst komplekst fænomen, der ikke alene afhænger af specieringen og sedimentet, men også af de eksponerede organismers fysiologi og fødevalg (Slotton & Reuter 1995). Det er vist, at biotilgængeligheden kan være specifik for enkelte arter, og at der er variation inden for samme art i forhold til alder, køn og størrelse af organismen (Lewis 1995). Det er endvidere vist, at organismerne lettere optager metaller, der er bundet til let fordøjelig føde end metaller bundet til svært omsættelig føde (Wang & Fisher 1996). Fordøjelsesenzymer i tarmen sikrer en høj udnyttelse af føden (Forbes *et al.* 1998), hvorved optagelsen af kobber fra sedimentet kan øges.

Vurdering af biotilgængelighed

Forhøjede koncentrationer af metaller i akvatiske sedimenter er udbredt, og myndighederne skal ofte tage stilling til, om de forhøjede koncentrationer indebærer en risiko for negative virkninger på økosystemet. Desværre er problemstillingen vanskelig, idet biotilgængeligheden af metaller kan være meget varierende i forskellige sedimenter (Luoma 1989).

I forsøg på at forudsige biotilgængeligheden af metaller i sedimenter ud fra kemiske analyser, er der udviklet forskellige ekstraktions- og fraktioneringsforskrifter til analyser af kobber bundet til carbonater, manganoxider, jernoxider og organiske stoffer (f.eks. Förstner 1985). Problemet med sådanne ekstraktions- og fraktioneringsforskrifter er imidlertid at fortolke, hvilke specier der er biotilgængelige. Med udgangspunkt i undersøgelser, der viste en korrelation mellem cadmium-koncentrationen i porevandet i sedimentet og den akutte toksicitet af sediment tilsat cadmium over for en amphipod (krebsdyr der lever i små huler i sedimentet), blev det foreslået at antage, at indholdet i porevandet repræsenterede den biotilgængelige del af cadmium (Ankley *et al.* 1994).

I tilsvarende undersøgelser af cadmiums effekter over for andre amphipoder har Di Toro *et al.* (1990 cf. Ankley 1996) vist, at den akutte toksicitet af cadmium kunne forudsiges ud fra indholdet af syrelabil sulfid (Acid Volatile Sulfide, AVS). AVS er den fraktion af sulfid i sedimentet, der kan ekstraheres med kold saltsyre og er et mål for sedimentets kapacitet til at binde metaller. Hvis bindingskapaciteten overskrides, øges koncentrationen af cadmium i porevandet og amphipoderne dør. AVS er forsøgt anvendt til at bestemme biotilgængeligheden for amphipoder af kobber i ferskvandssedimenter (Ankley *et al.* 1993, cf. Ankley 1996). AVS overvurderede markant biotilgængeligheden af kobber, hvilket blev forklaret med tilstedeværelsen af en anden bindingsfase end AVS.

Konceptet bygger på antagelse af, at kun indholdet i porevandet er tilgængeligt, kombineret med en ligevægtsbetragtning. Denne antagelse kan ikke forventes at gælde for sedimentlevende dyr, der sluger hele sedimentpartikler, og som har fordøjelsesenzymer i tarmen til nedbrydning af organiske stoffer. Endvidere har AVS-metoden den begrænsning, at den er udviklet til kun at bestemme den aktuelt biotilgængelige fraktion af metaller, og således ikke giver et mål for den potentielt biotilgængelige fraktion, der med tiden kan blive biotilgængelig, f.eks. i forbindelse med ændring af iltforholdene

Der er således ikke fundet en enkel metode, hvormed man ud fra kemiske analyser kan vurdere, hvor stor en del af kobberet - specielt i sedimenter - der er biotilgængeligt, og det er usikkert under hvilke forhold (sedimenttype, iltforhold) og for hvilke organismer, AVS-metoden er gyldig.

2.3 Frigivelse og binding af kobber i sedimenter

Klapning

I forbindelse med resuspension af sedimenter er det vist, at en betydelig del af det bundne kobber kan blive frigivet fra sedimentet. I laboratoriek eksperimenter under naturlige forhold har man fundet, at op til 2% af det partikelbundne kobber kan blive frigivet til vandet ved resuspension (Petersen *et al.* 1997). En undersøgelse af sedimenter på klappningspladser i Cleveland Bay før og efter en klapning konkluderer, at kobber i sedimentet er bundet i labile fraktioner, som er potentielt biotilgængelige, og som let spredes ved resuspension (Reichelt & Jones 1994).

Målt frigivelse

Det er påvist, at metaller (især kobber) kan frigives fra sedimenter til vandet over sediment med iltet overflade (Luoma 1989). Frigivelse af kobber fra sedimenter er observeret ved den nordamerikanske kyst (Boyle *et al.* 1981 cf. Luoma 1989), i Nordsøen (Kremling 1983, cf. Luoma 1989) og flere steder i kystnære områder (Windom *et al.* 1983, cf. Luoma 1989). I indhegnings eksperimenter er det påvist, at kobberfrigivelsen er større fra kobberbelastede sedimenter end fra ubelastede sedimenter (Hunt & Smith 1983).

Bioturbation

Bioturbation i sedimenter kan have stor betydning for remobilisering af metaller fra sedimentet. Sedimentlevende dyr karakteriseres i forhold til deres fødesøgning. Sedimentædere sluger sand, mudder og vand uden forudgående sortering. Det organiske indhold i sediment er lavt sammenlignet med andre former for føde. Som en kompensation for dette må sedimentædere indtage store mængder sediment, nogle op til 8-10 gange deres egen kropsvægt hver dag. Sedimentædere roder typisk meget rundt i sedimentet, hvorved begrave-

de metaller kan blive mobiliseret. Suspensionsædere lever af partikler, de filtrerer fra en vandstrøm, de danner mellem vandet over sedimentet og sedimentet, hvorved udvekslingen af stoffer over sediment-vandoverfladen øges. Samlet forøger dyrene kontakten mellem sedimentet og det overliggende vand. I betragtning af at nettodepositionen i havsedimenter kun er nogle få millimeter om året, kan dyrene være med til at bringe gammelt sediment op til overfladen og nyt sediment ned i dybere lag. Peterson *et al.* (1996) fandt, at bioturbationen markant kunne øge biotilgængeligheden af metaller i sedimenter via iltning af sulfidforbindelser. De fandt, at metal-sulfid komplekser var relativt ustabile for den iltning, der finder sted i forbindelse med bioturbation.

Udskiftningen af sulfidholdigt vand med iltholdigt vand vil også remobilisere sulfidbundne metaller (Emerson *et al.* 1984, cf. Förstner *et al.* 1990), da iltindholdet i vandet over sedimentet er af stor betydning for bindingen og frigivelsen af metaller fra sedimenter. I sommerperioder med dårlige iltforhold i havnen ved Corpou Christi Bay har man målt, at cadmium blev bundet til sulfider, mens man måtte en frigivelse i vintermånederne med gode iltforhold (Holms *et al.* 1974, cf. Förstner *et al.* 1990). Det kan derfor ikke umiddelbart antages, at kobber, der er bundet i sulfider, ikke kan blive biotilgængeligt på længere sigt.

2.4 Bioakkumulerbarhed og akvatisk toksicitet

2.4.1 Bioakkumulerbarhed

Kobber er et mikronæringsstof, som levende organismer har brug for i små mængder. Højestående 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 eller føden i meget lave koncentrationer, kan opkoncentrering derfor skyldes, at organismen udnytter kobberet som næringsstof. Fortolkningen af biokoncentreringsfaktorer (BCF-værdier) for et essentielt mikronæringsstof som kobber er derfor vanskelig, og der foreligger ikke oplysninger om koncentrationerne af kobber og de anvendte organismers krav til kobber i de citerede undersøgelser. I korttidsstudier med alger (½2 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 1999). BCF-værdier mellem 400 og 90.000 er fundet for plankton og visse lavere organismer (Debourg *et al.* 1993).

2.4.2 Toksicitet over for akvatiske organismer

Tabel 2.1 viser en oversigt over toksiciteten af kobber over for forskellige grupper af vandlevende organismer målt i enkeltartslaboratorietest. Af tabel 2.1 fremgår det, at kobber er meget giftigt med effektkoncentrationer fra få mikrogram kobber pr. liter.

Vandlevende organismer

Tabel 2.1

Økotoxikologiske data for effekter af kobber på organismer i vandet ^A.
 Ecotoxicological data on effects of copper on aquatic organisms ^A.

Systematisk gruppe <i>Taxonomic group</i>	Effekt mål <i>End point</i>	Eksponerings tid <i>Exposure time</i>	Resultat <i>Result</i> [mg/L]
Alger, <i>Algae</i>	LC50/EC50 vækst, <i>growth</i>	1t-5d, <i>1h-5d</i>	0,01-0,55
Alger, <i>Algae</i>	NOEC*	2-3d	0,009-0,049
Alger, <i>Algae</i>	NOEC	19-20d	0,01
Krebsdyr, <i>Crustaceans</i>	LC50	2-4d	0,0075-0,32
Krebsdyr, <i>Crustaceans</i>	LC50 (opløst Cu, <i>dissolved Cu</i>)	2d	0,019-0,084
Krebsdyr, <i>Crustaceans</i>	EC50 (forplantning, <i>reproduction</i>)	7d	0,01-0,02
Krebsdyr, <i>Crustaceans</i>	NOEC (forplantning, <i>reproduction</i>)	7-10d	0,04-0,22
Fisk, <i>Fish</i>	LC50	4d	0,024-21
Fisk, <i>Fish</i>	LC50 (opløst Cu, <i>dissolved Cu</i>)	4d	0,098-0,60
Fisk, <i>Fish</i>	EC50 (anomaliteter + klækning, <i>anomalities + hatching</i>)	12d	0,075-0,19
Fisk, <i>Fish</i>	NOEC (overlevelse + klækning, <i>survival + hatching</i>)	12-42d	0,01-0,12
Insekter	LC50	1-10d	23,6-0,20
Bløddyr (snegle, muslinger), <i>Molluscs</i>	LC50	1-4d	0,03-9,3
Bløddyr (muslinger), <i>Molluscs</i>	EC50 (lukning, <i>closing</i>)	1-6d	0,04-<0,02
Pighude (søpindsvin), <i>Echinoderm</i>	NOEC (forplantning + udvikling, <i>reproduction + development</i>)	½1t, ½1h	0,0031-0,066
Hjuldyr, <i>Rotifers</i>	LC50	1d	0,063
Hjuldyr, <i>Rotifers</i>	NOEC (bevægelse, <i>movement</i>)	3t, 3h	0,006
Orme, <i>Worms</i>	LC50	28d	0,044

^A: AQUIRE 1999. Data af høj kvalitet er udvalgt blandt flere hundrede resultater fra AQUIRE-databasen. Resultaterne er opgivet som nominelle, totale koncentrationer af kobber, og specieringen er almindeligvis ikke angivet.

^A: AQUIRE 1999. Data of high quality have been selected among several hundred results from the AQUIRE database. The results are given as nominal, total concentrations of copper, and in general, the speciation is not given.

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

* *The highest concentration at which no effects were observed (NOEC, No Observed Effect Concentration).*

I Danmark er der fastsat kvalitetskrav for kobber i ferskvand og saltvand på henholdsvis 12 µg/L og 2,9 µg/L, der dog angives at bygge på et datagrundlag, som ikke er endeligt kvalitetsvurderet (Miljø og Energiministeriet 1996). På basis af 65 enkeltartslaboratorietest med saltvandsorganismer er en PNEC-værdi for kobber beregnet til 5,6 µg/L (Hall & Anderson 1998). Der er benyttet en beregningsmetode, der er baseret på fordelingen af fødsomheden af de testede organismer, og den beregnede PNEC-værdi beskytter teoretisk 95% af arterne med 95% sikkerhed. Den er dog dobbelt så høj som den laveste NOEC-værdi i tabel 2.1 (0,0031 mg/L = 3,1 µg/L).

Økosystem-undersøgelser

Effekter på naturlige planktonalger er målt ved få mikrogram kobber per liter. Kroniske effekter af kobber på planktonalger i marine modeløkosystemer er påvist fra 1 µg/L (Gustavson *et al.* 1999). Omfattende og veldokumenterede eksperimenter med mikroalger og kobber (Brand *et al.* 1986) viser, at kobber selv ved meget lave koncentrationer kan hæmme algers reproduktion. I undersøgelserne blev virkningen af kobber på 38 forskellige kloner af marine planktonalger undersøgt i vand, hvor de metalchelaterende egenskaber var kendt. Giftvirkningen af kobber på reproduktionen er i artiklen relateret til aktiviteten af frie kobberioner, og det konkluderes, at kobber kan hæmme reproduktionen af følsomme algearter selv i uforurenede havområder, hvor kobberkoncentrationen er lav (0,1-0,2 µg/L). Undersøgelserne udmærker sig bl.a. ved at relatere effekten af kobber til aktiviteten af de frie kobberioner i vandet og ikke - som i så mange undersøgelser - kun til den totale kobberkoncentration.

Svenske undersøgelser viste kobberkoncentrationer op til 3 µg/L ved lystbådehavne i områder, hvor baggrundskoncentrationen af kobber var 0,8-0,5 µg/L. Ved de aktuelle kobberkoncentrationer blev der ikke fundet effekter på planktonalger (Wängberg *et al.* 1995).

Bundlevende organismer

Resultater af undersøgelser med organismer, der lever i sediment eller på bunden, er samlet i tabel 2.2.

Tabel 2.2

Økotoxikologiske data for effekter af kobber på bundlevende organismer.

Ecotoxicological data on effects of copper on bottom-living organisms.

Systematisk gruppe <i>Taxonomic group</i>	Effekt mål <i>End point</i>	Eksponeringstid <i>Exposure time</i>	Resultat <i>Result</i>
Insekter ^A , <i>Insects</i>	LC50	10d	0,20 mg/L
Insekter ² , <i>Insects</i>	LC50	10d	1.026 mg/kg TS ³
Krebsdyr ^A , <i>Crustaceans</i>	LC50	10d	0,028 mg/L
Krebsdyr ² , <i>Crustaceans</i>	LC50	14d	247 mg/kg TS ³
Orme ^A , <i>Worms</i>	LC50	28d	0,044 mg/L
Krebsdyr ¹ , <i>Crustaceans</i>	LC25	28d	998 mg/kg TS ³
Krebsdyr ¹ , <i>Crustaceans</i>	EC25 (vækst, <i>growth</i>)	28d	330 mg/kg TS ³
Krebsdyr ² , <i>Crustaceans</i>	LC50	10d	185 mg Cu ₂ O/kg TS ≈ 164 mg Cu/kg TS ³

^A AQUIRE 1999; ¹ Borgmann & Norwood 1997; ² Bard 1997; ³ TS = tørstof.

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 2.2). Dette er godt og vel dobbelt så meget som de højeste af de opgivne baggrundskoncentrationer, men meget lavere end koncentrationer målt i havnesedimenter.

2.5 Vurdering af kobber

Kobber er et grundstof og kan derfor ikke nedbrydes. Kobber kan "fjernes" fra vandmiljøet ved at blive bundet og begravet i sedimenter uden for organismers rækkevidde. Set i et geologisk tidsperspektiv er der tilført store mængder tungmetaller til havet, der ikke har medført alvorlige økotoxiske effekter, idet bindingen af metallerne til sedimenter har forhindret det.

I vandmiljøet vil kobber bindes til uorganiske og organiske stoffer og partikler. Disse bindingsforhold er medvirkende til forekomsten af forskellige specier af kobber. Det er usikkert hvilke specier, der er biotilgængelige, og der findes ingen sikre målemetoder til vurdering af den biotilgængelige fraktions størrelse. Endvidere er biotilgængeligheden af kobber ikke konstant og må anskues i forskellige tidsperspektiver. Således måder skelnes mellem, hvad der er aktuelt og potentielt biotilgængeligt. Den aktuelle biotilgængelighed vil typisk være betydeligt mindre end den potentielle. Desuden er biotilgængeligheden arts-specifik og kan endvidere afhænge af fysiologi, ernæring, alder, størrelse og køn af de pågældende organismer.

En permanent immobilisering af kobber kan kun ske ved binding til partikler og efterfølgende sedimentation på sedimenter med dårlige iltforhold med en

permanent forekomst af sulfider. Sådanne forhold vil reelt kun findes i områder uden resuspension, dvs. uden bioturbation (makrofauna) og fiskeri med bundtrawl. Udbredelsen af sådanne sedimenttyper i Danmark er begrænset til nogle få huller i bl.a. det sydfynske øhav. Kobber, der er bundet til partikler, der sedimenterer på iltrige sedimenter med bioturbation, vil sandsynligvis forblive i de biologiske systemer i mange år. På dybt vand vil næringsstoffer og spormetaller - herunder kobber - forblive i vandfasen, idet partiklerne når at blive omsat i vandsøjlen, inden de når overfladen af sedimentet.

Havnesedimenter er typisk iltfattige og har et højt indhold af sulfider, som vil binde kobber. Derfor forventes kobber at være relativt hårdt bundet i havnesedimenter. En frigivelse fra sedimentet ved resuspension induceret af bl.a. skibenes skruer kan imidlertid ikke udelukkes. Med jævne mellemrum oprenses sedimenter i havnene og materialet klappes på udvalgte lokaliteter. Kobber kan frigives ved klappingen, og typisk for klappladserne i Danmark bliver sedimentet efterfølgende spredt af strøm og bølgepåvirkning. Stabile klappladser er vanskelige at finde i Danmark og kobber i havnesedimenter må derfor forventes at blive spredt ud over store områder i forbindelse med klapping.

Toksiciteten af kobber er afhængig af specieringen og biotilgængeligheden af kobber i vandet. Det forhold, at kobber er et mikronæringsstof i kombination med, at indholdet af metalchelaterende stoffer kan være meget variabelt i tid og rum, samt at følsomheden af forskellige arter er meget varierende, vanskeliggør sammenligningen af forskellige undersøgelser. De koncentrationer, hvor der er målt effekter i laboratorietest, ligger generelt over de oplyste baggrundskoncentrationer for kobber i miljøet, men koncentrationer målt i og nær havneområder er på niveau med eller højere end koncentrationer, hvor der er målt effekter. De organismer, der er mest følsomme for kobber, er alger og krebsdyr, og i økosystem-undersøgelser af algers følsomhed er der målt effekter ved kobberkoncentrationer, der er på niveau med baggrundskoncentrationer.

3 Sea-Nine

Dette kapitel indeholder en økotoxikologisk vurdering af 4,5-dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (DCOI), der er aktivstoffet i Sea-Nine 211.

3.1 Fysisk-kemiske egenskaber

En oversigt over DCOI's fysisk-kemiske egenskaber er samlet i tabel 3.1.

Tabel 3.1

Fysisk-kemiske egenskaber for DCOI.

Physico-chemical properties of DCOI.

CAS nr. CAS No.	64359-81-5
Synonymer, synonyms	4,5-dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on 4,5-dichlor-2-n-octyl-3(2H)-isothiazolon RH-5287
Klassificering, classification	-
Molekylær formel, molecular formula	C ₁₁ H ₁₇ C ₁₂ NOS
Molvægt, molar weight	282,23
Vandopløselighed, water solubility (20°C)	6,5 mg/L ¹
Damptryk, vapour pressure (25°C)	7,4 · 10 ⁻⁶ mm Hg ¹
Oktanolvand fordelingskoefficient, octanol-water partition coefficient (log K _{ow})	2,8 (målt, measured) ²
Organisk-stofvand fordelingskoefficient, organic carbon-water partition coefficient (log K _{oc})	3,2 (målt, measured) ³

¹ Shade *et al.* 1993; ² Jacobson 1993; ³ Howard 1991.

3.2 Biologisk nedbrydning af DCOI i det akvatiske miljø

3.2.1 Primær nedbrydning i havvand

Der er udført flere undersøgelser af nedbrydningen af DCOI i det akvatiske miljø. Abiotiske processer angives at forløbe med halveringstider på 9-12,5 dage for hydrolyse og 13,4 dage for fotolyse. Biologiske processer har dog større betydning for omdannelsen af DCOI. Undersøgelser beskrevet af Shade *et al.* (1993) har vist, at DCOI (10 µg/L) omdannes med en halveringstid på 11 timer i havvand med 7 · 10⁴ bakterier/mL (totalt antal bakterier ved tælling i mikroskop). Parallelle forsøg med havvandsprøver med et lavere antal bakterier (<1.000 bakterier/mL) gav længere halveringstider for DCOI (Shade *et al.* 1993). Disse forsøg anses ikke for at være relevante, da havvandets biologiske aktivitet har været urealistisk lav. I en ny undersøgelse blev hastigheden for omdannelsen af DCOI (10 µg/L) bestemt i havvand

fra Jyllinge Lystbådehavn. Undersøgelsen viste, at 7,1% af den tilsatte DCOI var tilbage efter 72 timer ved en temperatur på 12°C (Jacobson & Kramer 1999). På baggrund af de målte koncentrationer for DCOI (Jacobson & Kramer 1999) kan den biologiske halveringstid beregnes til 14 timer ved 12°C (bilag 1, afsnit 2.4.1).

Omdannelse af DCOI

3.2.2 Mineralisering og nedbrydningsprodukter i aerobt sediment

Den aerobe halveringstid for DCOI er meget kort i marine systemer med sediment og havvand. Analyser af prøver fra laboratorieforsøg med sediment og havvand viste, at DCOI hurtigt blev omdannet til andre kemiske forbindelser. I flasker doseret med 0,05 mg/kg var mindre end 6% af den tilsatte radioaktivitet intakt DCOI ved prøvetagning på den første forsøgsdag (dag 0). Ved doseringen 1 mg/kg var ca. 3,5% af den tilsatte ¹⁴C intakt DCOI ved prøvetagning dag 1. Den ubetydelige andel af udgangsstoffet, der kunne findes dag 0, repræsenterede reelt en prøvetagning efter 1 time, da det tog ca. 1 time at forberede prøverne for analyse. Den meget hurtige omdannelse af DCOI gør det umuligt at beregne en eksakt halveringstid, der dog med sikkerhed er mindre end 1 time (Lawrence *et al.* 1991a).

Mineralisering og nedbrydningsprodukter

I løbet af forsøgsperioden på 30 dage blev [¹⁴C]DCOI delvist mineraliseret, idet 22% (0,05 mg/kg) og 8,7% (1 mg/kg) af den tilsatte radioaktivitet blev omdannet til ¹⁴CO₂ ved 25°C. DCOI omdannes overvejende til polære nedbrydningsprodukter og til forbindelser, der ikke ekstraheres fra sedimentet (tabel 3.2). Sammenligning med HPLC-kromatogrammer for 15 potentielle nedbrydningsprodukter førte ikke til en entydig identifikation af de nedbrydningsprodukter, der blev observeret i sedimentforsøgene. Det mest polære nedbrydningsprodukt havde samme analytiske retentionstid som n-octyl malonaminsyre (C₈H₁₇NHC(=O)CH₂CO₂H), og mindst to andre nedbrydningsprodukter var lineære strukturer, hvor isothiazolon-ringen var brudt (Lawrence *et al.* 1991a). Vurderet ud fra analyser af de 15 kendte standarder dannes der flere ringformede strukturer ved den indledende, primære nedbrydning af DCOI. Det betragtes som sandsynligt, at de nedbrydningsprodukter, der var til stede i forsøgene efter 30 dage, var lineære forbindelser. De to nedbrydningsprodukter, der blev fundet ved analyse af sedimentprøver efter 30 dage, var begge mere polære end de anvendte isothiazolon-standarder. Den hurtige primære nedbrydning af DCOI (mere end 94% omdannelse efter 1 time) tyder på en hurtig reaktion, der involverer en kemisk ustabil binding, f.eks. N-S bindingen i isothiazolon-ringen (Lawrence *et al.* 1991a).

En sikker identifikation af tre nedbrydningsprodukter blev opnået i en senere undersøgelse, hvor en mikrobiel berigelseskultur viste sig velegnet til at opnå højere koncentrationer af nedbrydningsprodukter (Mazza 1993). Kulturen var beriget efter dosering af akvatisk sediment med DCOI (5 mg/kg). En sammenligning af HPLC-kromatogrammer for nedbrydningsprodukter dannet i berigelseskulturen og i sediment viste, at nedbrydningsprodukterne var næsten identiske. Ved anvendelse af berigelseskulturen og flere analytiske metoder (bl.a. HPLC og GC/MS) blev to væsentlige nedbrydningsprodukter identificeret som N-(n-octyl) malonaminsyre og N-(n-octyl) acetamid. Desuden blev der identificeret et tredje, kvantitativt mindre betydende produkt, N-(n-octyl) β hydroxypropionamid, der sandsynligvis dannes ved anaerob nedbrydning.

Tabel 3.2

Aerob bionedbrydning af [¹⁴C]DCOI (0,05 mg/kg), polaritet og fordeling af nedbrydningsprodukter i sediment og havvand. Data fra Lawrence et al. 1991a.

Aerobic biodegradation of [¹⁴C]DCOI (0.05 mg/kg), polarity and distribution of metabolites in sediment and seawater. Data from Lawrence et al. 1991a.

Tid (dage) <i>Time (days)</i>	% af tilsat ¹⁴ C, % of ¹⁴ C added				
	DCOI	Polære stoffer* <i>Polar substances</i>	Ikke-polære stoffer** <i>Non-polar substances</i>	CO ₂	Ikke-ekstraherbare stoffer <i>Non-extractable substances</i>
0	5,1	41,1	1,2	0,0	62,0
1	-	44,7	0,65	0,55	62,2
2	-	27,6	1,3	3,3	55,3
5	-	27,0	0,3	8,1	66,8
9	-	23,9	0,7	8,2	59,0
15	-	22,3	-	8,4	56,5
20	-	24,8	-	9,1	78,0
26	-	20,3	-	14,2	67,0
30	-	13,1	-	21,9	63,5

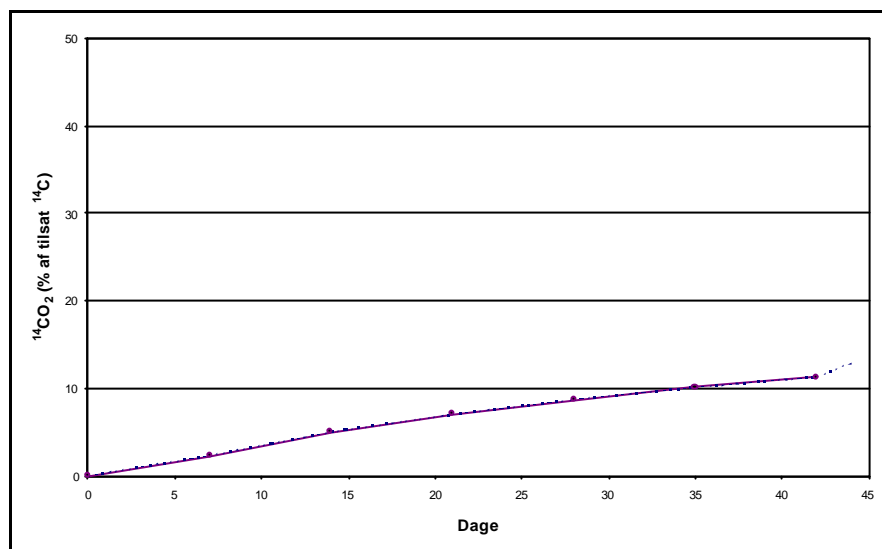
-, ikke påvist; * mere polære end DCOI; ** mindre polære end DCOI.
-, not detected; * more polar than DCOI; ** less polar than DCOI.

Sedimentet fra de aerobe bionedbrydningsforsøg (Lawrence *et al.* 1991a) blev yderligere karakteriseret for bundne nedbrydningsprodukter. Sedimentprøver udtaget ved forsøgenes start og efter 30 dage blev karakteriseret ved ekstraktion med methylenchlorid/methanol, der blev fulgt af ekstraktioner med HCl og NaOH (Kesterson & Atkins 1992a). Relativt vandopløselige nedbrydningsprodukter, der ekstraheres med HCl, udgjorde <0,1% af den tilsatte radioaktivitet. Nedbrydningsprodukter i NaOH-ekstraktet blev yderligere opdelt i fulvussyre- og humussyrefraktioner, der indeholdt henholdsvis 1,2% og 5,1% af den tilsatte ¹⁴C efter 30 dage. De nedbrydningsprodukter, der ikke blev ekstraheret med disse procedurer var sandsynligvis bundet til humin eller ler og udgjorde 45% af den tilsatte ¹⁴C efter 30 dage (Kesterson & Atkins 1992a). Resultaterne viser, at de stabile nedbrydningsprodukter fra DCOI hovedsagelig var bundet til humussyre, humin og lerminerale i sedimentet.

Undersøgelser med danske sedimenter

Den aerobe bionedbrydelighed af DCOI blev undersøgt ved anvendelse af et lerholdigt sediment (0,83 µg DCOI/g) og et sandet sediment (0,033 µg/g), der begge blev inkuberet med det tilhørende havvand (bilag 2). Begge sedimenter og det tilhørende havvand blev indsamlet fra to lokaliteter i Øresund. Mineraliseringen af [2,3-¹⁴C]DCOI til ¹⁴CO₂ udgjorde 13% af den tilsatte ¹⁴C i det lerholdige sediment og 24% af den tilsatte ¹⁴C i det sandede sediment efter 42 dages inkubering ved 15°C (figur 3.1-3.2). Undersøgelsen af fordelingen af

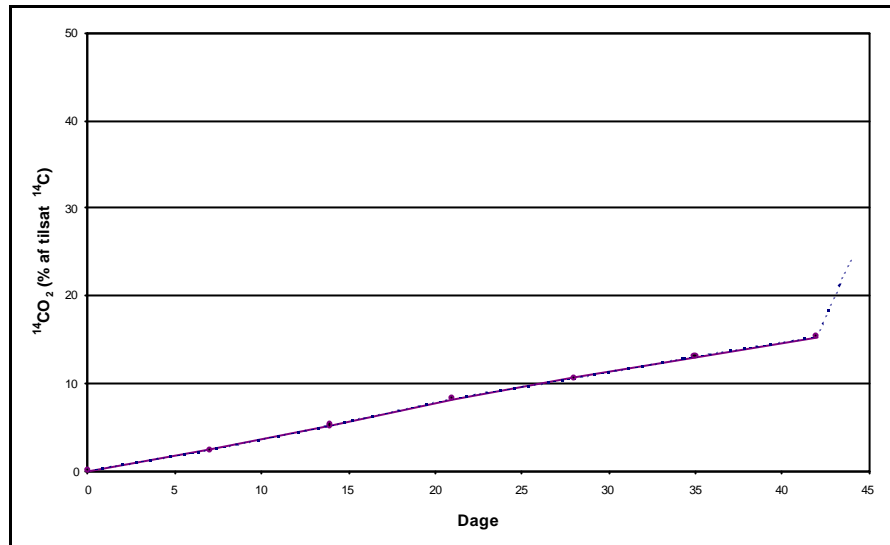
^{14}C i det lerholdige sediment ved forsøgets afslutning efter 42 dage viste, at 48% af den tilsatte ^{14}C var bundet til humussyrer, humin og lerminerale. Sådanne stoffer forventes at have en lav biotilgængelighed. Mere vandopløselige stoffer i testsystemets vandfase eller i form af hydrolyserbare forbindelser og fulvussyrer i sedimentet udgjorde i alt 17% af den tilsatte ^{14}C efter 42 dage. Der blev udført forsøg med glukose for at undersøge effekten af den lave koncentration og de øvrige eksperimentelle betingelser på mineraliseringen af et let bionedbrydeligt stof. Mineraliseringen af glukose udgjorde 52% af den tilsatte ^{14}C i det lerholdige sediment og 60% af den tilsatte ^{14}C i det sandede sediment efter 42 dage. Metoder og resultater er udførligt beskrevet i bilag 2.



Figur 3.1

Mineralisering af [^{14}C] DCOI (0,83 $\mu\text{g/g}$) i lerholdigt sediment og havvand fra Øresund (sediment LS). Aerobe forhold. Stiplet kurve angiver $^{14}\text{CO}_2$ frigivet ved forsurening.

Mineralization of [^{14}C] DCOI (0.83 $\mu\text{g/g}$) in clayey sediment and seawater from Øresund (sediment LS). Aerobic conditions. Dotted curve represents $^{14}\text{CO}_2$ released by acidification.



Figur 3.2

Mineralisering af [^{14}C] DCOI (0,033 $\mu\text{g/g}$) i sandet sediment og havvand fra Øresund (sediment SS). Aerobe forhold. Stiplet kurve angiver $^{14}\text{CO}_2$ frigivet ved forsuring.

Mineralization of [^{14}C] DCOI (0.033 $\mu\text{g/g}$) in sandy sediment and seawater from Øresund (sediment SS). Aerobic conditions. Dotted curve represents $^{14}\text{CO}_2$ released by acidification.

I forsøget med det lerholdige sediment blev vand- og sedimentprøver udtaget ved inkuberingens start og efter 28 og 42 dage. Kemiske analyser af DCOI og nedbrydningsprodukter i disse prøver blev foretaget af Rohm and Haas (Spring House, Pennsylvania). Vandprøverne viste sig at have et meget lavt indhold af ^{14}C (2,5 - 6% af tilsat ^{14}C), der ikke muliggjorde en nærmere karakterisering af nedbrydningsprodukter. Analyserne af sedimentprøverne fra det samme forsøg viste, at DCOI omdannes til forbindelser, der er mere polære end udgangsstoffet, og at en betydelig del af den tilsatte radioaktivitet modstod ekstraktion fra sedimentet (tabel 3.3).

Tabel 3.3

Aerob bionedbrydning af [¹⁴C]DCOI til nedbrydningsprodukter og kul-dioxid i havvand og lerholdigt sediment fra Øresund. HPLC analyser blev kun foretaget på sedimentprøver (sediment LS).

Aerobic biodegradation of [¹⁴C]DCOI into metabolites and carbon dioxide in seawater and clayey sediment from Øresund. HPLC analyses was only performed with sediment samples (sediment LS).

Tid (dage) Time(days)	DCOI ¹	Polære stoffer ² Polar substances	Ikke polære stoffer ³ Non-polar substances	CO ₂	Ikke ekstraherbare stoffer Non-extractable substances
% af tilsat ¹⁴ C, % of ¹⁴ C added					
0	0,37	46,4 ± 6,5	-	0	43,7 ± 4,6
28	-	20,4 ± 0,60	-	8,7 ± 0,35	51,0 ± 13,6
42	0,80 ± 0,92	18,5 ± 1,7	-	13 ± 0,52	49,2 ± 21,9

¹ bestemt ud fra HPLC co-kromatografi med DCOI standard; ² mere polære end DCOI; ³ mindre polære end DCOI; SD, standardafvigelser mellem tre replikater; -, ikke påvist.

¹ determined by HPLC co-chromatography with DCOI standard; ² more polar than DCOI; ³ less polar than DCOI; SD, standard deviations of three replicates; -, not detected.

Omdannelse af DCOI

3.2.3 Mineralisering og nedbrydningsprodukter i anaerobt sediment

Ligesom det var tilfældet under aerobe forhold, blev DCOI hurtigt omdannet til andre kemiske forbindelser. I forsøgene var kun 2,0% (0,05 mg/kg) og 2,2% (1 mg/kg) af den tilsatte radioaktivitet intakt DCOI ved prøvetagning på den første forsøgsdag (dag 0). Da den første prøvetagning reelt repræsenterede en 1 times prøve, kan det med sikkerhed konstateres, at halveringstiden for DCOI var mindre end 1 time (Lawrence *et al.* 1991b).

Mineralisering og nedbrydningsprodukter

[¹⁴C]DCOI (0,05 mg/kg) blev kun mineraliseret i mindre grad i det anaerobe sediment, idet dannelsen af ¹⁴CO₂ udgjorde mellem 6,7 og 9,5% af den tilsatte radioaktivitet gennem hele forsøgsperioden på 365 dage (tabel 3.4). Dette niveau blev opnået efter 61 dages inkubering ved 25°C. Den relative andel, der blev mineraliseret i det parallelle forsøg med en dosering på 1 mg/kg, udgjorde mellem 5,3% og 8,2% af den tilsatte ¹⁴C i perioden fra 61 til 365 dage (Lawrence *et al.* 1991b). De produkter, der blev dannet fra nedbrydningen af DCOI, blev relateret til standarder af 15 potentielle nedbrydningsprodukter. Resultaterne viser, at der efter 29 dage var dannet mindst tre nedbrydningsprodukter, der er mere polære end DCOI. Selvom det ikke kan udelukkes, at ét af disse produkter ligner udgangsstoffet, anses det for mest sandsynligt, at der er tale om lineære strukturer. Desuden blev påvist to nedbrydningsprodukter med en mindre polaritet end DCOI. Disse ikke-polære stoffers identitet kan ikke fastslås med sikkerhed, da de ikke kunne relateres til nogen af de benyttede standarder. Det fremgår af tabel 3.4, at de kvantitativt væsentligste nedbrydningsprodukter fra DCOI er polære forbindelser. De polære nedbrydningsprodukter udgøres formodentlig af flere lineære forbindelser.

Tabel 3.4

Anaerob bionedbrydning af [¹⁴C]DCOI (0,05 mg/kg), polaritet og fordeling af nedbrydningsprodukter i sediment og havvand. Data fra Lawrence et al. 1991b.

Anaerobic biodegradation of [¹⁴C]DCOI (0.05 mg/kg), polarity and distribution of metabolites in sediment and seawater. Data from Lawrence et al. 1991b.

Tid (dage) Time (days)	% af tilsat ¹⁴ C, % of ¹⁴ C added				
	DCOI	Polære stoffer* <i>Polar substances</i>	Ikke-polære stoffer** <i>Non-polar substances</i>	CO ₂	Ikke-ekstraherbare stoffer <i>Non-extractable substances</i>
0	2,0	13,3	0,9	0,0	47,1
14	- ^A	25,3	2,1	1,1	41,4
29	-	23,0	1,5	4,0	41,6
61	- ^A	18,7	3,8	8,4	40,1
90	-	18,6	2,5	7,6	58,5
120	-	12,6	1,3	9,5	47,6
180	-	12,6	2,2	8,5	48,9
270	-	8,7	1,0	8,5	66,7
365	-	***	***	6,7	44,0

-, ikke påvist (dog: ^A, lav konc. detekteret, formodentlig artefakt); * mere polære end DCOI; ** mindre polære end DCOI; *** prøve tabt.

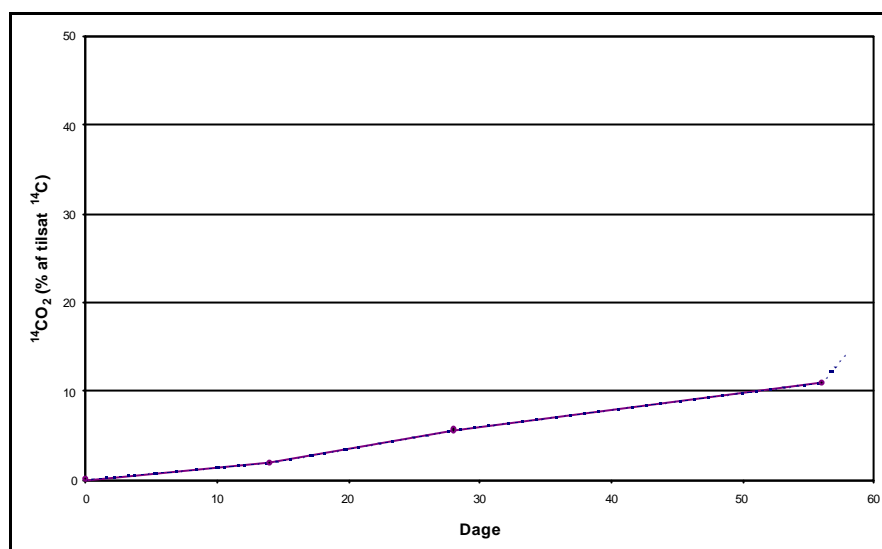
-, not detected (however: ^A, low conc. detected, probably artifact); * more polar than DCOI; ** less polar than DCOI; *** sample lost.

Vandopløselige nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af DCOI udgjorde mellem 3,6% og 9,3% af den tilsatte radioaktivitet gennem hele forsøgsperioden. Nedbrydningsprodukter, der var bundet til sedimentet og ikke kunne ekstraheres med methylenchlorid/methanol, udgjorde en konstant høj andel på mellem 40% og 67% af den tilsatte ¹⁴C (tabel 3.4). Yderligere ekstraktion med HCl og NaOH viste, at relativt vandopløselige nedbrydningsprodukter udgjorde <0,1%, mens fulvus- og humussyrer udgjorde henholdsvis 0,6% og 3,6% af den tilsatte ¹⁴C efter 365 dage. Nedbrydningsprodukter, der herefter fortsat var bundet til sedimentet, sandsynligvis til humin eller ler, udgjorde 30% af den tilsatte ¹⁴C (Kesterson & Atkins 1992b). Dannelsen af nedbrydningsprodukter, der bindes til humussyrer, humin og lerminerale i sedimentet er overensstemmende med resultaterne i de aerobe bionedbrydelighedsforsøg (Kesterson & Atkins 1992a).

Undersøgelser med danske sedimenter

Den anaerobe bionedbrydelighed af DCOI (0,83 µg/g) blev undersøgt ved anvendelse af det lerholdige sediment og tilhørende havvand (bilag 2), som ligeledes blev anvendt i de aerobe forsøg (jf. afsnit 3.2.2). Sediment og havvand blev inkuberet under anaerobe, sulfatreducerende forhold, der normalt er fremherskende i kystnære marine sedimenter. Mineraliseringen af [2,3-¹⁴C]DCOI til ¹⁴CO₂ udgjorde 14% af den tilsatte ¹⁴C efter 56 dages inkubering ved 15°C (figur 3.3). Undersøgelsen af fordelingen af ¹⁴C i det lerholdige

sediment ved forsøgets afslutning efter 56 dage viste, at 45% af den tilsatte ^{14}C var bundet til humussyrer, humin og lerminerale. Vandopløselige stoffer i testsystemets vandfase samt hydrolyserbare forbindelser og vandopløselige fulvussyrer i sedimentet udgjorde i alt 7% af den tilsatte ^{14}C efter 56 dage. Mineraliseringen af glukose, der var medtaget som et let bionedbrydeligt referencestof, udgjorde 59% af den tilsatte ^{14}C efter 56 dage. Metoder og resultater er udførligt beskrevet i bilag 2.



Figur 3.3

Mineralisering af [^{14}C] DCOI (0,83 $\mu\text{g/g}$) i lerholdigt sediment og havvand fra Øresund (sediment LS). Anaerobe forhold. Stiplet kurve angiver $^{14}\text{CO}_2$ frigivet ved forsuring.

Mineralization of [^{14}C] DCOI (0.83 $\mu\text{g/g}$) in clayey sediment and seawater from Øresund (sediment LS). Anaerobic conditions. Dotted curve represents $^{14}\text{CO}_2$ released by acidification.

Vand- og sedimentprøver fra forsøgene blev udtaget ved forsøgenes start og efter 28 og 56 dage. Kemiske analyser af DCOI og nedbrydningsprodukter i vandprøverne blev foretaget af Rohm and Haas (Spring House, Pennsylvania).

Analyserne af vandprøver udtaget ved forsøgets afslutning efter 56 dage viste, at $4,0 \pm 2,4\%$ af den tilsatte ^{14}C var til stede i form af forbindelser, der havde samme HPLC retentionstid som DCOI. Polære forbindelser i de samme vandprøver udgjorde $13,7 \pm 3,0\%$ af den tilsatte ^{14}C . Sedimentprøverne blev ikke analyseret, fordi de indeholdt 3-4 gange mindre radioaktivitet end sedimentprøverne fra det aerobe forsøg (tabel 3.3).

3.2.4 Omsætning og skæbne af DCOI i havnebassin

En undersøgelse af spredningen og fjernelsen af DCOI blev udført i nærheden af et nymalet skib og et andet skib, der var malet et par måneder tidligere. Begge skibe var beliggende i Korsør Havn, hvor undersøgelsen blev foretaget den 26. og 27. oktober 1998. Vandets temperatur var ca. 10°C de pågældende dage og varierede meget lidt med vanddybden (Steen *et al.* 1999). Vinden de

pågældende dage var sydvestlig (mellem ca. 240 og 255° den 26. oktober og ca. 200° den 27. oktober), vindhastigheden var på ca. 8-10 m/s med vindstød op til 15 m/s (den 26. oktober) og lidt højere den 27. oktober (Danmarks Meteorologiske Institut 1999). Havneudmundningen i Korsør Havn er placeret i nordøstlig retning, hvorfor vandet i havnen de pågældende dage må forventes at være blevet presset ud.

Koncentrationen af DCOI i vandfasen blev målt langs to transekter: den ene vinkelret på skibenes retning og den anden i nordøstlig retning, dvs. i vindretningen. De fleste prøver blev taget den 26. oktober. Prøverne blev taget over en forholdsvis kort periode (ca. 5 timer), og de målte koncentrationer kan derfor kun antages at gælde for pågældende dag. De højeste målte koncentrationer af DCOI var <300 ng/L tæt ved skibssiden (≤ 1 m) og aftog til <50 ng/L i ca. 30 m's afstand fra skibet. Koncentrationen af DCOI i en afstand på 2 m fra bådene (langs transekten vinkelret på bådene) varierede meget lidt med dybden, hvorfor den vertikale opblanding blev anset for at være fuldstændig.

Steen *et al.* (1999) har udført modelberegninger, hvor Korsør Havn er modelleret som en én-dimensional kasse, hvor strømmen ind og ud af havnen blev negligeret og hvor dispersionskoefficienten blev varieret mellem ca. 0,004-0,03 m²/s. Dette interval angives at være yderpunkterne i det forventede variationsinterval for dispersionskoefficienten i havnen. Ud over spredningen er der antaget en første ordens forsvindingskinetik for DCOI. Simuleringerne blev udført med tre forskellige hastighedskonstanter for denne første ordens proces: 0 dag⁻¹, 1 dag⁻¹, og 1 time⁻¹. Som følge af vindforholdene de pågældende dage må det antages, at dispersionen har været høj i havnebassinet, hvorfor værdien på 0,03 m²/s vurderes at være den mest realistiske. Til sammenligning kan det nævnes, at den horisontale dispersionskoefficient i danske kystvande typisk varierer mellem 0,04 og 5 m²/s (Harremoës & Malmgren-Hansen 1989). For de to transekter blev den bedste overensstemmelse mellem de målte og beregnede DCOI koncentrationer opnået ved anvendelse af en forsvindingshastighedskonstant på mellem 1 time⁻¹ og 1 dag⁻¹.

Med hastighedskonstanten 1 time⁻¹ opnås en god overensstemmelse mellem målte og beregnede værdier tæt ved skibene for den ene transekt, mens koncentrationerne for den anden transekt underestimeres ved afstande større end ca. 8 m. For begge transekter er de beregnede koncentrationer lavere end de målte koncentrationer i større afstand fra skibene (ca. 30 m). Med antagelse om en forsvindingshastighedskonstant på 1 dag⁻¹ er de beregnede koncentrationer højere end de målte tæt ved skibene for begge transekter men lavere end de målte koncentrationer længere væk (ca. 60 m). Der er således noget, der tyder på, at forsvindingshastighedskonstanten for DCOI tæt ved skibene er højere end den tilsvarende konstant længere væk fra skibene. På denne baggrund vurderes forsvindingshastighedskonstanten for hele havnebassinet at være mellem 1 time⁻¹ og 1 dag⁻¹, hvilket svarer til en halveringstid på mellem ca. 0,69 og 16,6 timer. Denne halveringstid inkluderer både biologisk og abiotisk omdannelse samt processer som binding til suspenderet materiale, sedimentation, eventuel vertikal opblanding og eventuelle ufuldstændigheder i beregningen af fortyndingen i havnebassinet.

3.3 Bioakkumulerbarhed og akvatisk toksicitet

3.3.1 Bioakkumulerbarhed

Der foreligger undersøgelser af bioakkumulering af DCOI i fisk, men ikke i andre typer organismer (f.eks. muslinger). Bioakkumulerbarheden af DCOI i fisk er undersøgt i laboratorieforsøg over 28 dage med anvendelse af [¹⁴C]DCOI. Der er gennemført to undersøgelser med tilhørende kemiske analyser af vand- og vævsprøver (Forbis *et al.* 1985; Derbyshire *et al.* 1991). I alle forsøg blev [¹⁴C]DCOI kontinuerligt tilsat til et gennemstrømningssystem. Kemiske analyser viste, at koncentrationen af DCOI i den sidste del af forsøgene var væsentligt lavere end den nominelle koncentration (f.eks. 4,5% og 0,55% af tilsat ¹⁴C efter henholdsvis 21 og 28 dage (Leak 1986), mens DCOI knapt kunne måles i det andet forsøg (Derbyshire *et al.* 1991). Det antages, at hovedparten af den tilbageværende ¹⁴C aktivitet i vandet repræsenterede et eller flere polære nedbrydningsprodukter.

De fundne BCF-værdier (målt som radioaktivitet) var nogenlunde ens i de to studier. BCF var 130-200 for muskelvæv, 700-1100 for indre organer og 600 for hele fisken (Forbis *et al.* 1985; Derbyshire *et al.* 1991). De kemiske analyser viste, at kun 1% af radioaktiviteten i fiskene var intakt DCOI (Leak 1986). I forbindelse med undersøgelsen af Derbyshire *et al.* (1991) blev der anvendt både HPLC og TLC til identifikation af ¹⁴C-mærkede stoffer, der var akkumuleret i fiskenes væv. Det blev sandsynliggjort, at der var tale om stoffer uden isothiazolon-ringstruktur, og at stofferne var indbygget i fiskenes protein. Resultaterne tyder på at DCOI blev omdannet i vandet, hvorefter det hovedsageligt var polære, og sandsynligvis lineære, forbindelser, der blev optaget i fiskene. Denne antagelse bekræftes af undersøgelserne af bionedbrydningen af DCOI (jf. afsnit 3.2.2; Lawrence *et al.* 1991a). Det anses derfor for sandsynligt, at de målte BCF-værdier snarere bør relateres til nedbrydningsprodukter af DCOI, men da kun få af disse er identificeret, kan betydningen af den konstaterede bioakkumulering af mærket ¹⁴C ikke vurderes.

3.3.2 Toksicitet over for akvatiske organismer

Vandlevende organismer

Toksiciteten af DCOI er undersøgt i standardlaboratorietest med en række vandlevende organismer, der findes i ferskvand og saltvand:

Ferskvand:

- *Selenastrum capricornutum*, grønalge (Forbis 1990)
- *Daphnia magna*, krebsdyr (Burgess 1990; Ward & Boeri 1990)
- *Oncorhynchus mykiss*, regnbueørred (Shade *et al.* 1993)
- *Lepomis macrochirus*, "bluegill sunfish" (Shade *et al.* 1993)

Saltvand:

- *Skeletonema costatum*, grønalge (Debourg *et al.* 1993)
- *Mysidopsis bahia*, mysis, krebsdyr (Boeri & Ward 1990)
- *Penaeus aztecus*, "brown shrimp", krebsdyr (Heitmuller 1977)
- *Cyprinodon variegatus*, "sheepshead minnow", fisk (Shade *et al.* 1993)
- *Paralichthys olivaceus*, japansk flynder, fisk (Kawashima 1997a)
- *Pagrus major*, "red sea bream", fisk (Kawashima 1997b)
- *Crassostrea virginica*, østers (Roberts *et al.* 1990)

Endvidere er forsøg med en musling og protozoer refereret af henholdsvis Shade *et al.* (1993) og Debourg *et al.* (1993). Der har i nogle af forsøgene været problemer med at holde eksponeringskoncentrationen konstant, og ikke alle resultater er beregnet ud fra målte koncentrationer (se nedenfor). Betydningen af dette er en overvurdering af effektkoncentrationerne – og dermed en undervurdering af stoffets giftighed.

Resultaterne, der er samlet i bilag 4, viser, at der ikke var stor forskel på følsomheden af ferskvands- og saltvandsorganismer. Tabel 3.5 viser en oversigt over effekter på de forskellige grupper af organismer.

Tabel 3.5

Økotoxikologiske data for effekter af DCOI på vandlevende organismer (se bilag 4 for detaljerede data).

Ecotoxicological data for effects of DCOI on aquatic organisms (see Appendix 4 for detailed data).

Systematisk gruppe <i>Taxonomic group</i>	Effekt mål <i>End point</i>	Eksponeringstid <i>Exposure time</i> [døgn, <i>days</i>]	Resultat <i>Result</i> [mg/L]
Alger, <i>Algae</i>	EC50	4-5	0,0139-0,036
Krebsdyr, <i>Crustaceans</i>	EC/LC50	2-4	0,0047-1,312
Krebsdyr, <i>Crustaceans</i>	NOEC* (forplantning, <i>reproduction</i>)	21	0,00063
Fisk, <i>Fish</i>	LC50	4	0,0027-0,030
Fisk, <i>Fish</i>	NOEC (tidl. livsstadie, <i>ELS</i>)	35	0,006
Bløddyr (snegle, muslinger), <i>Molluscs</i>	EC/LC50	2-4	0,0019-0,850
Protozoa	100% effekt	?	5

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

* *The highest concentration at which no effects were observed (NOEC, No Observed Effect Concentration).*

Resultaterne fra de udførte algetest (Forbis 1990) er beregnet på baggrund af den nominelle koncentration. Rapporten fra en af testene viser, at koncentrationen af DCOI faldt gennem hele forsøgsperioden: Der var kun 67% af den nominelle koncentration tilbage efter 48 timer, og ved afslutningen af testen efter 72 timer var det kun muligt at måle stoffet i glas med den højeste koncentration (Forbis 1990). De opgivne EC50-værdier er derfor for høje.

En 21-dages reproduktionstest med dafnier (Ward & Boeri 1990) er udført på en måde, der gør det vanskeligt at drage sikre konklusioner. Dette skyldes anvendelsen af forskellige koncentrationer af et opløsningsmiddel i forbindelse med tilsætning af DCOI samt, at der er stor variation i data. Den opgivne NOEC-værdi repræsenterer den laveste testede koncentration, men som testen er gennemført kan det ikke udelukkes, at der har været effekter af DCOI ved denne koncentration, da effekten sløres af en utilsigtet virkning af opløs-

ningsmiddel. Da resultatet af denne test er den laveste NOEC, der er fundet ved undersøgelserne, er det denne værdi, der lægges til grund for beregningen af PNEC for DCOI.

N-(n-octyl) malonaminsyre

Den akutte akvatiske giftighed af N-(n-octyl) malonaminsyre, der er et væsentligt nedbrydningsprodukt fra omdannelsen af DCOI (jf. afsnit 3.2.2) er undersøgt i test med fisk og dafnier. Toksiciteten af N-(n-octyl) malonaminsyre er undersøgt i statiske forsøg, og beregningerne er baseret på målte middelkoncentrationer af stoffet. Effektkoncentrationer for N-(n-octyl) malonaminsyre er angivet for dafnier (48 t): EC50 = 260 mg/L, NOEC = 16 mg/L (Sword & Muckerman 1994b), og regnbueøreder (96 t): LC50 = 250 mg/L, NOEC = 160 mg/L (Sword & Muckerman 1994a). I dafnie-forsøget er der stor variation i data, og grundlaget for beregningen af resultatet er ikke klart defineret. Dafnier, der lå på bunden af glassene synes ikke at være medregnet som "ubevægelige", hvilket de burde ifølge den anvendte metodebeskrivelse. Det vurderes, at den faktiske EC50 ligger i intervallet 90-160 mg/L, snarere end på 260 mg/L, som opgivet i rapporten (Sword & Muckerman 1994b).

Selv med ovenstående forbehold må det dog konkluderes, at toksiciteten af N-(n-octyl) malonaminsyre er adskillige størrelsesordener mindre end toksiciteten af DCOI.

Der er i forbindelse med undersøgelserne af N-(n-octyl) malonaminsyre gennemført QSAR-beregninger for toksiciteten af dette og nogle stoffer med lignende struktur, som er væsentlige nedbrydningsprodukter fra den mikrobielle omdannelse af DCOI. Resultaterne er vist i tabel 3.6.

Tabel 3.6

QSAR-beregninger af toksicitet og potentiel bioakkumulerbarhed for sandsynlige nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af DCOI.

QSAR calculations of the toxicity and the potential bioaccumulation of four probable metabolites from the transformation of DCOI.

Stof, <i>substance</i>	Beregnet EC50 (48 t), dafnier <i>Calculated EC50</i> (48 h), <i>daphnids</i>	Beregnet EC50 (48 t), øred <i>Calculated EC50</i> (48 h), <i>trout</i>	Beregnet oktanol- vand fordelings- koefficient <i>Calculated</i> <i>octanol-water coeffi-</i> <i>cient</i>
	[mg/L] *	[mg/L] **	[log K _{ow}] **
N-(n-octyl) malonaminsyre	172	199	1,9
N-(n-octyl) acetamid	102	115	2,0
N-(n-octyl) oxaminsyre	140	160	1,9
N-(n-octyl)-β- hydroxypropionamid	261	Ikke bestemt <i>Not determined</i>	Ikke bestemt <i>Not determined</i>

* Efter Sword & Muckerman 1994b. ** Personlig komm., Andrew Jacobson, Rohm & Haas Company.

* From Sword & Muckerman 1994b. ** Personal comm., Andrew Jacobson, Rohm & Haas Company.

Det fremgår af resultaterne i tabel 3.6, at de sandsynlige nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af DCOI hverken er særligt toksiske eller bioakkumulerbare i akvatiske organismer.

Sedimentlevende organismer

Der foreligger resultater af en 10-dages-test med det marine, sedimentlevende krebsdyr, amphipoden *Ampelisca abdita*: LC50 = 320 mg/kg og NOEC = 6,9 mg/kg tørvægt (Putt 1994). Testen er gennemført med ¹⁴C-mærket DCOI, og koncentrationerne er målt som radioaktivitet. Ved afslutning af testen var ca. 90% af ¹⁴C-aktiviteten tilknyttet sedimentet, mens den resterende del fordelte sig i forholdet ca. 8:2 mellem porevand og overliggende vand. Der blev ikke udført kemiske analyser, og forfatterne gør opmærksom på at den målte radioaktivitet sandsynligvis skyldes nedbrydningsprodukter og ikke DCOI.

Algesamfund

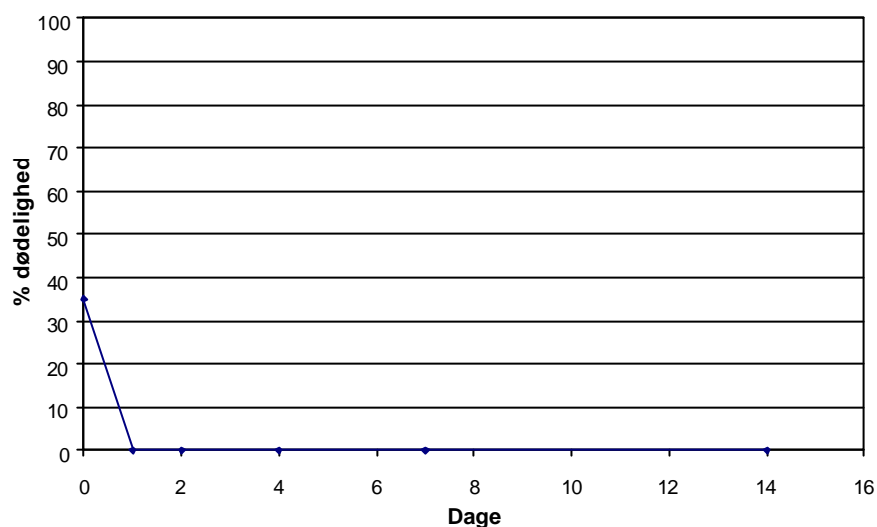
Akutte og kroniske effekter af DCOI er undersøgt på naturlige fytoplankton (planktonalger) og epipsammonsamfund (mikroalger, der lever på sandkorn). Akutte og kroniske effekter af DCOI på fytoplanktonsamfund er fundet ved en koncentration af DCOI på 0,0003 mg/L (den laveste koncentration, hvor der blev observeret effekter, Lowest Observed Effect Concentration, LOEC) (Arrhenius 1997). Den akutte effekt af DCOI var en stimulering af algernes aktivitet, mens den kroniske effekt var en adaptation til DCOI over få dage. Hæmning af fotosyntesen skete ved højere koncentrationer (EC50: 0,05-0,1 mg/L (95% konfidensinterval)). I undersøgelsen konkluderes det, at effekten af DCOI stadig var markant ved forsøgets afslutning efter 7 dage. Epipsammon samfund var yderst tolerante for DCOI og effektkoncentrationerne var flere størrelsesordener højere end for fytoplankton.

Effekter af nedbrydning af DCOI på akvatiske toksicitet

Der er udført laboratorieundersøgelser, hvor effekterne af nedbrydning på giftigheden over for akvatiske organismer blev undersøgt for en række antibegrøningsmidler, der omfattede DCOI, Irgarol 1051 og Diuron (Callow & Finlay 1995, Callow & Willingham 1996). I disse undersøgelser blev stofferne inkuberet i havvand, i havvand tilsat marine bakterier samt i steriliseret havvand. Ændringer i toksiciteten som følge af nedbrydning af aktivstofferne blev undersøgt over for marine bakterier (tælling af kolonidannende bakterier), kiselalger (*Amphora coffeaeformis*) og krebsdyr (*Artemia salina*). Nedbrydningsforsøgene var startet med koncentrationer af stofferne, der gav ca. 80% effekt på algerne (EC80 = 0,5 mg/L for DCOI), således at et eventuelt fald i opløsnings toksicitet kunne følges. Resultaterne viste, at toksiciteten stort set ikke faldt i steriliseret havvand, og at omdannelsen af aktivstofferne til nedbrydningsprodukter med lav giftighed var hurtigst i det bakterieberigede havvand. Testen med kiselalger viste f.eks., at toksiciteten af DCOI blev reduceret væsentligt (fra ca. 80 til ca. 20% hæmning) efter to uger i naturligt og bakterieberiget havvand, og at prøver, der var inkuberet i 4, 6 og 8 uger i de to typer havvand gav 10% eller ingen signifikant hæmning (Callow & Finlay 1995). Halveringstiden for toksiciteten af DCOI blev beregnet til 8,5 dage i havvand og 3 dage i bakterieberiget havvand (Callow & Finlay 1995).

Relationen mellem nedbrydning og sorption af DCOI og den akutte giftighed over for det marine krebsdyr *Acartia tonsa* blev undersøgt i dette projekt. Undersøgelserne blev udført i systemer af det sandede sediment og tilhørende havvand fra Øresund (bilag 2), der også blev anvendt til bionedbrydningsforsøg. Sediment-havvand-systemerne blev tilsat DCOI i koncentrationen 100 µg/kg. Vandfase og sediment blev adskilt 20 min efter dosering, og anvendelse af vandfasen i test med *A. tonsa* medførte en dødelighed svarende til 35%

af forsøgsorganismene. Stationær inkubering i mørke ved 20-25°C medførte, at der ikke var dødelige effekter på *A. tonsa* efter 1 dag (figur 3.4). Tilsvarende resultater blev opnået, når sediment-vand-systemerne blev inkuberet i lys med en intensitet svarende til 340 $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$. Målinger som VKI har foretaget i Øresund viser, at den gennemsnitlige lysintensitet i perioden fra maj til oktober 1998 var 420 $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ i en dybde på ca. 1 meter. Den anvendte lysintensitet var således ca. 80% af den gennemsnitsværdi, der er beregnet ud fra målinger i 1998. Resultaterne med *A. tonsa* viser, at DCOI bindes til sediment eller omdannes til nedbrydningsprodukter med en væsentlig lavere giftighed end udgangsstoffet. De anvendte metoder er udførligt beskrevet i bilag 3. Et parallelt forsøg blev udført med zinkpyrithion (jf. afsnit 4.4).



Figur 3.4

*Effekter af nedbrydning af DCOI (100 $\mu\text{g}/\text{kg}$) doseret til sediment og havvand på den akutte toksicitet over for *Acartia tonsa* (forsøg udført i mørke).*

*Effects of degradation of DCOI (100 $\mu\text{g}/\text{kg}$) dosed to sediment and seawater on the acute toxicity to *Acartia tonsa* (test performed in the dark).*

3.4 Risikovurdering af DCOI

Beregning af eksponeringskoncentrationer (PEC)

Til beregning af eksponeringskoncentrationer (PEC, Predicted Environmental Concentration) blev opstillet en model, der bygger på principper, der normalt anvendes til eksponeringsvurderinger (EC 1996). Eksponeringsvurderingerne blev foretaget for to scenarier:

- En lystbådehavn (med udgangspunkt i forholdene i Jyllinge Lystbådehavn)
- En befærdet sejlroute (med udgangspunkt i forholdene ved Kronprins Frederiks Bro, Frederikssund)

Modellen og de to scenarier er udførligt beskrevet i bilag 1. For udgangsstoffet og de væsentligste nedbrydningsprodukter blev følgende eksponeringskoncentrationer beregnet for hvert af de to scenarier:

- PEC (vandsøjle)
- PEC (sediment)
- PEC (sediment-porevand)

De tre eksponeringskoncentrationer blev defineret som “steady-state” koncentrationen i det pågældende delmiljø dvs. den koncentration, som de beregnede koncentrationer nærmer sig med tiden, når der simuleres en kontinuerlig frigivelse af udgangsstoffet til vandmiljøet. Det er søgt at udføre beregningerne af PEC ved anvendelse af "realistiske worst-case scenarier", hvilket betyder, at de anvendte parametre i modellen bygger på realistisk konservative antagelser, der medfører, at de beregnede PEC-værdier i praksis kun sjældent vil overskrides. Den anvendte model er ikke valideret over for målte koncentrationer i havnemiljøer eller sejlruiter. Flere af de antagelser, der indgår i simuleringen, har afgørende betydning for resultatet af beregningerne:

- Baggrundskoncentrationerne for både udgangsstoffet og nedbrydningsprodukterne blev antaget at være nul.
- 70% af lystbålene blev antaget at være påført maling indeholdende DCOI.
- Frigivelseshastigheden af DCOI fra bundmaling blev beregnet til 13 mg/m²/dag i havn og 25 mg/m²/dag ved sejlads (bilag 1).
- Den primære biologiske omdannelse af DCOI til det formodede nedbrydningsprodukt N-(n-octyl) malonaminsyre blev antaget at forløbe med en halveringstid på 14 timer i overfladevand ved en temperatur på 12°C.

Den biologiske halveringstid for DCOI på 14 timer, der antages i simuleringen, er fastsat på baggrund af en eksperimentelt bestemt halveringstid i havvand ved 12°C (Jakobson & Kramer 1999). Det er valgt at benytte halveringstiden for DCOI i havvand, og ikke i havvand og sediment, fordi resultatet af simuleringen er eksponeringskoncentrationer ved en kontinuerlig frigivelse af DCOI til havvand efter opnået “steady state”. Når lystbålene tages op af vandet ved sejsæsonens afslutning, vil DCOI sandsynligvis hurtigt blive elimineret, da DCOI enten omdannes i vandfasen eller bindes til sedimentet, hvor det omdannes med en meget kort halveringstid (jf. afsnit 3.2.2 og 3.2.3).

De beregnede eksponeringskoncentrationer for DCOI og nedbrydningsprodukter er ca. 50 gange højere inden for lystbådehavnen end i den befærdede sejlroute udenfor (tabel 3.7).

Tabel 3.7

Beregnete eksponeringskoncentrationer (PEC) for DCOI og nedbrydningsprodukter ved "steady-state".

Calculated exposure concentrations (PEC) for DCOI and metabolites at steady-state.

Scenario <i>Scenario</i>	Stof <i>Substance</i>	PEC (vand) <i>PEC (water)</i> µg/L	PEC (sediment, porevand) <i>PEC (sediment, pore water)</i> µg/L	PEC (sediment, bundet) <i>PEC (sediment, sorbed)</i> µg/kg
Lystbådehavn <i>Pleasure craft harbour</i>	DCOI	0,52	0,0015	0,12
	N-(n-octyl) malanaminsyre	1,98	0,83	2,32
	N-(n-octyl) beta hydroxypropionamid	0,020	0,14	0,43
	N-(n-octyl) acetamid	0,050	0,084	2,42
	Andre forbindelser, <i>Other compounds</i>	0,10		
Sejlrute <i>Navigation route</i>	DCOI	0,0061	0,00002	0,0014
	N-(n-octyl) malanaminsyre	0,040	0,011	0,031
	N-(n-octyl) beta hydroxypropionamid	0,00071	0,0019	0,0058
	N-(n-octyl) acetamid	0,0018	0,0013	0,039
	Andre forbindelser, <i>Other compounds</i>	0,0040		

Beregning af nul-effekt-koncentration (PNEC)

Nul-effekt-koncentrationer (PNEC, Predicted No-Effect Concentration) er estimeret for DCOI og N-(n-octyl) malonaminsyre. De øvrige stabile nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af DCOI antages at have tilsvarende akvatisk toksicitet som N-(n-octyl) malonaminsyre.

De foreliggende undersøgelser af den akvatiske giftighed af DCOI anses for repræsentative, og datamaterialet omfatter langtidsstudier med fisk og krebsdyr. Algetesten kan fortolkes både som en korttidstest og en langtidstest (EC 1996).

For DCOI foreligger der tre NOEC-værdier fra langtidstest (fisk, krebsdyr og alger), der omfatter den gruppe organismer, der var mest følsom i korttidstest (fisk). På den baggrund beregnes PNEC ved division af den laveste NOEC-værdi, der er 0,00063 mg/L for krebsdyr (Ward & Boeri 1990), med en omregningsfaktor på 10 (EC 1996). Dette giver en PNEC på 0,00006 mg/L = 0,06 µg/L for DCOI. Som tidligere anført i afsnit 3.3.2 kan der ikke afledes en entydig NOEC fra langtidstesten med krebsdyr (Ward & Boeri 1990). Udelades denne undersøgelse, foreligger der resultater fra et enkelt langtidsstudium med fisk, hvor NOEC var 0,006 mg/L. I dette tilfælde anvendes en omregningsfaktor på 100, hvorved PNEC beregnes til 0,00006 mg/l = 0,06 µg/L, der er identisk med den ovenfor beregnede værdi.

Beregning af PNEC for N-(n-octyl) malonaminsyre baseres på den laveste effektkoncentration. Da der primært er tale om data fra korttidstest, anvendes en omregningsfaktor på 1.000 over for den laveste effektkoncentration. For N-(n-octyl) malonaminsyre er den lavest rapporterede LC50 = 250 mg/L for

regnbueørred, mens værdien for dafnier (EC50 = 260 mg/L), som omtalt ovenfor, kan diskuteres. Til beregning af PNEC for N-(n-octyl) malonaminsyre anvendes her en LC50-værdi på 90 mg/L (over for dafnier), fordi denne vurderes at være den faktiske effektkoncentration i de udførte forsøg (jf. afsnit 3.3.2). Herved fås en PNEC på 0,09 mg/L = 90 µg/L. Den beregnede PNEC for N-(n-octyl) malonaminsyre antages at være repræsentativ for de øvrige nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af DCOI. De to beregninger af PNEC er vist i tabel 3.8.

Tabel 3.8

Beregning af PNEC for DCOI og N-(n-octyl) malonaminsyre.

Calculation of PNEC for DCOI and N-(n-octyl) malonamic acid.

Stof, <i>substance</i>	Laveste effektkoncentration <i>Lowest effect concentration</i>	Værdi, <i>value</i> [µg/L]	Omregningsfaktor <i>Assessment factor</i>	PNEC [µg/L]
DCOI	Langtidstest, <i>long-term test</i> NOEC krebsdyr <i>NOEC crustaceans</i>	0,63	10	0,06
N-(n-octyl) malonaminsyre <i>N-(n-octyl) malonamic acid</i>	Korttidstest, <i>short-term test</i> EC50 krebsdyr <i>EC50 crustaceans</i>	90.000	1.000	90

Risikokvotient

På baggrund af de ovenfor beregnede værdier for PEC (vand) for DCOI og de angivne nedbrydningsprodukter i tabel 3.7 samt PNEC-værdier for DCOI og N-(n-octyl) malonaminsyre kan der beregnes risikokvotienter $R_q = (PEC/PNEC)$ som angivet i tabel 3.9.

Tabel 3.9

Beregning af risikokoefficienter (R_q) for DCOI og N-(n-octyl) malonaminsyre.

Calculation of risk quotients (R_q) for DCOI and N-(n-octyl) malonamic acid.

Stof <i>Substance</i>	PNEC	Lystbådehavn <i>Pleasure craft harbour</i>		Sejlrute <i>Navigation route</i>	
	[µg/L]	PEC [µg/L]	R_q	PEC [µg/L]	R_q
DCOI	0,06	0,52	8,7	0,0061	0,10
Nedbrydningsprodukter <i>Metabolites</i>	90 *	2,2	0,02	0,047	0,0005

* N-(n-octyl) malonaminsyre

* *N-(n-octyl) malonamic acid*

De angivne risikokvotienter er beregnet ud fra "realistiske worst-case scenarier" (bilag 1), der bl.a. bygger på en antagelse om, at 70% af lystbådene er påført en bundmaling, som indeholder DCOI. Ud fra antagelserne i simulering-

gen og de beregnede PEC-værdier vurderes det, at der inden for lystbådehavnen er en risiko for kronisk økotoxiske effekter, idet DCOI antages at blive tilført konstant ved udludning fra bundmaling. Risikokvotienten for DCOI uden for lystbådehavnen er mindre end 1, og her skønnes risikoen for økotoxiske effekter af DCOI at være lav.

Både inden for og uden for lystbådehavnen vurderes der at være en meget lav risiko for økotoxiske effekter af nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af DCOI.

4 Zinkpyrithion

4.1 Fysisk-kemiske egenskaber

En oversigt over zinkpyrithions fysisk-kemiske egenskaber er samlet i tabel 4.1.

Tabel 4.1:

*Fysisk-kemiske egenskaber for zinkpyrithion (Olin 1997).
Physico-chemical properties of zinc pyrithione (Olin 1997).*

CAS nr., CAS No.	13463-41-7
Synonymer, Synonyms	Bis(1-hydroxy-2[1H]-pyridinethionato-O-S)-(T4)zink, Zink Omadine
Klassificering (to produkter) <i>Classification (two products)</i>	T, R22, R23, R41, R38 + X _n , R20/22, R36/38
Molekylær formel, Molecular formula	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ Zn
Molvægt, Molar weight	317,68
Vandopløselighed, Water solubility	6,0 mg/L
Damptryk (25°C), Vapour pressure (25 °C)	Ikke fordampeligt, fast stof <i>Not volatile, solid substance</i>
Oktanolvand fordelingskoefficient (log K _{ow}), <i>Octanol/water partition coefficient (log K_{ow})</i>	0,97
Organisk-stof/vand fordelingskoefficient (log K _{oc}), <i>Organic matter/water partition coefficient (log K_{oc})</i>	2,9-4,0

4.2 Abiotisk nedbrydning

Fotolyse

Zinkpyrithion omdannes meget hurtigt ved fotolyse. Undersøgelser udført under sterile forhold med en lys:mørke cyklus på 12:12 timer har vist, at koncentrationen af [pyridin-2,6-¹⁴C]zinkpyrithion i en pH 9 buffer blev reduceret til 33% af den tilsatte radioaktivitet i løbet af 15 min under belysning. Data fra dette forsøg viste desuden, at mindre end 5% af den tilsatte ¹⁴C forekom som zinkpyrithion efter 1 times eksponering med lys. Tilsvarende resultater blev opnået, når fotolyse af zinkpyrithion blev undersøgt ved anvendelse af kunstigt havvand. Her udgjorde udgangsstoffet 45% af den tilsatte radioaktivitet efter 15 min, mens 1,3% af den tilsatte dosis forekom som zinkpyrithion efter 24 timer. De beregnede halveringstider for den fotolytiske omdannelse af zinkpyrithion var 13 min i pH 9 buffer og 17,5 min i kunstigt havvand (Reynolds 1995a).

Hydrolyse

Hydrolyse af [pyridin-2,6-¹⁴C]zinkpyrithion er blevet undersøgt i vandige opløsninger ved pH 5, 7 og 9, og i kunstigt havvand ved pH 8,2. Generelt var zinkpyrithion hydrolyse-stabil ved alle de undersøgte pH-værdier (Reynolds 1995b).

4.3 Biologisk nedbrydning af zinkpyrithion i det akvatiske miljø

Omdannelse af zinkpyrithion

Forsøg med ferskvands- og saltvandssediment har vist, at omdannelsen af zinkpyrithion i akvatiske systemer foregår med en hurtig indledende rate efterfulgt af en langsommere rate. Dette er et resultat af fordelingen af pyrithion mellem den vandige fase og sedimentet, hvor nedbrydningen forløber med forskellig hastighed i de to delmiljøer. Den resulterende to-fasede omdannelse er observeret både i ferskvand og saltvand, og både under aerobe og anaerobe forhold (Ritter 1996, 1999a-e). Halveringstiderne for fjernelsen af zinkpyrithion fra vandfasen via nedbrydning og sorption til sedimentet var mellem 0,5 og 0,6 timer. Både for aerobe og anaerobe systemer medførte denne fjernelse, at <5% af den tilsatte dosis var tilbage i vandfasen efter 6 timer. Fjernelsen af sorberet pyrithion i den efterfølgende anden fase forløb med en halveringstid på henholdsvis 4 dage under aerobe forhold og 19 timer under anaerobe forhold (Ritter 1999a-e).

Zinkpyrithion reagerer ved transchelatering i tilstedeværelse af metaller, hvorved zinkpyrithion omdannes til kobber(II) pyrithion og andre mere stabile metal-pyrithion-komplekser. Den langsommere, sekundære omdannelsesrate i forsøg, der udføres ved en lav koncentration af zinkpyrithion (0,05 µg/g), skyldes sandsynligvis bindingen af metal-pyrithion-komplekser til sedimentet (Ritter 1999a-e). I tidligere undersøgelser, hvor der blev anvendt en højere koncentration af zinkpyrithion (3 µg/g), kan den sekundære omdannelsesrate skyldes, at den lavere vandopløselighed af kobber(II) pyrithion er hastighedsbegrænsende for omdannelsen (Ritter 1996; Smalley & Reynolds 1996).

Zinkpyrithion omdannes til én-ringede, heterocykliske nedbrydningsprodukter som omadin sulfonsyre og pyridin sulfonsyre. Flere andre nedbrydningsprodukter, der er identificeret af Arch Chemicals, er kendt af VKI, men betegnes her som NP1-NP5.

4.3.1 Mineralisering og nedbrydningsprodukter i aerobt sediment

Den aerobe bionedbrydelighed af zinkpyrithion (3 µg/g) blev undersøgt ved anvendelse af vand og sediment, der var indsamlet fra havne i saltvand og ferskvand, hvor der foretages vedligeholdelse af både (Ritter 1996). Senere undersøgelser med saltvand og sediment er udført for både zinkpyrithion og kobberpyrithion, der blev tilsat i en lavere koncentration på 0,05 µg/g (Ritter 1999a, b, d). I disse undersøgelser forløb nedbrydningen med samme hastighed og resulterede i de samme nedbrydningsprodukter, uanset om pyrithionen blev tilsat som zink- eller kobberkomplekset. Resultaterne fra de nyeste forsøg tillægges den største betydning, da den lavere koncentration af udgangsstoffet medfører mere realistiske sorptions- og nedbrydningsmekanismer.

Mineralisering og nedbrydningsprodukter

Mineraliseringen af [pyridin-2,6-¹⁴C]zinkpyrithion (0,05 µg/g) til ¹⁴CO₂ i saltvand og sediment udgjorde 0,44% af den tilsatte ¹⁴C efter 84 dages inkubering ved 25°C (Ritter 1999a,b,d). En tilsvarende lav mineralisering blev observeret i de tidligere forsøg, hvor zinkpyrithion blev tilsat i en koncentration på 3 µg/g (Ritter 1996). I ferskvand og sediment var mineraliseringen af zinkpyrithion større, idet 12% af den tilsatte ¹⁴C blev omdannet til ¹⁴CO₂ efter 30 dage ved 25°C (Ritter 1996).

Det første trin i den aerobe nedbrydning af zinkpyrithion er dannelsen af det tilhørende disulfid, der betegnes som omadin disulfid. I undersøgelser, der blev udført med zinkpyrithion i koncentrationen 3 µg/g (Ritter 1996), blev omadin disulfid dannet som et af de væsentligste nedbrydningsprodukter. Omadin disulfid har næsten samme kemiske struktur som zinkpyrithion og er påvist at være meget giftigt over for vandlevende organismer (tabel 4.7). Tilstedeværelsen af omadin disulfid var kun midlertidig, da den videre omdannelse af dette nedbrydningsprodukt medførte, at omadin disulfid udgjorde 2,8% af den tilsatte radioaktivitet efter 30 dage i eksperimentet med saltvand og sediment (i eksperimentet med ferskvand og sediment var koncentrationen af omadin disulfid under detektionsgrænsen på ca. 0,3 ng/g efter 30 dage). Påvisningen af omadin disulfid i forsøgene, hvor zinkpyrithion blev tilsat i 3 µg/g, skyldes sandsynligvis desorptions- og nedbrydningskinetikken ved den anvendte koncentration, der betragtes som miljømæssigt urealistisk. I de nye forsøg, hvor koncentrationsniveauet var 0,05 µg/g (Ritter 1999a,b,d), blev omadin disulfid ikke påvist, og omadin disulfid må derfor opfattes som et midlertidigt nedbrydningsprodukt i den biologiske omdannelse af zinkpyrithion til én-ringede, heterocykliske forbindelser. På baggrund af de forsøg, der er udført med en koncentration på 0,05 µg/g, vurderes de væsentligste produkter fra den aerobe nedbrydning af zinkpyrithion at være omadin sulfonsyre, pyridin sulfonsyre og to andre nedbrydningsprodukter, der benævnes NP1 og NP2 (tabel 4.2). NP2 blev kun påvist ved ekstraktion af sedimentet med base. Det er dog endnu ikke afklaret, hvorvidt dette nedbrydningsprodukt blev dannet i sedimentet før ekstraktion eller ved en kemisk reaktion i det basiske ekstrakt. Data fra undersøgelser af omdannelsen af kobberpyrithion i anaerobe akvatiske systemer tyder på at NP2 sandsynligvis var tilstede i sedimentet inden ekstraktionen (Ritter 1999a-e).

Tabel 4.2

Aerob bionedbrydning af [¹⁴C]zinkpyrithion til nedbrydningsprodukter og kuldioxid i havvand og sediment (data fra Ritter 1999a,b,d).

Aerobic biodegradation of [¹⁴C]zinc pyrithione into degradation products and carbon dioxide in seawater and sediment (data from Ritter, 1999a,b,d).

Tid (dage) Time (days)	% af tilsat dosis, % of added dose						
	Zinkpyrithion Zinc pyrithio- ne	NP1	Omadin sulfon- syre <i>Omadine sulfonic acid</i>	Pyridin sulfonsyre <i>Pyridine sulfonic acid</i>	NP2	Ikke ekstra- herbare <i>Non- extractable</i>	CO ₂
0	49,1	16,2	-	-	20,5	6,2	-
1	9,8	25,8	-	-	40,7	14,2	0,01
3	11,7	36,0	-	-	22,0	22,2	0,02
7	1,5	41,5	4,2	4,5	17,3	24,8	0,05
14	1,6	26,4	17,2	6,8	13,5	28,5	0,08
21	3,0	5,6	33,7	10,2	10,5	31,8	0,16
30	1,1	7,2	35,3	11,8	8,2	27,8	0,23
42	1,8	8,0	28,6	11,9	8,0	34,3	0,33
63	1,2	-	28,9	17,4	7,9	29,7	0,39
84	2,0	1,7	31,7	24,7	4,4	30,4	0,44

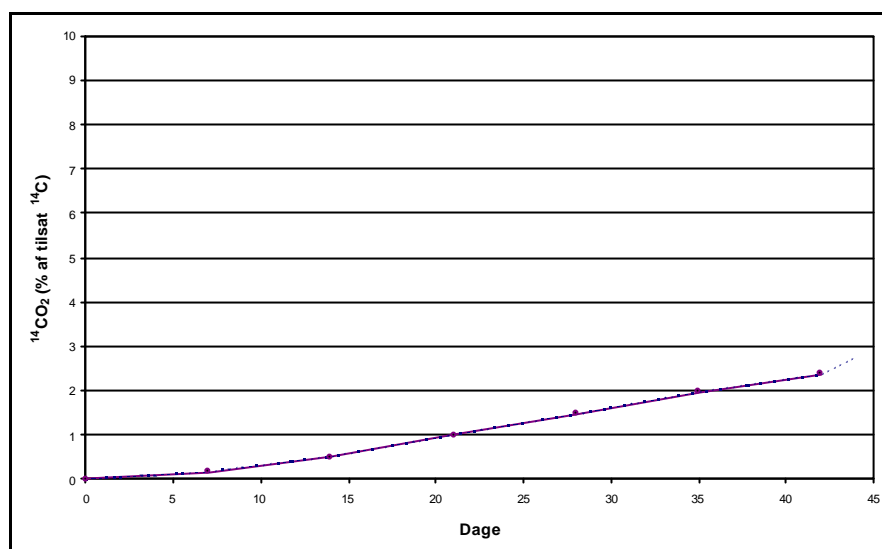
-, ikke påvist, *not detected*.

En betydelig del af nedbrydningsprodukterne var bundet til sedimentet og modstod ekstraktion med acetonitril efterfulgt af to ekstraktioner med 0,1 N KOH. Andelen af disse ikke-ekstraherbare ¹⁴C-mærkede nedbrydningsprodukter blev forøget i løbet af de første 14 dage og udgjorde ca. 30% af den tilsatte ¹⁴C i perioden fra 14 dage til eksperimentets afslutning efter 84 dage. Den totale genfindelse af den tilsatte radioaktivitet varierede mellem 93 og 99% (Ritter 1999a,b,d).

Undersøgelser med danske sedimenter

Den aerobe bionedbrydelighed af zinkpyrithion (0,037 µg/g) blev undersøgt i sediment og havvand fra de samme to lokaliteter i Øresund som ved undersøgelsen af DCOI, der omfattede et lerholdigt og et sandet sediment (jf. afsnit 3.2.2 og bilag 2). Mineraliseringen af [pyridin-2,6-¹⁴C]zinkpyrithion til ¹⁴CO₂ udgjorde 2,8% af den tilsatte ¹⁴C i det lerholdige sediment og 5,0% af den tilsatte ¹⁴C i det sandede sediment efter 42 dages inkubering ved 15°C (figur 4.1-4.2). Undersøgelsen af fordelingen af ¹⁴C ved forsøgenes afslutning efter 42 dage viste, at nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af zinkpyrithion primært var vandopløselige forbindelser. I testsystemet med det sandede sediment blev 65% af den tilsatte ¹⁴C genfundet i systemets vandfase, mens 22% var bundet til hydrolyserbare forbindelser og fulvussyrer i sedimentet. I forsøget med det lerholdige sediment blev 32% af den tilsatte ¹⁴C genfundet i vandfasen, mens sedimentet indeholdt 38% i form af hydrolyserbare forbindelser og fulvussyrer. Sammenlignet hermed udgjorde nedbrydningsprodukter bundet til humussyrer, humin og lerminerale en mindre andel på mellem 3,6%

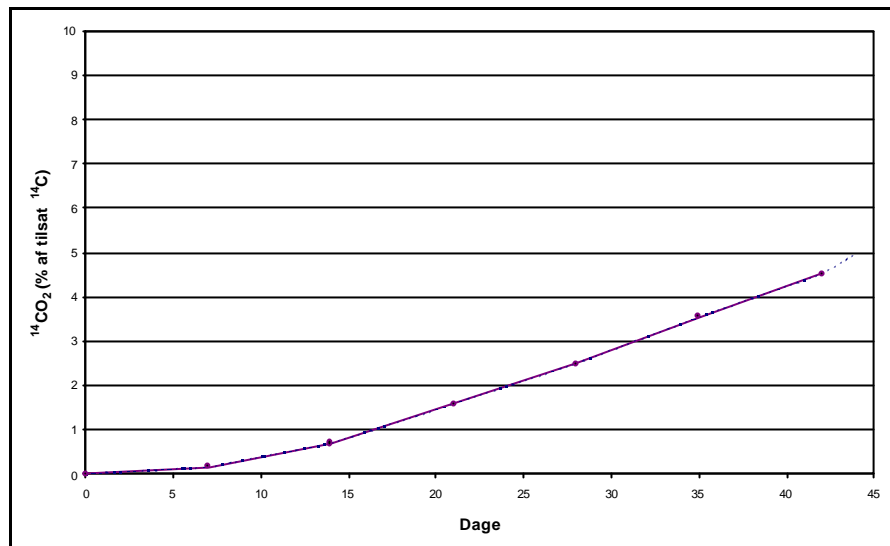
(sandet sediment) og 16% (lerholdigt sediment) af den tilsatte radioaktivitet. Resultaterne af de kemiske analyser (tabel 4.2) viser, at den resterende ^{14}C ved forsøgets afslutning var nedbrydningsprodukter og ikke intakt zinkpyrithion. Nedbrydningsprodukterne vurderes at have en høj biotilgængelighed, da radioaktiviteten især forekom i form af vandopløselige forbindelser. Metoder og resultater er udførligt beskrevet i bilag 2.



Figur 4.1

Mineralisering af [^{14}C] zinkpyrithion (0,037 mg/g) i lerholdigt sediment og havvand fra Øresund (sediment LS) Aerobe forhold. Stiplet kurve angiver $^{14}\text{CO}_2$ frigivet ved forsuring.

Mineralization of [^{14}C] zinkpyrithione (0.037 mg/g) in clayey sediment and seawater from Øresund (sediment LS) Aerobic conditions. Dotted curve represents $^{14}\text{CO}_2$ released by acidification.



Figur 4.2

Mineralisering af [¹⁴C] zinkpyrithion (0,037 mg/g) i sandet sediment og havvand fra Øresund (sediment SS) Aerobe forhold. Stiplet kurve angiver ¹⁴CO₂ frigivet ved forsuring.

Mineralization of [¹⁴C] zinkpyrithione (0.037 mg/g) in sandy sediment and seawater from Øresund (sediment SS) Aerobic conditions. Dotted curve represents ¹⁴CO₂ released by acidification.

Vand- og sedimentprøver fra forsøgene blev udtaget ved forsøgenes start og efter 28 dage. Kemiske analyser af zinkpyrithion og nedbrydningsprodukter blev foretaget af Arch Chemicals (Cheshire, Connecticut). Disse analyser viser, at zinkpyrithion hovedsageligt blev omdannet til omadin sulfonsyre, pyridin sulfonsyre og NP1 i begge sedimenter (tabel 4.3).

Tabel 4.3

Aerob bionedbrydning af [¹⁴C]zinkpyrithion til nedbrydningsprodukter og kuldioxid i saltvand og sediment fra Øresund.

Aerobic biodegradation of [¹⁴C]zinc pyrithione into metabolites and carbon dioxide in seawater and sediment from Øresund.

Prøve Sample	Zink- pyrithion Zinc py- rithione	NP1	Omadin sulfonsyre + pyridin sulfonsyre* Omadine sulfo- nic acid + pyridine sulfo- nic acid	NP2	NP3	NP5	Ikke ekstra- heret Non- extractable	CO ₂
% af tilsat ¹⁴ C, % of ¹⁴ C added								
Dag 0, Day 0								
LS, vand ¹ , water	2,3	4,5	0,5	-	-	-	-	-
LS, sedi- ment ¹	34,6	6,2	3,6	17,0	4,6	2,6	13,3	
LS, total ¹	36,9	10,7	4,1	17,0	4,6	2,6	13,3	
Dag 28, Day 28								
LS, vand ² , water	-	4,4	41,0	-	-	-	-	1,5
LS, sedi- ment ²	0,6	2,8	5,3	3,9	3,0	2,9	30,3	
LS, total ²	0,6	7,2	46,3	3,9	3,0	2,9	30,3	
Dag 0, Day 0								
SS, vand ¹ , water	19,5	22,7	-	1,9	-	3,8	-	-
SS, sedi- ment ¹	11,1	4,1	1,2	3,4	1,9	1,1	11,7	
SS, total ¹	30,6	26,8	1,2	5,3	1,9	4,9	11,7	
Dag 28, Day 28								
SS, vand ² , water	-	24,5	26,3	1,2	-	-	-	2,5
SS, sedi- ment ²	4,1	0,7	4,3	1,5	-	0,3	19,4	
SS, total ²	4,1	25,2	30,6	2,7	-	0,3	19,4	

LS, lerholdigt sediment; SS, sandet sediment;*, indeholdt også NP4; ¹, eksperimenter udført af Arch Chemicals; ², eksperimenter udført af VKI; -, ikke påvist.

LS, clayey sediment; SS, sandy sediment;*, contained also NP4; ¹, tests performed by Arch Chemicals; ², tests performed by VKI; -, not detected.

4.3.2 Mineralisering og nedbrydningsprodukter i anaerobt sediment

Den anaerobe bionedbrydelighed af zinkpyrithion (3 µg/g) blev undersøgt ved anvendelse af vand og sediment, der var indsamlet fra de samme ferske og marine lokaliteter som i de aerobe forsøg (Ritter 1996). Senere undersøgelser med saltvand og sediment er udført med både kobberpyrithion og zinkpyrithion,

der blev tilsat i en koncentration på 0,05 µg/g (Ritter 1999a,c,e). De nyeste resultater fra forsøg udført i koncentrationen 0,05 µg/g (Ritter 1999a,b,d) til lægges den største betydning for vurderingen af zinkpyrithions skæbne under anaerobe forhold.

Mineralisering og nedbrydningsprodukter

I lighed med resultaterne fra de aerobe bionedbrydningsforsøg var mineraliseringen af [pyridin-2,6-¹⁴C]zinkpyrithion til kuldioxid ubetydelig i anaerobt marint sediment. Dannelsen af ¹⁴CO₂ udgjorde 0,9% af den tilsatte ¹⁴C efter 182 dages inkubering ved 25°C (Ritter 1999a,b,d).

I de tidligere undersøgelser, hvor zinkpyrithion blev tilsat i en koncentration på 3 µg/g, blev omadin disulfid dannet som midlertidigt nedbrydningsprodukt, mens et usymmetrisk disulfid af NP3 og 2-mercaptopyridin N-oxid var til stede gennem hele forsøgsperioden på 91 dage (Smalley & Reynolds 1996). Dannelsen af disse to-ringede nedbrydningsprodukter i betydende mængder (>10% af den tilsatte radioaktivitet) skyldes formodentlig den gældende sorptions- og nedbrydningskinetik ved den anvendte koncentration. I de nye forsøg, hvor koncentrationen af zinkpyrithion var 0,05 µg/g, blev hverken omadin disulfid eller det usymmetriske disulfid påvist (Ritter 1999a,b,d). Det væsentligste nedbrydningsprodukt fra den anaerobe omdannelse af zinkpyrithion tilsat i koncentrationen 0,05 µg/g var NP3, mens lavere koncentrationer af tre andre én-ringede heterocykliske forbindelser (pyridin sulfonsyre, NP4 og NP5) blev dannet som følge af den videre omdannelse af NP3 (tabel 4.4). Småmængder af NP1 blev dannet umiddelbart efter forsøgets start (<1% af tilsat ¹⁴C; dag 3), men dette nedbrydningsprodukt blev omdannet til andre forbindelser og kunne ikke påvises efter 14 dage (Ritter 1999a,b, d).

Tabel 4.4

Anaerob bionedbrydning af zinkpyrithion til nedbrydningsprodukter og kuldioxid i saltvand og sediment (data fra Ritter 1999a,b,d).

Anaerobic biodegradation of zinc pyrrithione into metabolites and carbon dioxide in seawater and sediment (data from Ritter 1999a,b,d.).

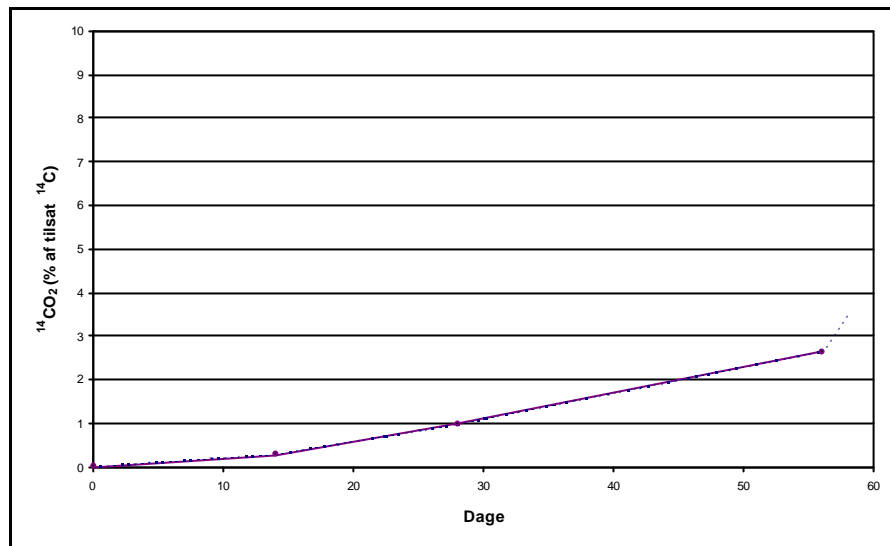
Tid (dage) Time (days)	% af tilsat dosis, % of added dose						
	Zinkpyrithion Zinc pyrrithione	NP3	NP4	Pyridin sulfonsyre Pyridine sulfoic acid	NP5	Ikke ekstraherbare Non- extractable	CO ₂
0	30,1	21,2	2,1	1,0	5,2	7,4	-
1	4,7	62,0	3,5	-	6,8	5,8	-
3	0,3	74,5	3,0	0,1	3,1	7,9	-
7	0,1	78,1	1,5	0,8	2,7	9,1	-
14	-	54,5	5,9	3,3	8,2	14,8	-
22	-	38,0	8,8	1,4	5,4	18,2	0,1
30	-	32,9	7,4	2,0	4,7	19,2	0,3
63	-	14,3	8,5	2,2	5,5	29,4	0,6
90	1,8	13,7	3,4	2,2	4,0	34,3	0,3
182	-	2,3	7,9	4,3	1,2	52,7	0,9

-, ikke påvist, *not detected*.

En betydelig del af nedbrydningsprodukterne var bundet til sedimentet og modstod ekstraktion med acetonitril og alkali. Koncentrationen af ikke-ekstraherbare, sediment-bundne nedbrydningsprodukter blev gradvist forøget gennem forsøget og udgjorde 53% af den tilsatte ¹⁴C efter 182 dage. Den totale genfindelse af den tilsatte radioaktivitet varierede mellem 90 og 102% (Ritter 1999a,b,d).

Undersøgelser med danske sedimenter

Den anaerobe bionedbrydelighed af zinkpyrithion (0,037 µg/g) blev undersøgt ved anvendelse af det lerholdige sediment og tilhørende havvand (bilag 2), som ligeledes blev anvendt i de aerobe forsøg (jf. afsnit 4.3.1). Sediment og havvand blev inkuberet under anaerobe, sulfatreducerende forhold, der normalt er fremherskende i kystnære marine sedimenter. Mineraliseringen af [pyridin-2,6-¹⁴C]zinkpyrithion til ¹⁴CO₂ udgjorde 3,5% af den tilsatte ¹⁴C efter 56 dages inkubering ved 15°C (figur 4.3). Sammenlignet med forsøgene, der blev udført under aerobe forhold, var der en større andel af de anaerobt dannede nedbrydningsprodukter, som var bundet til humussyrer, humin og lermaterialer i sedimentet. Denne andel udgjorde 39% af den tilsatte ¹⁴C efter 56 dages inkubering af det lerholdige sediment og tilhørende havvand. Mere vandopløselige nedbrydningsprodukter i systemets vandfase eller bundet til hydrolyserbare forbindelser og fulvussyrer udgjorde dog en væsentlig andel på i alt 35% af den tilsatte radioaktivitet. Ligesom i de aerobe forsøg blev zinkpyrithion omdannet til nedbrydningsprodukter (tabel 4.5), hvoraf flere vurderes at have en høj biotilgængelighed. Metoder og resultater er udføreligt beskrevet i bilag 2.



Figur 4.3

Mineralisering af [^{14}C] zinkpyrithion (0,037 mg/g) i lerholdigt sediment og havvand fra Øresund (sediment LS) Anaerobe forhold. Stiplet kurve angiver $^{14}\text{CO}_2$ frigivet ved forsuring.

Mineralization of [^{14}C] zinkpyrithione (0.037 mg/g) in clayey sediment and seawater from Øresund (sediment SS) Anaerobic conditions. Dotted curve represents $^{14}\text{CO}_2$ released by acidification.

Vand- og sedimentprøver fra forsøgene blev udtaget ved forsøgets start og efter 28 dage. Kemiske analyser af zinkpyrithion og nedbrydningsprodukter i disse prøver blev foretaget af Arch Chemicals (Cheshire, Connecticut). Resultaterne af de udførte analyser viser, at de kvantitativt væsentligste nedbrydningsprodukter under anaerobe, sulfatreducerende forhold var de énringede, heterocykliske forbindelser NP3 og NP5 (tabel 4.5).

Tabel 4.5

Anaerob bionedbrydning af [¹⁴C] zinkpyrithion til nedbrydningsprodukter og kuldioxid i saltvand og sediment fra Øresund.

Anaerobic biodegradation of [¹⁴C]zinc pyrrithione into metabolites and carbon dioxide in seawater and sediment from Øresund.

Tid (dage) Time (days)	Prøve Sample	Zinkpyrithion Zinc pyrrithione	NP3	Omadin sulfonsyre + pyridin sulfonsyre* Omadine sulfonic acid + pyridine sulfonic acid	NP1	NP2	NP5	Ikke ekstraheret Non-extractable	CO ₂
% af tilsat ¹⁴ C, % of ¹⁴ C added									
0	LS, vand ¹ , water	15,1	13,7	0,8	0,5	-	-	-	-
0	LS, sediment ¹	19,0	18,9	6,3	3,3	1,1	2,7	11,0	
0	LS, total ¹	34,1	32,6	7,1	3,8	1,1	2,7	11,0	
28	LS, vand ² , water	-	0,7	10,2	-	-	21,2	-	2,6
28	LS, sediment ²	-	21,2	3,2	-	-	1,3	25,7	
28	LS, total ²	-	21,9	13,4	-	-	22,5	25,7	

LS, lerholdigt sediment; *, indeholdt også NP4; ¹, eksperimenter udført af Arch Chemicals; ², eksperimenter udført af VKI; -, ikke påvist.

LS, clayey sediment; *, contained also NP4; ¹, tests performed by Arch Chemicals; ², tests performed by VKI; -, not detected.

4.4 Toksicitet over for akvatiske organismer

Zinkpyrithion

Toksiciteten af det aktive stof zinkpyrithion er undersøgt ved standardlaboratorietest med en række vandlevende organismer, der findes i ferskvand (grønalgen *Selenastrum capricornutum*, krebsdyret *Daphnia magna*, fiske-regnbueørred (*Oncorhynchus mykiss*) og "fathead minnow" (*Pimephales promelas*) og saltvand (krebsdyret *Mysidopsis bahia* og fisken "sheepshead minnow" (*Cyprinodon variegatus*) samt østers (*Crassostrea virginica*)) (Boeri *et al.* 1993, 1994a-e, 1999; Ward *et al.* 1994a). Desuden blev fem arter af ferskvandsfisk anvendt sammen i en enkelt test (Olin 1997). *Pimephales promelas* blev også benyttet i denne test, og resultatet for denne art var i overensstemmelse med resultatet i standardtesten. *P. promelas* var i øvrigt den mest følsomme af de fem arter. På grund af zinkpyrithions manglende stabilitet ved lyspåvirkning blev forsøgene gennemført med dæmpet lys og alle forsøg - undtagen algetest - foregik med konstant udskiftning af testopløsningen (gennemstrømning). Herved lykkedes det at holde eksponeringskoncentrationen næsten konstant i alle forsøgene - selv i algetesten (Ward *et al.* 1994a), hvor mediet ikke kan udskiftes, og alle resultater er beregnet ud fra målte koncentrationer.

Resultaterne, der er samlet i bilag 5, viser, at der ikke var stor forskel på følsomheden af ferskvands- og saltvandsorganismer. Alger er tilsyneladende den taksonomiske gruppe, der er mindst følsom over for zinkpyrithion. Tabel 4.6 viser en oversigt over zinkpyrithions toksicitet over for forskellige grupper af organismer.

Der er gennemført langtidsstudier med krebsdyr (dafnier og små rejer) samt fisk (den mest følsomme, *Pimephales promelas*, i korttidstest). I krebsdyr-studierne er forplantningen undersøgt, og i fiskestudiet er udviklingen fra æg til småfisk fulgt. Det fremgår af resultaterne i tabel 4.6, at fisk også er den mest følsomme gruppe i langtidsstest, om end resultaterne med krebsdyr og fisk er af samme størrelsesorden; laveste NOEC er 0,0023 mg/L for krebsdyr og 0,0012 mg/L for fisk.

Tabel 4.6

Økotoksikologiske data for effekter af zinkpyrithion på vandlevende organismer. Alle koncentrationer er målte koncentrationer, forsøgene med dyr blev udført med gennemstrømning (se bilag 5 for detaljerede data).

Ecotoxicological data for effects of zinc pyrithione on aquatic organisms. All concentrations are measured concentrations, tests with animals were flow through tests (see Appendix 5 for detailed data).

Systematisk gruppe <i>Taxonomic group</i>	Effekt mål <i>End point</i>	Eksponeringstid <i>Exposure time</i> [døgn, days]	Resultat <i>Result</i> [mg/L]
Alger, <i>algae</i>	EC50	5	0,028
Alger, <i>algae</i>	NOEC*	5	0,0078
Krebsdyr, <i>crustaceans</i>	EC50	2-4	0,0036-0,0063
Krebsdyr <i>crustaceans</i>	NOEC (forplantning) (<i>reproduction</i>)	21	0,0023-0,0027
Fisk, <i>fish</i>	LC50	4	0,0026-0,4
Fisk, <i>fish</i>	NOEC (tidl. livsstadium, ELS) (<i>early life-stage, ELS</i>)	32	0,0012
Østers, <i>oyster</i>	EC50 (skalaf sætning) (<i>shell deposition</i>)	4	0,022

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

*: *The highest concentration at which no effects were observed (NOEC, No Observed Effect Concentration).*

Nedbrydningsprodukter

Toksiciteten af tre nedbrydningsprodukter er undersøgt i laboratoriet. Resultaterne af disse test er opsummeret i tabel 4.7 sammen med resultaterne af de tilsvarende test med zinkpyrithion.

Tabel 4.7

Oversigt over resultater af test af toksiciteten af zinkpyrithion samt tre nedbrydningsprodukter for vandlevende organismer. Alle er korttidstest og resultaterne er opgivet som LC50 eller EC50. For zinkpyrithion og omadin sulfonsyre er der tale om målte koncentrationer.

Summary of results from aquatic toxicity tests with zinc pyriithione and three metabolites. All are short term tests and the results are expressed as LC50 or EC50. Measured concentrations for zinc pyriithione and omadine sulfonic acid.

Systematisk gruppe <i>Taxonomic group</i>	Zinkpyrithion <i>Zinc pyriithione</i> L(E)C50 mg/L	Omadin disulfid* <i>Omadine disulphide*</i> L(E)C50 mg/L	Omadin sulfon syre <i>Omadine sulfonic acid</i> L(E)C50 mg/L	Pyridin sulfon syre* <i>Pyridine sulfonic acid*</i> L(E)C50 mg/L
Alger, <i>algae</i>	0,028	0,14	36	29
Krebsdyr, <i>crustaceans</i>	0,0036-0,0063	0,0064-0,013	>127-71	72- >122
Fisk, <i>fish</i>	0,0026-0,4	0,03-1,1	59- > 137	57- >127
Østers, <i>oyster</i>	0,022	0,160	99	86

*: Data fra Olin 1997, *Data from Olin 1997.*

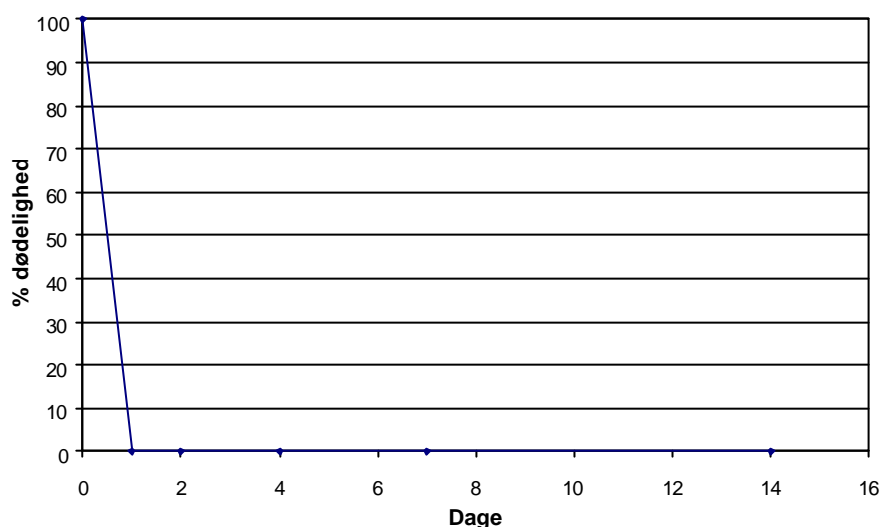
For alle fire stoffer gælder, at de er testet på 1 ferskvandsalge (*Selenastrum capricornutum*), 1 ferskvandskrebssdyr (*Daphnia magna*) og 1 saltvandskrebssdyr (*Mysidopsis bahia*) samt 2 ferskvandsfisk (*Pimephales promelas* og *Oncorhynchus mykiss*) og 1 saltvandsfisk (*Cyprinodon variegatus*), hvortil kommer en skalafæstningstest med østersarten *Crassostrea virginica* (saltvand). Pyridin sulfonsyre er endvidere anvendt i langtidstest med fisken *Pimephales promelas* (Boeri *et al.* 1999).

I algetesten med omadin sulfonsyre faldt koncentrationen af stoffet under testen. De koncentrationer, der er benyttet til beregning af effektkoncentrationen, er målt ved testens start, og den reelle EC50 er sandsynligvis noget lavere end den værdi, der angives i tabel 4.7 (EC50: 36 mg/L) (Boeri *et al.* 1994g). I de øvrige test (Ward *et al.* 1994b, c, d; Boeri *et al.* 1994f, h, i) er resultaterne beregnet som gennemsnittet af koncentrationen ved start og slut af testen. Anvendes denne beregningsmetode på resultaterne fra algetesten fås EC50 = 23 mg/L.

Resultaterne viser, at mens zinkpyrithion og omadin disulfid var meget giftige (L(E)C50 i størrelsesordenen 3-300 µg/L) for vandlevende organismer, var omadin sulfonsyre og pyridin sulfonsyre (der er en-ringede heterocykliske forbindelser) væsentligt mindre giftige (størrelsesordenen >20 mg/L) (Olin 1977). Pyridin sulfonsyre gav ingen effekter ved en koncentration på 0,01 mg/L i et langtidsstudie med fiskeæg og -larver (Boeri *et al.* 1999). Alger var den gruppe organismer, der var mest følsom for de to sidste stoffer. Der var ikke for nogen af stofferne gennemgående forskelle i følsomheden af ferskvands- og saltvandsorganismer.

Effekter af nedbrydning af zinkpyrithion på akvatisk toksicitet

Et parallelt forsøg, som dét, der blev beskrevet for DCOI (jf. afsnit 3.3.2), blev udført for at undersøge relationen mellem nedbrydning af zinkpyrithion og den akutte giftighed over for *Acartia tonsa*. Undersøgelserne blev udført på samme måde som for DCOI ved anvendelse af sediment-havvand-systemer, der blev tilsat zinkpyrithion i koncentrationen 25 µg/kg. Vandfase og sediment blev adskilt 20 min efter dosering, og anvendelse af vandfasen i test med *A. tonsa* medførte en dødelighed svarende til 100% af forsøgsorganismene. Resultaterne af undersøgelsen viste, at stationær inkubering i mørke eller lys ($340 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) ved 20-25°C medførte, at der ikke var dødelige effekter på *A. tonsa* efter 1 dag (figur 4.4). Den hurtige detoksificering viser, at zinkpyrithion hurtigt blev bundet til sedimentet eller omdannet til nedbrydningsprodukter med en væsentlig lavere giftighed end udgangsstoffet, ligesom det var tilfældet for DCOI (jf. afsnit 3.3.2). De anvendte metoder er udførligt beskrevet i bilag 3.



Figur 4.4

Effekter af nedbrydning af zinkpyrithion (25 µg/kg) doseret til sediment og havvand på den akutte toksicitet over for *Acartia tonsa* (forsøg udført i mørke).

Effects of degradation of zinc pyrithione (25 µg/kg) dosed to sediment and seawater on the acute toxicity to *Acartia tonsa* (test performed in the dark).

4.5 Vurdering af zinkpyrithion og nedbrydningsprodukter

Zinkpyrithion omdannes meget hurtigt i akvatiske systemer. Tabel 4.2 og 4.4 viser, at efter inkubation i mindre end 1 døgn udgjorde den intakte zinkpyrithion mindre end halvdelen af den tilsatte radioaktivitet (dag 0). Zinkpyrithion antages at blive omdannet via det strukturelt lignende omadin disulfid, der hurtigt omdannes til én-ringede heterocykliske forbindelser under miljørealistiske forsøgsbetingelser. De gennemførte forsøg med zinkpyrithion viste, at de kvantitativt vigtigste nedbrydningsprodukter var omadin sulfonsyre og pyridin sulfonsyre under aerobe forhold og NP3, NP4, NP5 og pyridin sulfonsyre under anaerobe forhold (Tabel 4.2-4.5). De én-ringede heterocykliske forbindelser vurderes alle at være svært nedbrydelige og stabile i akvatiske miljøer.

Den biologiske nedbrydning af zinkpyrithion fører til en kvantitativt betydelig dannelse af nedbrydningsprodukter, der bindes til sedimentet. Dette fremgår af, at ca. 30% af den tilsatte radioaktivitet var bundet til sedimentet ved afslutningen af det aerobe bionedbrydningsforsøg efter 84 dage, mens ca. 50% af den tilsatte ^{14}C kunne genfindes i sedimentet i det anaerobe forsøg efter 182 dage (Ritter 1999a, b, d).

Den akvatiske toksicitet er undersøgt for omadin sulfonsyre og pyridin sulfonsyre, der begge var væsentligt mindre giftige (L(E)C50 i størrelsesordenen mg/L) end zinkpyrithion og omadin disulfid (L(E)C50 i størrelsesordenen µg/L). Baseret på stoffernes kemiske struktur anses det for sandsynligt, at toksiciteten af de øvrige en-ringede nedbrydningsprodukter vil være på samme niveau som toksiciteten af omadin sulfonsyre og pyridin sulfonsyre. På denne baggrund vurderes det, at de kendte stabile nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af zinkpyrithion under aerobe og anaerobe forhold vil have en akvatisk giftighed, der er mellem 1.000 og 10.000 gange lavere end giftigheden af zinkpyrithion (jf. tabel 4.7). De sedimentbundne nedbrydningsprodukter er endnu ikke identificeret. Da disse nedbrydningsprodukter ikke kunne ekstraheres fra sedimentet med acetonitril og KOH, vurderes de at have en lav biotilgængelighed og dermed en lav giftighed over for akvatiske organismer.

4.6 Risikovurdering af zinkpyrithion

Beregning af eksponeringskoncentrationer (PEC)

Eksponeringskoncentrationer (PEC, Predicted Environmental Concentration) blev beregnet for en lystbådehavn (Jyllinge Lystbådehavn) og en befærdet sejlroute ved anvendelse af internationalt accepterede principper (EC 1996) som beskrevet for DCOI (jf. afsnit 3.4). Modellen og de to scenarier er udførligt beskrevet i bilag 1. For udgangsstoffet og de væsentligste nedbrydningsprodukter blev følgende eksponeringskoncentrationer beregnet:

- PEC (vandsøjle)
- PEC (sediment)
- PEC (sediment-porevand)

De tre eksponeringskoncentrationer blev defineret som “steady-state” koncentrationen i det pågældende delmiljø dvs. den koncentration, som de beregnede koncentrationer nærmer sig med tiden, når der simuleres en kontinuerlig frigivelse af udgangsstoffet til vandmiljøet. Den anvendte model er ikke valideret over for målte koncentrationer i havnemiljøer eller sejlruiter. Eksponeringskoncentrationerne blev beregnet ud fra følgende antagelser:

- Baggrundskoncentrationerne for både udgangsstoffet og nedbrydningsprodukterne blev antaget at være nul.
- 70% af lystbådene blev antaget at være påført maling indeholdende zinkpyrithion.
- Frigivelseshastigheden af zinkpyrithion fra bundmaling blev beregnet til 21 mg/m²/dag i havn og 41 mg/m²/dag ved sejlads.
- Den gennemsnitlige fotolytiske halveringstid for zinkpyrithion blev beregnet til 9,8 timer for Jyllinge Lystbådehavn og 6,6 timer for sejlroute ved

Kronprins Frederiks Bro (jf. bilag 1). Det var ikke muligt at kvantificere, hvor meget tilstedeværelsen af bådene og skyggevirksomheder fra molekajen påvirker mængden af sollys, der rammer vandoverfladen, hvorfor der er foretaget beregninger med og uden inddragelse af fotolyse.

- Den primære biologiske omdannelse af zinkpyrithion til én-ringede, heterocykliske forbindelser blev antaget at forløbe med en halveringstid på 12 timer i overfladevand ved en temperatur på 25°C.

Den halveringstid for zinkpyrithion, der antages i simuleringen, svarer til en væsentligt langsommere omdannelse af zinkpyrithion end den initiale fjernelse af stoffet fra vandfasen i undersøgelser med havvand og sediment (jf. afsnit 4.3). Sammenlignet med fjernelsen af zinkpyrithion fra vandfasen (Ritter 1999a-e) anvendes en længere halveringstid i simuleringen, fordi akvatiske systemer med sediment giver mulighed for sorption og normalt har et større potentiale for biologisk nedbrydning sammenlignet med nedbrydningspotentialet i pelagialet i havvand. Anvendelsen af en halveringstid for omdannelsen af zinkpyrithion, der svarer til den forventede omdannelse i overfladevand, skyldes, at resultatet af simuleringen er eksponeringskoncentrationer ved en kontinuerlig frigivelse af zinkpyrithion efter opnået "steady-state". Når lystbådene tages op af vandet ved sejlsæsonens afslutning, vil zinkpyrithion sandsynligvis hurtigt blive elimineret, da stoffet enten omdannes i vandfasen eller vil bindes til sedimentet, hvor det omdannes med en meget kort halveringstid (jf. afsnit 4.2 og 4.3).

De beregnede eksponeringskoncentrationer for zinkpyrithion og nedbrydningsprodukter er ca. 50 gange højere inden for lystbådehavnen end i den befærdede sejlroute udenfor (tabel 4.8).

Tabel 4.8a

Beregnete eksponeringskoncentrationer (PEC) for zinkpyrithion og nedbrydningsprodukter ved "steady-state". Fotolyse inkluderet.

Calculation of PEC for zinc pyrithione and metabolites at steady-state. Photolysis included.

Scenarie <i>Scenario</i>	Stof <i>Substance</i>	PEC (vand) <i>PEC (water)</i>	PEC (sedi- ment, po- revand) <i>PEC (se- diment, pore wa- ter)</i>	PEC (sediment, bundet) <i>PEC (sediment, sorbed)</i>
		µg/L	µg/L	µg/kg
Lystbådehavn <i>Pleasure craft harbour</i>	Zinkpyrithion, <i>Zinc pyrithione</i>	0,56	0,00056	0,089
	NP3	1,22	0,25	0,68
	NP4	0,099	0,19	0,078
	Pyridin sulfonsyre, <i>Pyridine sulfonic acid</i>	0,0080	0,068	0,040
	NP1	0,15	0,091	0,062
	Omadin sulfonsyre, <i>Omadine sulfonic acid</i>	0,012	0,48	0,47
	Andre forbindelser, <i>Other compounds</i>	0,11	-	-
Sejlrute <i>Navigation route</i>	Zinkpyrithion, <i>Zinc pyrithione</i>	0,0053	0,00001	0,00090
	NP3	0,027	0,0028	0,0076
	NP4	0,0027	0,0022	0,00089
	Pyridin sulfonsyre, <i>Pyridine sulfonic acid</i>	0,00040	0,00077	0,00045
	NP1	0,0032	0,0011	0,00077
	Omadin sulfonsyre, <i>Omadine sulfonic acid</i>	0,00046	0,0059	0,0058
	Andre forbindelser, <i>Other compounds</i>	0,0032	-	-

Tabel 4.8b

Beregnete eksponeringskoncentrationer (PEC) for zinkpyrithion og nedbrydningsprodukter ved "steady-state". Fotolyse ikke inkluderet.
 Calculation of PEC for zinc pyrrithione and metabolites at steady-state.
 Photolysis not included.

Scenarie <i>Scenario</i>	Stof <i>Substance</i>	PEC (vand) <i>PEC (water)</i>	PEC (sediment, porevand) <i>PEC (sediment, pore water)</i>	PEC (sediment, bundet) <i>PEC (sediment, sorbed)</i>
		µg/L	µg/L	µg/kg
Lystbådehavn <i>Pleasure craft harbour</i>	Zinkpyrithion, <i>Zinc pyrrithione</i>	1,7	0,0013	0,21
	NP3	0,00006	0,54	1,5
	NP4	0,20	0,43	0,18
	Pyridin sulfonsyre, <i>Pyridine sulfonic acid</i>	0,016	0,15	0,090
	NP1	0,45	0,24	0,17
	Omadin sulfonsyre, <i>Omadine sulfonic acid</i>	0,036	1,3	1,3
	Andre forbindelser, <i>Other compounds</i>	0,24	-	-
Sejlrute <i>Navigation route</i>	Zinkpyrithion, <i>Zinc pyrrithione</i>	0,022	0,00002	0,0027
	NP3	0,00001	0,0072	0,019
	NP4	0,0059	0,0061	0,0025
	Pyridin sulfonsyre, <i>Pyridine sulfonic acid</i>	0,00088	0,0022	0,0013
	NP1	0,013	0,0042	0,0028
	Omadin sulfonsyre, <i>Omadine sulfonic acid</i>	0,0019	0,022	0,021
	Andre forbindelser, <i>Other compounds</i>	-	-	-

Beregning af nul-effekt-koncentration (PNEC)

Nul-effekt-koncentrationer (PNEC, Predicted No-Effect Concentration) er estimeret for zinkpyrithion og pyridin sulfonsyre. De øvrige stabile nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af zinkpyrithion antages at have samme akvatiske toksicitet som pyridin sulfonsyre.

De foreliggende undersøgelser af den akvatiske giftighed af zinkpyrithion anses for repræsentative, og datamaterialet omfatter langtidstudier med krebsdyr og den mest følsomme organismegruppe fisk. Algetesten kan fortolkes både som en korttidstest og en langtidstest (EC 1996).

For zinkpyrithion fortolkes data som omfattende tre NOEC-værdier fra langtidstest (krebsdyr, alger og fisk), der omfatter den gruppe organismer, der var mest følsom i korttidstest (fisk). På den baggrund beregnes PNEC ved division af den laveste NOEC-værdi, der er 0,0012 mg/L for fisk, med en omregningsfaktor på 10 (EC 1996). Dette giver en PNEC på 0,0001 mg/L = 0,1 µg/L for zinkpyrithion.

Resultatet af den langtidstest med fisk og pyridin sulfonsyre, der er gennemført (Boeri *et al.* 1999), anses ikke for anvendelig til beregning af PNEC.

Dette skyldes, at der kun blev anvendt én koncentration (0,01 mg/L), hvor der ikke blev målt nogen effekter. Resultatet viser således ikke noget om i hvilket koncentrationsområde, effekter kan forventes. Beregninger af PNEC for pyridin sulfonsyre baseres derfor på den laveste effektkoncentration i tabel 4.7. Algetesten anses for at være den eneste, der kan betragtes som en langtidstest, og den alene giver ikke tilstrækkeligt grundlag for at basere beregningerne på NOEC (EC 1996). Der er således tale om data fra korttidstest, og der anvendes en omregningsfaktor på 1.000 over for den laveste effektkoncentration. For pyridin sulfonsyre anvendes EC50-værdien på 28,9 mg/L for alger (pyridin sulfonsyre), hvilket giver PNEC på 0,03 mg/L = 30 µg/L. Den beregnede PNEC for pyridin sulfonsyre antages at være repræsentativ for de øvrige stabile nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af zinkpyrithion.

De to beregninger af PNEC er vist i tabel 4.9.

Tabel 4.9

Beregning af PNEC for zinkpyrithion og pyridin sulfonsyre.

Calculation of PNEC for zinc pyrithione and pyridine sulfonic acid.

Stof, <i>substance</i>	Laveste effektkoncentration <i>Lowest effect concentration</i>	Værdi, <i>value</i> [µg/L]	Omregningsfaktor <i>Assessment factor</i>	PNEC [µg/L]
Zinkpyrithion, <i>Zinc pyrithione</i>	Langtidstest, <i>long-term test</i> NOEC fisk <i>NOEC fish</i>	1,2	10	0,1
Pyridin sulfonsyre, <i>pyridine sulfonic acid</i>	Korttidstest, <i>short-term test</i> EC50 alger <i>EC50 algae</i>	28.900	1.000	30

Risikokvotient

I situationen, hvor fotolytisk omdannelse af zinkpyrithion indgår i beregningen af PEC, beregnes risikokvotienten ud fra PEC (vand) for zinkpyrithion og de angivne nedbrydningsprodukter i tabel 4.8. PEC (sediment, porevand) for nedbrydningsprodukterne er højere end den tilsvarende PEC (vand), når fotolytisk omdannelse negligeres. Derfor anvendes i dette tilfælde PEC (vand) for zinkpyrithion og PEC (porevand) for nedbrydningsprodukterne til beregning af risikokvotienten. Idet der anvendes PNEC-værdier for zinkpyrithion og pyridin sulfonsyre, beregnes risikokvotienter ($R_q = \text{PEC}/\text{PNEC}$) som angivet i tabel 4.10.

Tabel 4.10

Beregning af risikokoefficienter (R_q) for zinkpyrithion og dets nedbrydningsprodukter.

Calculation of risk quotients (R_q) for zinc pyrrithione and its metabolites.

Stof <i>Substance</i>	PNEC [$\mu\text{g/L}$]	Lystbådehavn <i>Pleasure craft harbour</i>		Sejlrute <i>Navigation route</i>	
		PEC ^A [$\mu\text{g/L}$]	Rq ^A	PEC ^A [$\mu\text{g/L}$]	Rq ^A
		Zinkpyrithion <i>Zinc pyrrithione</i>	0,1	0,56 1,7	5,6 17
Nedbrydnings- produkter <i>Metabolites</i>	30	1,6 2,7	0,05 0,09	0,037 0,042	0,0012 0,0014

^A, øverste værdi, fotolyse inkluderet; nederste værdi; fotolyse ikke inkluderet.

^A, upper value, photolysis included; lower value; photolysis not included.

De angivne risikokvotienter er beregnet ud fra "realistiske worst-case scenarier" (bilag 1), der bl.a. bygger på en antagelse om, at 70% af lystbådene er påført en bundmaling, som indeholder zinkpyrithion. Ud fra antagelserne i simuleringen og de beregnede PEC-værdier vurderes det, at der inden for lystbådehavnen er en risiko for kroniske økotoxiske effekter, idet zinkpyrithion antages at blive tilført konstant ved udludning fra bundmaling. Risikokvotienten for zinkpyrithion uden for lystbådehavnen er mellem 0,05 og 0,22, og her skønnes risikoen for økotoxiske effekter af zinkpyrithion at være lav. Risikokvotienten uden for lystbådehavnen er sandsynligvis tættest på 0,05, hvor fotolyse er inddraget i beregningen af PEC, da der ikke forventes større skyggevirkninger på en almindelig sejlrute.

Inden for lystbådehavnen vurderes der at være en lav risiko for økotoxiske effekter af de stabile nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af zinkpyrithion, og denne risiko skønnes at være meget lav i områder uden for lystbådehavnen.

5 Biocidfrie malinger

5.1 Undersøgelser af biocidfrie malinger

Pilotforsøg med mekanisk rensning af to biocidfrie bundmalinger blev gennemført af Dansk Sejlunion og Hempel i sejlsæsonen 1998 (Dansk Sejlunion & Hempel 1999). De to malingstyper var en eksperimentel silikoneholdig maling, 86330, og en epoxy-baseret maling, High Protect 35651, der er et kommercielt produkt beregnet til forebyggelse mod osmose. De miljømæssige egenskaber af de to biocidfrie malinger blev undersøgt ved økotoxikologiske laboratorietest af vandprøver fra udvaskningsforsøg med malede paneler. De økotoxikologiske test omfattede den marine grønalge *Skeletonema costatum* og det marine krebsdyr *Acartia tonsa*. Da effekter af stoffer, der udludes fra malingerne, kun er undersøgt i test med to vandlevende organismer, er der anvendt en opstilling, som sikrer en "worst-case" situation i udvaskningsforsøget.

Forholdet mellem det malede areal og den omgivende vandmængde i udvaskningsforsøget blev fastlagt efter beregninger ud fra forholdene i Jyllinge Lystbådehavn. På baggrund af vurderinger fra Dansk Sejlunion (personlig kommunikation med Steen Wintlev-Jensen, Dansk Sejlunion) er det antaget, at bådene i havnen udgøres af 360 sejlbåde med et samlet nedsænket bundareal på 6840 m² (360 · 19 m²) og 60 motorbåde med et samlet nedsænket bundareal på 1320 m² (60 · 22 m²). Jyllinge Lystbådehavn har et areal på ca. 31.500 m² og en gennemsnitlig vanddybde på 2,3 m, hvorefter vandmængden i havnen kan beregnes til 70.450 m³ (jf. bilag 1, tabel A.1). Ud fra disse antagelser er forholdet mellem det malede bundareal på havnens lystbåde og vandmængden i havnen beregnet til 0,11 m²:1 m³. Forholdet mellem det malede areal og det samlede væskevolumen i udvaskningsforsøgene var 1,5 m²:1 m³. Den malede overflade pr. volumenenhed var således 13-14 gange større i udvaskningstesten, end dette forhold ville være, hvis bådene i Jyllinge Lystbådehavn var malet med samme maling.

5.2 Udvasningsforsøg og økotoxikologiske test

Testmalinger

Laboratorieforsøgene omfattede to biocidfrie malinger (1 og 2 nedenfor) samt Hempel's Antifouling Nautic 76800, der er en organotin-baseret bundmaling til storskibsfart. Testmalingerne i undersøgelsen var følgende:

En eksperimentel 86330 maling (silikone-holdig)
High Protect 35651 (epoxy-baseret)
Hempel's Antifouling Nautic 76800 (organotin-baseret)

Udvasningsforsøg

Udvasningsforsøgene blev udført i helstøbte glasakvarier med 38 liter filtreret havvand. Fire paneler, der var påført testmaling på begge sider, blev nedsænket i hvert akvarium, således at kun den malede del af panelerne var i kontakt med havvandet. Den malede overflade på ét panel var 150 cm². Vandet i akvarierne blev kontinuert beluftet med en svag strøm af atmosfærisk luft, og fordampet væske blev erstattet en gang om ugen. Akvarierne blev dækket med sort plastic og blev placeret ved 20°C. Vandprøver fra akvarierne blev

indsamlet efter 0, 6, 13, 20 og 34 dage. Den første dag af udvaskningsforsøget (dag 0) blev udtaget 0,5 liter fra hvert akvarium efter 3 timer, mens der til de øvrige tidspunkter blev udtaget 9 liter fra hvert akvarium. Ved hver udtagning af 9-liters vandprøver blev ét panel fjernet fra akvarierne, således at forholdet mellem det malede areal og væskevolumnet forblev uændret gennem udvaskningsforsøget.

Økotoxikologiske test

Toksiciteten af vandprøverne blev bestemt ved væksthæmningstest med den marine grønlage *Skeletonema costatum*, der blev udført i overensstemmelse med procedurerne i OECD Guideline for Testing of Chemicals No. 201 "Alga Growth Inhibition Test" (OECD 1984). Algetesten blev udført med vandprøver, der var udtaget efter 0, 6, 13, 20 og 34 dages udvaskning. Resultaterne fra denne test blev anvendt til at vælge vandprøver til undersøgelse af kroniske effekter over for krebsdyr og bestemmelse af potentielt bioakkumulerbare stoffer.

På baggrund af resultaterne fra algetesten blev toksiciteten af vandprøver, der var udtaget efter 13 og 34 dage, bestemt ved test med det marine krebsdyr *Acartia tonsa*. Giftigheden over for *A. tonsa* blev undersøgt ved screeningstest for akut toksicitet (ISO 1998) og ved test for kronisk toksicitet, der blev udført som beskrevet af Danmarks Miljøundersøgelser (1986) og Johansen & Møhlenberg (1987). Forekomsten af hydrofobe, potentielt bioakkumulerbare stoffer i udvaskningsvandet blev bestemt i overensstemmelse med OECD Guideline for Testing of Chemicals No. 117 "Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method" (OECD 1989).

De anvendte materialer og metoder er udførligt beskrevet i rapporten "Ecotoxicological tests of leachates of antifouling paints" (Bjørnstad *et al.* 1999), der også indeholder en detaljeret beskrivelse af undersøgelsens resultater. De følgende afsnit sammenfatter de vigtigste resultater.

Væksthæmningstest med alger

Toksicitetstesten med *S. costatum* viste, at udvaskningsvandet fra High Protect 35651 ikke hæmmede algerne vækst. Derimod afgav både Hempel's Antifouling Nautic 76800 og den eksperimentelle 86330 maling stoffer til det omgivende vand, der medførte en hæmning af algerne vækst (tabel 5.1).

Tabel 5.1

Hæmning af væksten for Skeletonema costatum ved test af udvaskningsvand i en koncentration på 900 mL/L.

Inhibition of growth of Skeletonema costatum of leachates in a concentration of 900 mL/L.

Testmaling Test paint	Væksthæmning (%) Inhibition of growth (%)				
	dag 0 day 0	dag 6 day 6	dag 13 day 13	dag 20 day 20	dag 34 day 34
Kontrol Control	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
High Protect 35651	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Eksperimentel 86330	2	48	100	100	100

Hempel's Antifouling Nautic 76800	100	100	100	100	100
--------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----

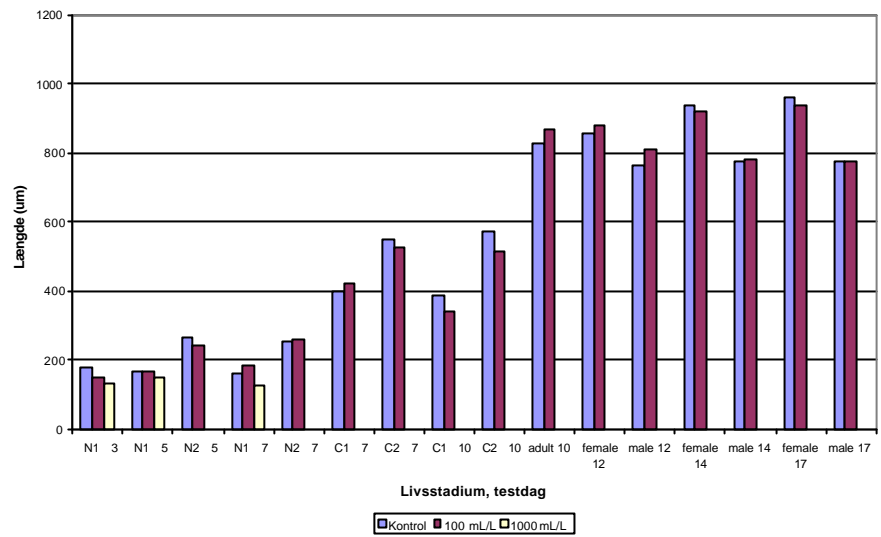
Da resultaterne med den eksperimentelle 86330 maling (tabel 5.1) var overraskende, har Hempel's laboratorium gennemført yderligere udvaskningstest med anvendelse af den metode, der er beskrevet ovenfor (personlig kommunikation med Susanne Holm Faarbæk, Hempel). I disse forsøg blev der indsamlet udvaskningsvand efter 20 dage, hvorefter toksiciteten af de kodede vandprøver blev bestemt af VKI. Vandprøver fra to uafhængige udvaskningsforsøg med den eksperimentelle 86330 medførte en hævning af *S. costatum* på henholdsvis 78% og 100%. Udvasningsvand fra en anden maling, 97003-057, hvis sammensætning er meget lig den eksperimentelle 86330, medførte ingen hævning af algevæksten. Imidlertid kunne forsøget med 97003-057 malingen ikke reproducere, da en ny laboratoriebatch af malingen, 97003-128, medførte en 90% hævning af *S. costatum* (personlig kommunikation med Susanne Holm Faarbæk, Hempel).

Mens de yderligere udvaskningsforsøg med den eksperimentelle 86330 maling generelt bekræfter resultaterne i tabel 5.1, tyder de divergerende resultater for 97003 malingen på at variationer af produktionsteknisk eller påføringsmæssig art har stor indflydelse på udludningen af stoffer fra den malede overflade. Det har ikke været muligt at nå til en afklaring af disse forhold i forbindelse med denne undersøgelse.

Toksicitetstest med Acartia tonsa

Vandprøver fra udvaskningsforsøget med High Protect 35651 medførte ingen akut toksicitet over for *A. tonsa* i screeningstest. Derimod viste den kroniske toksicitetstest, at uforyndede vandprøver fra udvaskningsforsøget med High Protect 35651 hævmede udviklingen af *Acartia* nauplier, mens der ikke blev observeret nogen hævning, når vandprøverne blev fortyndet 10 gange (100 mL/L) (figur 5.1). Da der heller ikke blev observeret effekter på ægproduktionen ved en koncentration på 100 mL/L, var NOEC (NOEC, No Observed Effect Concentration) lig med 100 mL/L for udvaskningsvandet fra High Protect 35651.

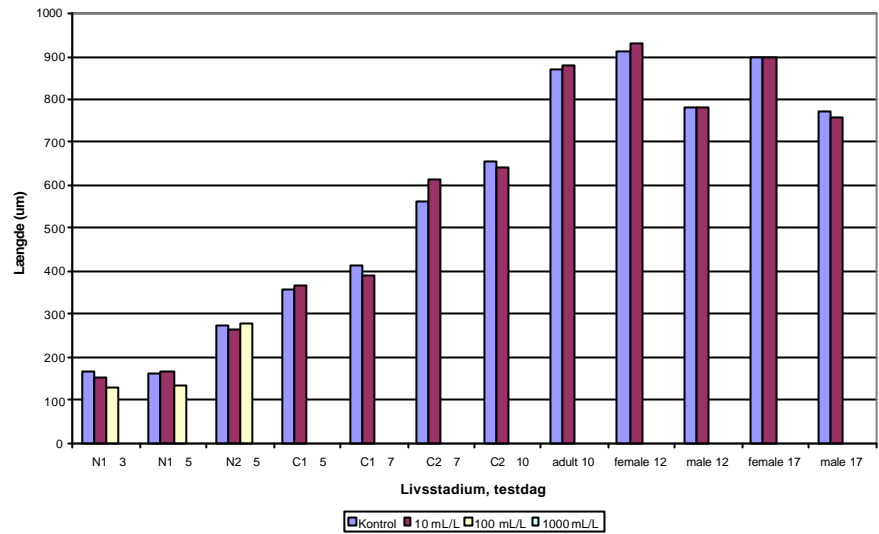
I modsætning til High Protect 35651 var udvaskningsvandet fra forsøget med den eksperimentelle 86330 maling akut toksisk over for *A. tonsa*, idet dødeligheden af voksne *Acartia* var 100% for uforyndede vandprøver udtaget efter henholdsvis 20 og 34 dage. Udvasningsvand, der blev fortyndet 10 gange (100 mL/L), medførte en dødelighed på henholdsvis 40% (20 dage) og 20% (34 dage). I den kroniske toksicitetstest var der ingen udvikling af nauplier til copepoditter og voksne ved påvirkning med udvaskningsvand fortyndet til 100 mL/L (vandprøve udtaget efter 13 dage) og 10 mL/L (vandprøve udtaget efter 34 dage) (figur 5.2-5.3). På baggrund af disse resultater konkluderes det, at NOEC var mindre end 10 mL/L for udvaskningsvandet fra den eksperimentelle 86330 maling.



Figur 5.1

Udvikling af nauplier, copepoditter og voksne i udvaskningsvand fra High Protect 35651, dag 13.

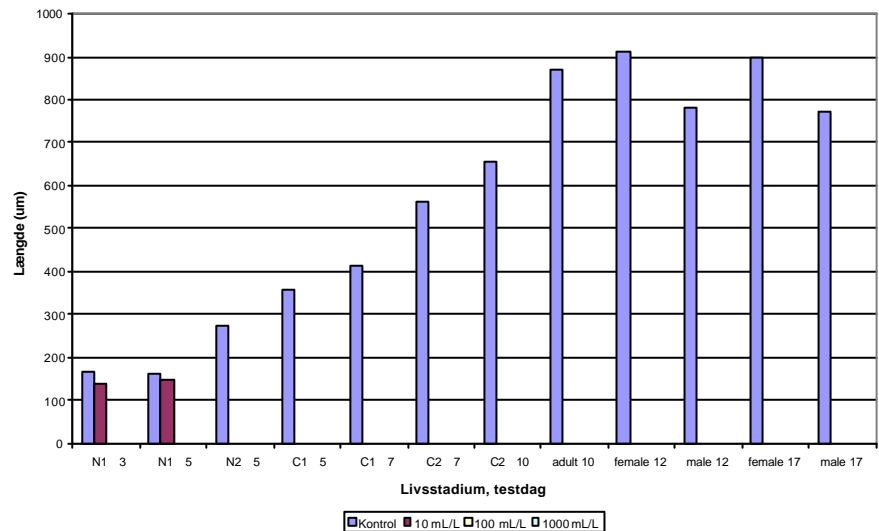
Development of nauplii, copepodites and adults in leachate from High Protect 35651, day 13.



Figur 5.2

Udvikling af nauplier, copepoditter og voksne i udvaskningsvand fra den eksperimentelle 86330 maling, dag 13.

Development of nauplii, copepodites and adults in leachate from the experimental 86330 paint, day 13.



Figur 5.3

Udvikling af nauplier, copepoditter og voksne i udvaskningsvand fra den eksperimentelle 86330 maling, dag 34.

Development of nauplii, copepodites and adults in leachate from the experimental 86330 paint, day 34.

Vandprøver fra udvaskningsforsøget med Hempel's Antifouling Nautic 76800 havde en høj akut toksicitet over for *A. tonsa*, idet vandprøven, der blev udtaget efter 20 dage og fortyndet 100 gange (10 mL/L), medførte en dødelighed på 100%. Der var ingen udvikling af nauplier til copepoditter og voksne ved

påvirkning med udvaskningsvand fortyndet til 0,1 mL/L (vandprøve udtaget efter 13 dage). På baggrund af disse resultater konkluderes det, at NOEC var mindre end 0,1 mL/L for vandprøver fra udvaskningsforsøget med Hempel's Antifouling Nautic 76800.

NOEC-værdier for akutte og kroniske effekter er angivet i tabel 5.2.

Tabel 5.2

NOEC-værdier bestemt i test med Acartia tonsa (NOEC, No observed effect concentration).

NOEC values determined in tests with Acartia tonsa (NOEC, No observed effect concentration).

	Dag for prøvetagning af udvaskningsvand <i>Day for sampling of leachate</i>	NOEC akut <i>acute</i> (mL/L)	NOEC udvikling <i>development</i> (mL/L)	NOEC ægklækning <i>egg hatching</i> (mL/L)
Kontrol <i>Control</i>	34	1.000	1.000	1.000
High Protect 35651	34	1.000	100	100
Eksperimentel 86330	34	<100	<10	10 ^A
Hempel's Antifouling Nautic 76800	34	<1	<0,1 ^A	-

^A, test udført med udvaskningsvand udtaget efter 13 dage; -, ikke bestemt.

^A, test performed with leachate taken after 13 days, -, not determined.

n-Oktanolvandfordelingskoefficient

n-Oktanolvandfordelingskoefficienten (log K_{ow}) anvendes normalt som et udtryk for kemiske stoffers iboende evne til at bioakkumuleres i vandlevende organismer. Stoffer, hvor log $K_{ow} > 3$, anses for at være potentielt bioakkumulerbare. Den gennemførte undersøgelse var en kvalitativ test, hvor log K_{ow} blev bestemt for stoffer i udvaskningsvand, men hvor koncentrationen af stofferne ikke blev bestemt.

Seks forbindelser med log $K_{ow} > 3$ blev påvist i en vandprøve fra udvaskningsforsøget med High Protect 35651 ved neutral pH. Imidlertid var der nogen analytisk usikkerhed, da disse forbindelser gav små arealer i HPLC-kromatogrammer, og fire forbindelser blev kun påvist i én af to analyser. Ved pH 2 blev fundet 12 forbindelser med log $K_{ow} > 3$. Selvom resultaterne bør fortolkes med forsigtighed, påviser undersøgelsen tilstedeværelsen af potentielt bioakkumulerbare stoffer i udvaskningsvandet fra High Protect 3565. Af disse stoffer vurderes hovedparten at have en log K_{ow} mellem 3 og 4.

Fire forbindelser med log $K_{ow} > 3$ blev påvist i en vandprøve fra udvaskningsforsøget med den eksperimentelle 86330 maling ved neutral pH. Ved pH 2 blev påvist 12-15 forbindelser med log $K_{ow} > 3$. Resultaterne viser, at der udvaskes potentielt bioakkumulerbare stoffer til det omgivende vand i udvaskningsforsøg med den eksperimentelle 86330. Ligesom det var tilfældet med High Protect 3565, vurderes hovedparten af disse stoffer at have en log K_{ow} mellem 3 og 4.

Undersøgelserne af $\log K_{ow}$ har således vist, at der kan udvaskes potentielt bioakkumulerbare forbindelser fra både High Protect 35651 og den eksperimentelle 86330. Det vurderes dog, at de udvaskede stoffer har et lavt bioakkumuleringspotentiale, da de fleste af stofferne havde en $\log K_{ow} < 3-4$, og da der ikke blev påvist forbindelser med $\log K_{ow} > 5$. Stoffer med $\log K_{ow}$ mellem 3 og 4 vil typisk have en biokoncentreringsfaktor på 100-575 (Veith & Kosian 1983).

5.3 Vurdering af biocidfrie malinger

De gennemførte udvaskningsforsøg blev udført med et forhold mellem det malede areal og det omgivende væskevolumen, der var mindst 13-14 gange større end den tilsvarende ratio i Jyllinge Lystbådehavn (jf. afsnit 5.1). For begge biocidfrie malinger, High Protect 35651 og den eksperimentelle 86330, havde vandprøver fra udvaskningsforsøg markant mindre effekt end vandprøver fra tilsvarende forsøg med den kommercielle maling Hempel's Antifouling Nautic 76800. Det fremgår af tabel 5.2, at udvaskningsvand fra High Protect 35651 og den eksperimentelle 86330 medførte NOEC-værdier for *A.tonsa*, der var henholdsvis mindst 1.000 og 100 gange højere end NOEC for udvaskningsvand fra Hempel's Antifouling Nautic 76800.

Vandprøver fra udvaskningsforsøget med High Protect 35651 medførte ingen hævning af *S. costatum*, og kroniske effekter på *A. tonsa* blev kun observeret ved ufortyndet udvaskningsvand (NOEC = 100 mL/L).

Vandprøver fra udvaskningsforsøget med den eksperimentelle 86330 maling var toksiske over for *S. costatum* samt i akutte og kroniske test med *A. tonsa* (NOEC, akut < 100 mL/L; NOEC, kronisk < 10 mL/L). Imidlertid er der forhold omkring udludningen af stoffer fra denne type maling, som ikke er fuldt belyst (jf. resultater med *S. costatum*). Disse forhold bør undersøges nærmere, inden der foretages en endelig vurdering af malingens miljøegenskaber.

6 Konklusion

Følgende konklusioner kan afledes af denne undersøgelse:

Biotilgængeligt kobber er meget giftigt over for vandlevende organismer. Kobbers potentielle giftvirkning i vandmiljøet reduceres ved binding til organiske stoffer og sedimenter, der medfører, at den aktuelle biotilgængelighed af kobber er lav. Forstyrrelser af sedimentet, og de deraf følgende ændrede iltforhold, vil imidlertid kunne remobilisere bundet kobber, og sådanne ændringer vil muligvis kunne medføre effekter over for følsomme organismer i nærheden af havneområder og klappingspladser.

DCOI omdannes hurtigt til nedbrydningsprodukter i havvand, hvor der er fundet halveringstider på mellem 11 og 14 timer. Omdannelsen af DCOI er væsentligt hurtigere i akvatiske sediment, idet der er påvist halveringstider på mindre end 1 time. DCOI er meget giftigt over for vandlevende organismer, idet de laveste effektkoncentrationer (EC/LC50) er lavere end 10 µg/L. Den akvatiske toksicitet af det stabile nedbrydningsprodukt N-(n-octyl) malonaminsyre er flere størrelsesordener mindre, idet de laveste effektkoncentrationer (LC50) vurderes at være mellem 90 og 160 mg/L.

På baggrund af "realistiske worst-case scenarier" er risikokvotienter (PEC/PNEC) for DCOI beregnet til 8,7 for lystbådehavnen og 0,1 for sejlruuten. Ud fra antagelserne i beregningerne vurderes det, at der inden for lystbådehavnen er en risiko for kronisk økotoksiske effekter, idet DCOI antages at blive tilført konstant ved udludning fra bundmaling. Risikokvotienten for DCOI uden for lystbådehavnen er mindre end 1, og her skønnes risikoen for økotoksiske effekter at være lav. De beregnede eksponeringskoncentrationer (PEC) bygger på realistisk konservative forudsætninger, som medfører, at værdierne for PEC i praksis kun sjældent vil overskrides. Når bådene tages op af vandet ved sejl sæsonens afslutning, vil DCOI sandsynligvis hurtigt blive elimineret, da DCOI enten omdannes i vandfasen eller bindes til sedimentet, hvor det omdannes med en meget kort halveringstid.

Zinkpyrithion omdannes meget hurtigt ved fotolyse og biologisk nedbrydning. Zinkpyrithion er meget giftigt over for vandlevende organismer, idet de laveste effektkoncentrationer (EC/LC50) er lavere end 10 µg/L. Giftigheden af de stabile nedbrydningsprodukter omadin sulfonsyre og pyridin sulfonsyre er flere størrelsesordener mindre, idet de laveste effektkoncentrationer (LC50) for disse forbindelser er henholdsvis 36 og 29 mg/L.

Ved anvendelse af de samme "realistiske worst-case scenarier" som for DCOI er risikokvotienter (PEC/PNEC) for zinkpyrithion beregnet til: 5,6-17 for lystbådehavnen og 0,05-0,22 for sejlruuten. De laveste risikokvotienter er baseret på PEC-værdier, hvor fotolytisk omdannelse af zinkpyrithion er antaget i beregningerne, mens de højeste risikokvotienter bygger på beregninger, hvor der helt ses bort fra fotolytisk omdannelse. Ud fra antagelserne i beregningerne vurderes det, at der inden for lystbådehavnen er en risiko for kronisk økotoksiske effekter, idet zinkpyrithion antages at blive tilført konstant ved udludning fra bundmaling. Risikokvotienten for zinkpyrithion uden for lystbådehavnen er under 1, og her skønnes risikoen for økotoksiske effekter at være

lav. Risikokvotienten uden for lystbådehavnen er sandsynligvis tættest på 0,05, hvor fotolyse er inddraget i beregningen, da der ikke forventes vedvarende skygge på en almindelig sejlroute. Som beskrevet for DCOI medfører de realistisk konservative forudsætninger, at de beregnede PEC-værdier i praksis kun sjældent vil overskrides. Zinkpyrithion vil sandsynligvis hurtigt blive elimineret, når lystbådene tages op af vandet ved sejsæsonens afslutning, som følge af stoffets korte halveringstid i vand og sediment.

Vandprøver fra udvaskningsforsøget med High Protect 35651 medførte ingen hæmning af væksten af *S. costatum*, og kroniske effekter på *A. tonsa* blev kun observeret i ufortyndet udvaskningsvand (nul-effekt-koncentration, NOEC = 100 mL/L). Vandprøver fra udvaskningsforsøget med den eksperimentelle 86330 maling udviste toksicitet over for *S. costatum* samt i akutte og kroniske test med *A. tonsa* (NOEC, akut <100 mL/L; NOEC, kronisk <10 mL/L). Imidlertid er der forhold, der tyder på at variationer af produktionsteknisk eller påføringsmæssig art kan påvirke udludningen af stoffer fra denne type maling. Disse forhold bør undersøges nærmere, inden der foretages en endelig vurdering af malingens miljøegenskaber. Udvasningsvandet fra begge de biocidfrie malinger havde markant mindre effekt end vandprøver fra tilsvarende forsøg med den organotin-baserede Hempel's Antifouling Nautic 76800. Udvasningsvand fra High Protect 35651 og den eksperimentelle 86330 medførte kroniske NOEC-værdier for *A. tonsa*, der var henholdsvis mindst 1.000 og 100 gange højere end de tilsvarende NOEC for udvasningsvand fra den organotin-baserede maling.

7 Referencer

Allen, H.E. (1993): The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. *The Science of the Total Environment*, Suppl. 1993.

Ankley, G.T., N.A. Thomas, D.M. Di Toro, D.J. Hansen, J.D. Mahony, W.J. Berry, R.C. Schwartz & R.A. Hoke (1994): Assessing potential bioavailability of metals in sediments: A proposed approach. *Environmental Management*, 18, 331-337.

Ankley, G.T. (1996): Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macrovertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15, 2138-2146.

Arch Chemicals (1999a): Results of mysid test. Modtaget fra P. Turley.

Arch Chemicals (1999b): Analytical protocol. Modtaget fra J.C. Ritter.

AQUIRE (1999): Aquatic toxicity information retrieval. US EPA, National Health and Environmental Effects Laboratory, Mid-Continent Ecology Division. On-line available via Internet. <http://www.epa.gov/ecotoxy>.

Arrhenius, Å. (1997): Effects of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazoline-3-one, the active ingredient of the new antifouling agent Sea-nine™211 Biocide, on marine microalgal communities. Master thesis. University of Göteborg, Göteborg, 20 pp.

Bach, H., D. Rasmussen, J.A. Farr & N. Nyholm (1986): "Beregninger af chemical fate for stoffer udledt til Stenungsund recipienten". VKI, Rapport til Statens Vandværk (Sverige).

Bard, J. (1997): Supplement 1 to the ecotoxicological evaluation of copper in antifouling paints, copper, cuprous oxide, cuprous thiocyanate. Rapport til Kemikalieinspektionen i Sverige, 40 pp.

Bjørnstad, E., T. Madsen, C. Helweg, H.B. Rasmussen, C. Seierø H. Enevoldsen & F. Pedersen (1999): Ecotoxicological tests of leachates of antifouling paints. VKI rapport nr. 11324/100 udarbejdet til Hempel's Marine Paints A/S.

Boeri, R.L. & T.J. Ward (1990): Acute flow-through toxicity of RH-287 to the mysid, *Mysidopsis bahia*. Rohm and Haas report No. 89RC-0305. EnviroSystems Division, Resource Analysts, Incorporated, Hampton, New Hampshire 03842.

Boeri, R.L., J.P. Magazu & T.J. Ward (1993): Acute toxicity of zinc omadine (zinc bis-1-oxide-2(1H)-pyridinethionate) to the mysid, *Mysidopsis bahia*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-3(b). T.R. Wilbury Study Number 23-OL, pp. 1-28. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., J.P. Magazu & T.J. Ward (1994a): Acute toxicity of zinc omadine (zinc bis-1-oxide-2(1h)-pyridinethionate) to the fathead minnow, *Pimephales promelas*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-1. T.R. Wilbury Study Number 19-OL, pp. 1-29. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., J.P. Magazu & T.J. Ward (1994b): Acute toxicity of zinc omadine to the rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-1. T.R. Wilbury Study Number 20-OL, pp. 1-28. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., J.P. Magazu & T.J. Ward (1994c): Acute toxicity of zinc omadine (zinc bis-1-oxide-2(1H)-pyridinethionate) to the sheepshead minnow, *Cyprinodon variegatus*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-3(b). T.R. Wilbury Study Number 22-OL, pp. 1-30. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., J.P. Magazu & T.J. Ward (1994d): Acute toxicity of zinc omadine (zinc bis-1-oxide-2(1H)-pyridinethionate) to the daphnid, *Daphnia magna*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-2. T.R. Wilbury Study Number 21-OL, pp. 1-28. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., J.P. Magazu & T.J. Ward (1994e): Acute flow-through mollusc shell deposition test with zinc omadine (zinc bis-1-oxide-2(1H)-pyridinethionate). Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-3(c). T.R. Wilbury Study Number 24-OL, pp. 1-27. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., P.L. Kowalski & T.J. Ward (1994f): Acute toxicity of omadine sulfonic acid (pyridine-N-oxide-2-sulfonic acid) to the sheepshead minnow, *Cyprinodon variegatus*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-3. T.R. Wilbury Study Number 36-OL, pp. 1-27. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., P.L. Kowalski & T.J. Ward (1994g): Growth and reproduction test with omadine sulfonic acid (pyridine-N-oxide-2-sulfonic acid) and the freshwater alga, *Selenastrum capricornutum*. Study report. Guidelines referenced FIFRA 122-2. T.R. Wilbury Study Number 39-OL, pp. 1-28. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., P.L. Kowalski & T.J. Ward (1994h): Acute toxicity of omadine sulfonic acid (pyridine-N-oxide-2-sulfonic acid) to the mysid, *Mysidopsis bahia*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-3 (b). T.R. Wilbury Study Number 37-OL, pp. 1-28. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., P.L. Kowalski & T.J. Ward (1994i): Acute flow-through mollusc shell deposition test (pyridine-N-oxide-2-sulfonic acid) with omadine sulfonic acid. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-3. T.R. Wilbury Study Number 38-OL, pp. 1-27. Arch Chemicals.

Boeri, R.L., J.P. Magazu & T.J. Ward (1999): Early life-stage toxicity of zinc pyrithione and pyridine-2-sulfonic acid (persistent terminal degradant) to the fathead minnow, *Pimephales promelas*. Study report. OECD 210 guideline. T.R. Wilbury. Study number 1678-OL, pp. 69. Arch Chemicals.

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

- Brand, L.E., W.G. Sunda & R.R.L. Guillard (1986): Reduction of marine phytoplankton reproduction by copper and cadmium. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 96, 225-250.
- Bruland, K.W., J.R. Donat & D.A. Hutchins (1991): Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnol. Oceanogr.*, 36, 1555-1577.
- Burgess, D. (1990): Acute flow-through toxicity of RH-287 technical to *Daphnia magna*. Rohm and Haas report No. 89RC-0017. ABC Laboratory, Inc., Columbia, Missouri 65205.
- Burns, L.A., D.M. Cline & R.R. Lassiter (1981): Exposure analysis modeling system (EXAMS): User manual and system documentation. EPA – Environmental Research Laboratory, Athens.
- Calkins, J., (1975): Measurements of the penetration of solar UV-B into various natural waters”. In: climatic impact assessment program, 1975. Monograph 5, U.S. Department of Transportation, Washington D.C.
- Callow, M.E. & J.A. Finlay (1995): A simple method to evaluate the potential for degradation of antifouling biocides. *Biofouling*, 9, 153-165.
- Callow, M.E. & G.L. Willingham (1996): Degradation of antifouling biocides. *Biofouling*, 10, 239-249.
- Calmano, W., W. Ahlf & U. Förstner (1990): Exchange of heavy metals between sediment components and water. NATO ASI Series, Vol. G.23. Metal speciation in the environment. Broekaert, J.A.C., Gücer, S., Adams; F. (eds). Springer-Verlag, Berlin.
- Campbell, P.G.C (1995): Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of free-ion activity model. A. Tessier and D.R. Turner (eds). Metal speciation and bioavailability in aquatic systems.. John Wiley and Sons Ltd.
- Ciceri, G., S. Maran, W. Martinotti & G. Queirazza (1992): Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area: Benthic flux determination from pore water profiles and in situ measurements using benthic chambers. *Hydrobiol.*, 235/236, 501-517.
- Claisse, D. & C.I. Alzieu (1993): Copper contamination as a result of anti-fouling paint regulations? *Mar. Poll. Bulletin*, 26, 395-397.
- Danmarks Meteorologiske Institut (1999): Vejrinformationsdata fra Danmarks Meteorologiske Institut.
- Danmarks Miljøundersøgelser (1986): A novel life-cycle test with copepods. M. Chen & F. Møhlenberg.
- Dansk Sejlunion & Hempel (1999): Indledende vurdering af mekanisk rensning som alternativ til biocidholdig bundmaling samt vurdering af biocidholdige antibegroningsmidler med forventet reduceret miljøbelastning. Endeligt rapportudkast til Miljøstyrelsen, juni 1999.

Danmarks Statistik (1996): Statistisk Årbog.

Debourg, C., A. Johnson, C. Lye, L. Törnqvist & C. Unger (1993): Antifouling 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 RH-5287 in bluegill sunfish. Rohm and Haas Company Technical Report No. 34-90-71, Rohm and Haas Company, Spring House, PA.

DHI (1994): Roskilde vig og bredning: Spildevandsundersøgelse. August 1994.

EC (1996): Technical Guidance Document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances. Part II Environmental risk assessment. Brussels.

European Chemicals Bureau (1997): EUSES – The European Union system for the evaluation of substances. Joint Reserach Centre European Commission Environment Institute, European Chemicals Bureau, Ispra.

Fenn, R. (1999): Photolysis of zinc pyrithione in natural sunlighth. Study conducted by Arch Chemicals Inc., 1999.

Forbes, T.L., V.E. Forbes, A. Giessing, R. Hansen & L.K. Kure (1998): Relative role of porewater versus ingested sediment in bioavailability of organic contaminants in marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17, 2453-2462.

Forbis, A.D. (1990): Acute toxicity of RH-287 to *Selenastrum capricornutum* Printz. Final report #37740. U.S. EPA-FIFRA, 40 CFR, Part 158.150, Guideline 122-2. ABC Laboratories, Columbia, Missouri 65205. Rohm and Haas.

Forbis, A.D., L. Georgie & B. Bunch (1985): Uptake, depuration and bioconcentration of ¹⁴C-RH-5287 by bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*). Rohm and Haas Company Technical Report No. 310-86-33, ABC Labs, Inc., Columbia, MO.

Förstner, U. (1985): Chemical forms and reactivities of metals in sediments. Leschber, R., R.D. Davis & P. L'Hermite (eds). Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils. Elsevier Applied Science, London, pp. 1-30.

Förstner, U., W. Ahlf, W. Calmano, M. Karsten & J. Schoer (1990): Assessment of metal mobility in sludges and solid wastes. NATO ASI Series, Vol. G.23. Metal speciation in the environment. Broekaert, J.A.C., S. Gücer & F. Adams (eds). Springer-Verlag, Berlin.

Fredenslund, F., M. Severinsen & M. Bugge Andersen (1995): Evaluation of the SimpleBox model for Danish conditions. Miljøprojekt nr. 307, Miljøstyrelsen, København.

Fyns Amt (1999): Upublicerede data (Søren Larsen).

Garvey J.E., Owen H.A. and Winner R.W. (1991): Toxicity of copper to the green algae, *Chlamydomonas reinhardtii* (*Chlorophyceae*), as affected by humic substances of terrestrial and freshwater origin. *Aquatic Toxicology*, 19, 89-96.

Gustavson, K., S. Petersen, B. Pedersen, F. Stuer-Lauridsen & S.Å. Wängberg (1999): Pollution-induced community tolerance (PICT) in coastal phytoplankton communities exposure to copper. *Hydrobiologia* (in press).

Hall, L.W. & R.D. Anderson (1998): A deterministic ecological risk assessment for copper in European saltwater environments. Rohm and Haas Company. Biocides Technical Report No. 98-23.

Heitmuller, T. (1977): Acute toxicity of C-9211 to brown shrimp (*Penaeus aztecus*). Toxicity test report. EG&G, Bionomics, Marine Research Laboratory, Route 6, Box 1002, Pensacola, Florida 32507.

Harremoës P. & A. Malmgren-Hansen (1989): Lærebog i vandforurening. Polyteknisk Forlag.

Hempel (1999a): Telefax dateret 21. april 1999 fra Martin Wiese Christoffersen (Hempel).

Hempel (1999b): Telefax dateret 16. september 1999 fra Eva Bie Kjær (Hempel).

Hempel (1999c): Telefax dateret 30. september 1999 fra Eva Bie Kjær (Hempel).

Howard, P.H. (1991): Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Vol. III, Pesticides, Lewis Publ. 684 pp.

Hunt, C.D. & D.L. Smith (1983): Remobilization of metals from polluted marine sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40, 132-142.

ISO (1998): Water quality - determination of acute lethal toxicity to marine copepods (*Copepoda*, *Crustacea*). ISO/FDIS 14669.

ISO (1999): Draft standard for calculation method (ISO 15184-4). Udsendt til medlemmer af ISO/TC35/SC9/WG27, general test methods for paints and varnishes - determination of leaching rates from antifouling paints. Date 24 June 1999.

Jacobson, A. (1993). RH-5287: Octanol:water partition coefficient. Rohm and Hass Company, Research Laboratories, Pennsylvania.

Jacobson, A. & V. Kramer (1999): Additional information on water-sediment partitioning and half-life of DCOI in a harbor. Note prepared for VKI. Rohm and Haas Company, Research Laboratories, Pennsylvania.

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.

Johansen, K. & F. Møhlenberg (1987): Impairment of egg production in *Acartia tonsa* exposed to tributyltin oxide. *Ophelia* 27, 1327-1341.

Karman, C.C.; E.A. Vik, H.P.M. Schobben, G.D. Øfjord & H.P. van Dokkum (1996): Charm III Main Report. TNO-MEP R96/355. Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation (TNO-MEP), Department of Ecological Risk Studies, Den Helder (Netherlands).

Kawashima, Y. (1997a): Acute toxicity test of RH-287 with Japanese flounder. Test report. Kurume Research Laboratories, Chemical Biotesting Center, Chemicals Inspection & Testing Institute, Japan.

Kawashima, Y. (1997b): Acute toxicity test of RH-287 with Red Sea bream. Test report. Kurume Research Laboratories, Chemical Biotesting Center, Chemicals Inspection & Testing Institute, Japan.

Kesterson, A. & R. Atkins (1992a): Supplemental study on the aerobic aquatic metabolism of ^{13/14}C RH-5287. PTRL East, Inc., Kentucky. Submitting laboratory: Rohm and Haas Company, Pennsylvania.

Kesterson, A. & R. Atkins (1992b): Supplemental study on the anaerobic aquatic metabolism of ^{13/14}C RH-5287. PTRL East, Inc., Kentucky. Submitting laboratory: Rohm and Haas Company, Pennsylvania.

Kronprins Frederiks Bro (1996): Statistikker over brooplukninger og passager af fartøjer i 1995).

Kronprins Frederiks Bro (1998): Statistikker over brooplukninger og passager af fartøjer i 1997).

Kronprins Frederiks Bro (1999): Statistikker over brooplukninger og passager af fartøjer i 1998).

Lawrence, L.J., B. Lawrence, S. Jackson & A. Kesterson (1991a): Aerobic aquatic metabolism of ^{13/14}C RH-5287. PTRL East, Inc., Kentucky. Submitting laboratory: Rohm and Haas Company, Pennsylvania.

Lawrence, L.J., B. Lawrence & A. Kesterson (1991b): Anaerobic aquatic metabolism of ^{13/14}C RH-5287. PTRL East, Inc., Kentucky. Submitting laboratory: Rohm and Haas Company, Pennsylvania.

Leak, T. (1986): Characterization of RH-5287 in fish tissues and water from a bioconcentration study. Technical report No. 310-86-32. Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105.

- Lewis, A.G. (1995): Copper in water and aquatic environments. Int. Copper Association, Ltd. New York.
- Luoma, S.N. (1989): Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? *Hydrobiol.* 176/177, 379-396
- Madsen, T. and P. Kristensen (1997): Effects of bacterial inoculation and nonionic surfactants on degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 631-637.
- Madsen, T., K. Gustavson, L. Samsø-Petersen, F. Simonsen, J. Jacobsen, S. Foverskov & M.M. Larsen (1998): Kortlægning og vurdering af antibegrovningsmidler til lystbåde i Danmark. Miljøprojekt nr. 384. Miljøstyrelsen, København, 108 pp.
- Madsen, T. (1999). Biodegradation of a pyrethroid insecticide in freshwater pond sediment. In prep.
- Mazza, L.S. (1993): Supplemental study on the aerobic aquatic metabolism of RH-5287. Rohm and Haas Company, Research Laboratories, Pennsylvania.
- Miljø og Energiministeriet (1996): Bekendtgørelse nr. 921 af 8. oktober 1996 om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet.
- OECD (1984): Alga, growth inhibition test. Guideline for testing of chemicals, No. 201.
- OECD (1989): Partition coefficient (n-octanol/water), high performance liquid chromatography (HPLC) method. Guideline for testing of chemicals, No. 117.
- Olin (1997): Evaluation of the safety and efficacy of Zinc omadine industrial fungicide. Technical summary submitted by Olin. Arch Chemicals.
- Paulson, A.J., H.C. Curl & J.F. Gendron (1994): Partitioning of Cu in estuarine waters, II. Control of partitioning by the biota. *Marine Chemistry*, 45, 81-93.
- Petersen, W., E. Willer & C. Willamowski (1997): Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water, Air and Soil Pollution*, 99: 515-522.
- Peterson, G.S., G.T. Ankley & E.N. Leonard (1996): Effect of bioturbation on metal-sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15, 2147-2155
- Putt, A.E. (1994): RH-287 Technical - acute toxicity to amphipods (*Ampelisca abdita*) during a 10-day sediment exposure under static conditions. Rohm & Haas Report No. # 94RC-0092. Springborn Laboratories, Inc., Wareham, Massachusetts 02571-1075.
- Reichelt, A.J. & G.B. Jones (1994): Trace metals as tracers of dredging activity in Cleveland Bay - field and laboratory studies.

- Reynolds, J.L. (1995a): Aqueous photolysis of [pyridine-2,6-¹⁴C]zinc omadine in pH 9 buffer and artificial sea water. XenoBiotic Laboratories, Inc., Plainsboro, NJ. Arch Chemicals.
- Reynolds, J.L. (1995b): Hydrolysis of [pyridine-2,6-¹⁴C]zinc omadine. XenoBiotic Laboratories, Inc., Plainsboro, NJ. Arch Chemicals.
- Ritter, J.C. (1996): Aerobic aquatic metabolism of [pyridine-2,6-¹⁴C]zinc omadine. Central Analytical Laboratory, Cheshire, CT. Arch Chemicals.
- Ritter, J.C. (1999a): Summary of the aerobic and anaerobic aquatic metabolism of [pyridine-2,6-¹⁴C]copper omadine and [pyridine-2,6-¹⁴C]zinc omadine in marine water and sediment. Olin Research Centre, Cheshire, CT. Arch Chemicals.
- Ritter, J.C. (1999b): Aerobic aquatic metabolism of [pyridine-2,6-¹⁴C]copper omadine® in marine water and sediment. Olin Research Research Centre, Cheshire, CT. Arch Chemicals.
- Ritter, J.C. (1999c): Anaerobic aquatic metabolism of [pyridine-2,6-¹⁴C]copper omadine® in marine water and sediment. Olin Research Research Centre, Cheshire, CT. Arch Chemicals.
- Ritter, J.C. (1999d): Supplemental aerobic aquatic metabolism of [pyridine-2,6-¹⁴C]zinc omadine® in marine water and sediment. Olin Research Research Centre, Cheshire, CT. Arch Chemicals.
- Ritter, J.C. (1999e): Supplemental anaerobic aquatic metabolism of [pyridine-2,6-¹⁴C]zinc omadine® in marine water and sediment. Olin Research Research Centre, Cheshire, CT. Arch Chemicals.
- Roberts Jr., M.H., P.F. de Lisle, M.A. Vogelbein & R.C. Hale (1990): Acute toxicity of RH-287 to the American oyster, *Crassostrea virginica* in static natural and synthetic estuarine waters. Rohm and Haas Report No. 89RC-0037.
- Roskilde Amt og Frederiksborg Amt (1997): Overvågning af Roskilde Fjord, 1996.
- Salomons, W., N.M. de Rooij, H. Kerdijk & J. Bril (1987): Sediments as a source for contaminants? *Hydrobiol.*, 149, 13-30.
- Schwarzenbach, R.P., P.M. Gschwend & D.M. Imboden (1993): Environmental organic chemistry. John Wiley & Sons, Inc.
- 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.
- Slotton, D.G. & J.E. Reuter (1995): Heavy metals in intact and resuspended sediments of a California reservoir, with emphasis on potential bioavailability of copper and zinc. *Mar. Freshwater Res.*, 46, 257-265.

Smalley, J.D. & J.L. Reynolds (1996): Anaerobic aquatic metabolism of [pyridine-2,6-¹⁴C]zinc omadine in fresh water and seawater. XenoBiotic Laboratories, Inc., Plainsboro, NJ. Arch Chemicals.

Steen, R.J.C.A., J. Jacobsen, F. Ariese & A.G.M. van Hattum (1999): Monitoring Sea-Nine® 211 antifouling agent in a Danish harbor. IvM, Vrije Universiteit, Report number E99/10.

Sword, M.C. & M. Muckerman (1994a): Static acute toxicity of N-(n-octyl) malonamic acid to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Rohm & Haas Report No. #93RC-0166. ABC Laboratories, Columbia, Missouri 65202.

Sword, M.C. & M. Muckerman (1994b): Static acute toxicity of N-(n-octyl) malonamic acid to *Daphnia magna*. Rohm & Haas Report No. #93RC-0165. ABC Laboratories, Columbia, Missouri 65202.

Syracuse Research Corporation (1996): LOGKOW software program. Syracuse Research Corporation, New York.

Sørensen, J., B.B. Jørgensen & N.P. Revsbech (1979). A comparison of oxygen, nitrate, and sulfate respiration in coastal marine sediments. *Microbial Ecology*, 5, 105-115.

Turley, P.A. & N.P. Skoulis (1997): A review of the aquatic fate and toxic effects of zinc omadine. Arch Chemicals.

U.S: EPA (1999): GCSOLAR. Program from U.S. EPA.

Zafrioiu, O.C. (1977): Marine organic photochemistry previewed. *Marine Chemistry* 5, 497-522.

Zehnder, A.J.B., B. Huser & T.D. Brock (1979). Measuring radioactive methane with the liquid scintillation counter. *Appl. Environ. Microbiol.*, 37, 897-899.

Zepp, R.G. & D.M. Cline (1977): Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Env. Sci.Techn.*, 11, 359-366.

Veith, G.D. & P. Kosian (1983): Estimating bioconcentration potential from octanol/water partition coefficients. D. Mackay, S. Paterson, S.J. Eisenreich & M.S. Simons (eds.), Physical behavior of PCBs in the Great Lakes. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, USA.

Wang, W. & N.S. Fisher (1996): Assimilation of trace elements and carbon by the mussel *Mytilus edulis*: Effects of food composition. *Limnol. Oceanogr.*, 41, 197-207.

Wängberg S.-Å., S. Alexanderson & M. Hellgren (1995): Båttontfärgernas bidrag til kobberförekomsten i den akvatiska miljö. Upföljning av KemI's beslut om båttontfärger, med hjälp av PICT-undersökning på microalgel-samhällen. KemI-rapport.

Ward, T.J. & R.L. Boeri (1990): Chronic toxicity of RH-287 to the daphnid, *Daphnia magna*. Study report. EnviroSystems Study No. 9031-RH. Rohm and Haas Report No. 9ORC-0050. EnviroSystems Division, Resource Analysts, Incorporated, Hampton, New Hampshire 03842.

Ward, T.J., J.P. Magazu & R.L. Boeri (1994a): Growth and reproduction test with zinc omadine (zinc bis-1-oxide-2(1H)-pyridinethionate) and the freshwater alga, *Selenastrum capricornutum*. Study report. Guidelines referenced FIFRA 122-2. T.R. Wilbury Study Number 25-OL. Page 1-29. Arch Chemicals.

Ward, T.J., P.L. Kowalski & R.L. Boeri (1994b): Acute toxicity of omadine sulfonic acid (pyridine-N-oxide-2-sulfonic acid) to the fathead minnow, *Pimephales promelas*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-1. T.R. Wilbury Study Number 33-OL, pp. 1-28. Arch Chemicals.

Ward, T.J., P.L. Kowalski & R.L. Boeri (1994c): Acute toxicity of omadine sulfonic acid (pyridine-N-oxide-2-sulfonic acid) to the rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-1. T.R. Wilbury Study Number 34-OL, pp. 1-28. Arch Chemicals.

Ward, T.J., P.L. Kowalski & R.L. Boeri (1994d): Acute toxicity of omadine sulfonic acid (pyridine-N-oxide-2-sulfonic acid) to the daphnid, *Daphnia magna*. Study report. U.S. EPA-FIFRA, Guideline 72-2. T.R. Wilbury Study Number 35-OL, pp. 1-26. Arch Chemicals.

Wells, M.L., P.B. Kozelka & K.W. Bruland (1998): The complexation of "dissolved" Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI. *Mar. Chem.*, 62, 203-217.

Westerlund, S.F.G., L.G. Anderson, P.O.J. Hall, Å. Iverfeldt, M.M. Rutgers van der Loeff & B. Sundby (1986): Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1289-1296.

Bilag 1 Model til beregning af eksponeringskoncentrationer (PEC)

1. Indledning

I dette bilag beskrives den eksponeringsmodel, der blev anvendt til beregning af eksponeringskoncentrationer PEC (Predicted Environmental Concentration) af DCOI og zinkpyrithion (ZPT) samt deres vigtigste nedbrydningsprodukter.

Den opstillede model benytter modelleringsprincipper, der generelt anvendes ved bestemmelse af PEC. Talrige modeller til eksponeringsberegninger er beskrevet i litteraturen. Her kan bl.a. nævnes:

- SimpleBox, som er en "multi-compartment" model baseret på fugacitetsprincippet (Fredenslund *et al.* 1995). Modellen anvendes i Technical Guidance Document (TGD) til generisk risikovurdering af enkeltstoffer (EC 1996). Den er således også inkorporeret i EDB-modellen EUSES, som er en "elektronisk" udgave af TGD (European Chemicals Bureau 1997).
- EUSES har endvidere inkluderet et modul til estimering af PEC for antibegroningsmidler.
- CHARM-modellen, som anvendes ved risikovurderinger af offshore-kemikalier (Karman *et al.* 1996).
- EXAMS, som er et interaktivt computerprogram til simulering af skåbnen af miljøfremmede stoffer i akvatiske økosystemer (Burns *et al.* 1981).

2. Opstilling af beregningsmodel

Generelt består eksponeringsvurderinger af følgende elementer:

- Opstilling af scenarier, der beskriver de miljøparametre, som har betydning for emissionen og skåbnen af stofferne
- Bestemmelse af emissionen af kemikalier
- Beregning af PEC i relevante delmiljøer
- Følsomhedsanalyse, hvor PEC's relative afhængighed af de parametre, som indgår i standardscenerierne, samt PEC's relative afhængighed af stofparametrene, beregnes

Disse elementer blev også anvendt i nærværende eksponeringsberegninger.

2.1 Scenarier

Der er opstillet 2 standardscenarier til beregning af eksponeringskoncentrationer (PEC):

1. Lystbådehavn. Som standard lystbådehavn er Jyllinge Lystbådehavn valgt. Denne lystbådehavn er valgt som en realistisk "worst-case", idet havnen har et højt antal både i forhold til havnens vandvolumen og et lavt vandskifte. Det samlede havneareal medtages i scenariet, og det antages, at der er total opblanding i hele havneområdet.
2. Stærkt befærdet sejlroute. Som standard befærdet sejlroute er passagen ved Kronprins Frederiks Bro (ved Frederikssund) valgt; dels fordi den er relativt stærkt befærdet med lystbåde, og dels fordi der er optællinger af hvor mange både, der passerer under Kronprins Frederiks Bro. Scenariet omfatter en vandsøjle med en længde i sejlretningen på 1 m og en bredde svarende til bådenes bredde. Der antages fuldstændig opblanding i vandsøjleens dybderetning.

Begge standardscenarier er således placeret i Roskilde Fjord.

Hvert scenarie blev karakteriseret m.h.t.:

- **Vandskifte**

Netto vandudvekslingen mellem Roskilde Fjord og udløbet ved Isefjord blev antaget at svare til netto ferskvandstilførslen til fjorden, som er angivet til at være ca. $1,25 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pr. m af fjordens længde (Harremoës & Malmgren-Hansen 1989). Da Roskilde Fjord er ca. 38 km lang (Harremoës & Malmgren-Hansen 1989), tilføres i alt ca. 410.400 m³ vand/dag. Med et overfladeareal på ca. 125 km² svarer dette til en netto vandudveksling på 0,003 m³/m²/dag. Netto vandudvekslingen er således meget lav. DHI (1994) angiver således også at vandstanden i Roskilde Fjord primært er bestemt af vindforhold og tidevandsvariationer. Vandstandsvariationerne er bestemmende for strømforholdene og dermed for fjordens vandskifte. De største vandstandsvariationer induceres af vinden, men tidevandet er bestemmende for de regelmæssige minimale variationer og dermed for hvilket mindste vandskifte, der forekommer på kort sigt. Ved Hundested i nord er tidevandets normale størrelse ca. 20 cm, hvilket er tilsvarende den daglige variation ved roligt vejr, som er observeret af brovagten ved Kronprins Frederiks Bro ved Frederikssund. I bunden af fjorden ved Roskilde er tidevandsvariationen nede på 6 – 7 cm (DHI 1994). På grund af vinden er almindeligt forekommende variationer over længere perioder dog langt større.

- For Jyllinge Lystbådehavn er det primært nordvestlige vinde, der kan give op til 1 m højvande og sydøstlige og sydlige vinde, der kan give 0,5-1,0 m lavvande. Vandstandsdata (for årene 1996, 1997, 1998) for en station ved Værebro Å, som løber ud i Roskilde Fjord nogle kilometer nord for Jyllinge Lystbådehavn, giver en gennemsnitlig samlet daglig ændring i vandstanden på ca. 0,6 m/dag (0,6 m³/m²/dag). Vandstandsdata er erhvervet fra Ivar Thorstein Hansen, Roskilde Amt. Dette tal er benyttet som udtryk for vandudvekslingen i Jyllinge Lystbådehavn.
- For passagen ved Frederikssund er forskellen mellem daglig minimum og maksimum vanddybde (i perioder uden kraftig blæst, hvor forskellene kan være mere betydelige) angivet af brovagten på broen

til at være ca. 0,2 m. Derudover vil vindforhold bidrage til vandskiftet. Det er ikke lykkedes at få eksakte data for variationen af vanddybden under Kronprins Frederiks bro, men vandskiftet vil sandsynligvis som minimum være på niveau med vandskiftet i Jyllinge Lystbådehavn og ved Værebros. Derfor er der ligeledes antaget en vandudveksling på ca. 0,6 m³/m²/dag for passagen ved Frederikssund.

For begge scenarier er det antaget, at stofkoncentrationen i det vand, der transporteres ind i det betragtede vandområde, er ubetydelig.

- Vanddybde.
- Indhold og karakterisering af suspenderet materiale. Det suspenderede materiale blev karakteriseret m.h.t. indhold af organisk materiale. Det suspenderede materiale blev endvidere antaget at have et tilstrækkeligt højt indhold af mineraler, så det kunne antages at være negativt ladet.
- Salinitet.
- Temperatur. Temperaturen er her sat til 12,5°C, svarende til den gennemsnitlige lufttemperatur i perioden april - september (bådsæsonen er typisk fra slutningen af april frem til begyndelsen af oktober).
- pH.
- Antal m² bundareal af skibe, som er i vandområdet, pr. tidsenhed.
- Procentdelen af skibene, der har bundmaling med det undersøgte antibegrøningsmiddel (P).
- Sedimentets vandhold. Bortset fra et lavere indhold af organisk kulstof i sedimentet blev sammensætningen af det øverste sedimentlag antaget at være identisk med sammensætningen af det suspenderede materiale. Sedimentet blev antaget at være anaerobt.
- Antal både i det betragtede vandområde.
 - Dansk Sejlunion (personlig korrespondance med Steen Wintlev, Dansk Sejlunion) har videregivet oplysninger om, hvor mange både (sejlbåde og motorbåde), der kan være i Jyllinge Lystbådehavn. Dansk Sejlunion har endvidere skønnet bådenes gennemsnitlige våle overflade til ca. 18 m².
 - Statistikker over passagen af lystfartøjer for 1995, 1996 og 1998 (Kronprins Frederiks Bro 1996, 1998, 1999) er benyttet til fastsættelse af antallet af lystbåde og motorbåde, der passerer broen. Det gennemsnitlige daglige antal passager i højsæsonen (maj – august) er bestemt ud fra disse statistikker til ca. 70 lystfartøjer pr. dag. Fordelingen af lystfartøjer mellem sejlbåde og motorbåde og dermed bådenes gennemsnitlige våle overflade er antaget at være den samme som for Jyllinge Lystbådehavn.
- Gennemsnitlig opholdstid for bådens tyngdepunkt i vandområdet:

- For lystbådehavnen blev det antaget, at alle bådene er i havnen. Dansk Sejlunion oplyser, at pladserne er fyldt op fra ca. medio maj til ultimo september. I sommerferieperioden (1. juli – 15. august) er ca. 1/3 af bådene væk, og der er stort set ingen gæster i havnen, da dens beliggenhed er uhensigtsmæssig for turister på vej gennem Roskilde Fjord (personlig korrespondance med Steen Wintlev, Dansk Sejlunion). En antagelse om, at alle bådpladserne hele tiden er fyldt op, vil således overestimere den samlede udludning af antibegrøningsmidler til havnen.
- Dansk Sejlunion (personlig korrespondance med Steen Wintlev-Jensen, Dansk Sejlunion) oplyser endvidere, at passagen ved Frederikssund sker med relativt lille hastighed på grund af det snævre farvand og de mange både. Sejlhastigheden ved passage skønnes at være ca. 3-4 knob, hvilket svarer til 5,5 – 7,4 km/time. Opholdstiden af en båds tyngdepunkt i den betragtede vandsøjle er således på ca. $5,6 \cdot 10^6 - 7,5 \cdot 10^6$ dage.

I tabel B1.1 er der givet en oversigt over de parametre, hvormed de to scenarier er karakteriseret. Disse parametre er anvendt i basisberegningerne.

Tabel B1.1
Opstilling af standardscenarie.
Standard scenario.

Parameter	Bemærkninger	Enhed	Standardscenarie	
			Havn	Befarødet sejlroute
Type			Jyllinge Lystbådehavn	Kronprins Frederiks Bro ved Frederikssund
Udvalgt sted				
pH			7	7
Iltforhold (vandsøjle)			aerob	aerob
Iltforhold (sediment)			anaerob	anaerob
Salinitet	Fra Harremoës & Malmgren-Hansen (1989)	‰	14,5	14,5
Temperatur	Fra Fredenslund <i>et al.</i> (1995)	°C	12,5	12,5
Suspenderet materiale	Fra Fredenslund <i>et al.</i> (1995)	mg/l	18	18
Organisk kulstof (OC) i suspenderet materiale	Fra Fredenslund <i>et al.</i> (1995)	vægtpct.	8	8
Organisk kulstof (OC) i sediment	Fra Fredenslund <i>et al.</i> (1995)	vægtpct.	5	5
Vandindhold i sediment	Fra Fredenslund <i>et al.</i> (1995)	vægtpct.	80	80
Densitet af sedimentet	Fra Fredenslund <i>et al.</i> (1995)	kg/m ³	1.200	1.200

Parameter	Bemærkninger	Enhed	Standardscenarie	
Vanddybde	Oplysninger fra Dansk Sejlunion samt fra Ulrik Petersen, brofoged ved Kronprins Frederiks Bro (v. Frederikssund).	m	2,3 Forskellen mellem middel højvande og middel lavvande er oplyst at være ca. 1m. Den daglige tidevandsvariation er her sat til 0,6 m. Min dybde ved kraftig blæst: 1,4 m Max dybde ved kraftig blæst: 2,9 m	4,2 Typisk variation i døgnet: 0,6 m Min. dybde ved stærk blæst: 3,5 m Max dybde ved blæst: 5,4 m
Betragtet areal	Oplysninger fra Dansk Sejlunion.	m ²	Lystbådehavnens areal, ca. 31.500	2 x 1 m x bådernes bredde
Netto sedimentation	Fra Bach <i>et al.</i> (1986)	m sediment/ år	0,01	0,01
Sedimentationshastighed	Fra Fredenslund <i>et al.</i> (1995)	m/d	1,0	1,0
Resuspensionshastighed	Beregnet ved at sætte netto sedimentationshastigheden lig med 0,01 m/år.	m sediment/ år	0,017	0,017
Vandskifte		m ³ /m ² /dag	0,6	0,6
% af skibene med undersøgt bundmaling	Hempel (ved M.W. Christoffersen) vurderer, at 30-70% af bådene i en havn er malet med en bundmaling indeholdende et organisk aktivt stof. For at sikre et realistisk "worst case" estimat er denne procentdel sat til 70%	%	70	70
Antal både pr. dag	Baseret på oplysninger fra Dansk Sejlunion og statistikker for passagen af lystfartøjer ved Kronprins Frederiks Bro (ved Frederikssund)		400	70
Opholdstid for bådernes tyngdepunkt i vandområdet		dage	er der altid	7,5·10 ⁻⁶

2.2 Emission af antibegroningsmidler

Hastigheden, hvormed antibegroningsmidlet frigives til vandmiljøet, udtrykkes som :

$$U = [\text{frigivet masse pr. areal pr. tidsenhed}].$$

Måling af realistiske frigivelseshastigheder af antibegroningsmidler er behæftet med store problemer, da frigivelseshastigheden er afhængig af en række faktorer, som

- tiden efter påføring af malingen. Frigivelseshastigheden er ofte fundet at aftage som funktion af tiden, pga. den faldende koncentration af stofferne i malingen

- tykkelse af malingslaget
- afgivelse af andre stoffer i malingen
- ydre omstændigheder som, hvorvidt båden ligger stille eller ej, strømforhold/vandskifte, temperatur m.v. Frigivelseshastigheden er typisk højere, når båden sejler, end når den ligger i havn.

Der foreligger et udkast til standard (ISO 1999), hvorefter frigivelseshastigheden af antibegroningsmidler kan beregnes. Frigivelseshastigheden bestemmes ud fra et estimat over malingens levetid, hvor det simpelt antages, at al begroningsmiddel frigives i løbet af levetiden. Der regnes med en højere frigivelsesrate i de første 14 dage, efter at malingen er påført båden. Efter 14 dage antages frigivelsesraten at være konstant. Standarden tager ikke højde for, at frigivelsen under sejlads sandsynligvis er højere, end når båden ligger i havn, og vil derfor sandsynligvis overestimere frigivelseshastigheden, når båden ligger i havn og under-estimere frigivelseshastigheden ved sejlads. Udkastet til standarden foreslår endvidere typiske filmtykkelser og levetider for forskellige malinger (ISO 1999). Tykkelsen af det afslidte filmlag på 6 måneder (svarende til en sejl sæson) kan ud fra standardforslagets foreslåede filmtykkelser og levetider, beregnes til 42 μm (opløselig matrix), 38 μm (uopløselig matrix), 45 μm (tinbaseret selvpolerende maling) og 50 μm (tinfri selvpolerende maling). Disse lagtykkelser er i god overensstemmelse med, at Hempel har estimeret det gennemsnitlige afslidte filmlag til 42 μm pr. sejl sæson for lystbåde i Danmark (Hempel 1999c). Hempel har baseret beregningerne på hvor meget bundmaling, der sælges til det danske marked pr. år samt antallet af lystbåde/motorbåde over 6 m (svarende til dem, der males) samt deres gennemsnitlige bundareal.

Til simulering af den forøgede frigivelseshastighed ved sejlads antages det, at 60 μm af filmlaget slides af ved 6 måneders konstant sejlads. Til simulering af den lavere frigivelseshastighed, når båden ligger i havn, antages det, at 30 μm af filmlaget slides af, hvis båden konstant ligger i havn i 6 måneder. Disse antagelser svarer til, at bådene er ude at sejle i ca. 2 måneder af en sejl sæson og ligger i havn i de resterende 4 måneder, samt at frigivelseshastigheden er dobbelt så stor ved sejlads sammenlignet med, når båden ligger stille.

Ud fra fortrolige oplysninger fra Hempel (Hempel 1999b) omkring indhold af antibegroningsmidler, tørstofindhold, massefylde kan den gennemsnitlige frigivelseshastighed for de to typer antibegroningsmidler beregnes. Resultatet af disse beregninger er angivet i tabel B1.2.

Tabel B1.2

*Beregnete gennemsnitlige frigivelseshastigheder.
Calculated average release rates.*

Antibegroningsmiddel	Frigivelseshastighed (U) ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{dag}$)	
	I havn	Ved sejlads
DCOI	13	25
ZPT	21	41

Den samlede frigivelse af aktivstoffet til vandmasserne pr. tidsenhed udtrykkes i modellen ved:

$$F[\text{mg/dag}] = N \cdot A \cdot \frac{P}{100} \cdot U \cdot t$$

hvor

N er antallet af skibe, der er i vandområdet pr. dag [både/dag]

A er det gennemsnitlige våde bundareal [$\text{m}^2/\text{båd}$]

τ er opholdstiden for bådenes tyngdepunkt i det betragtede vandområde [dage]

P er procentdelen af skibene, som er malet med det betragtede antibegrøningsmiddel [%]

2.3 PEC-Model

Modellen deles op i følgende dele:

1. Massebalance i vandsøjlen
2. Massebalance i sedimentet

Omsætning i vandsøjlen

Følgende forhold i vandsøjlen blev taget i betragtning:

- Nedbrydningshastigheden af udgangsstoffet og den følgende dannelse af nedbrydningsprodukter. Aerobe forhold i vandsøjlen blev antaget. Temperaturen indflydelse på nedbrydningshastigheden blev inkluderet ved antagelse om, at nedbrydningshastigheden halveres, når temperaturen falder med 10°C (og omvendt). I modelperioden er temperaturen ikke så lav, at nedbrydningen stopper.
- Abiotisk omsætning. Fotolytisk nedbrydning af ZPT er inkluderet. Hydrolyse er ikke vurderet at være en betydningsfuld reaktion for de to undersøgte stoffer (se hovedrapporten). Fotolytisk nedbrydning er ligesom andre reaktioner temperaturafhængig, men temperaturens indflydelse er højere end for andre reaktioner. Schwarzenbach *et al.* (1993) angiver således, at en ændring i temperaturen på 10°C kun ændrer reaktionshastigheden med en faktor på mellem 1,15 og 1,5. Temperaturen indflydelse på den fotolytiske nedbrydning er derfor negligeret i nærværende arbejde.
- En første ordens nedbrydningskinetik blev antaget for samtlige nedbrydningsreaktioner.
- Der blev ikke skelnet mellem opløst stof og stof bundet til opløst organisk materiale (DOC).
- Bindningen til det suspenderede materiale blev udtrykt ved en lineær adsorption.
- Lineær sedimentation af det suspenderede materiale blev antaget.
- Resuspension af sedimenteret materiale. Resuspensionshastigheden blev i beregningerne antaget til at være konstant.

Følgende forhold i sedimentet blev taget i betragtning:

- Sedimentation af suspenderet materiale fra det øvre vandlag.
- Resuspension af sediment til det øvre vandlag.
- En første ordens anaerob nedbrydning. Sedimentet blev antaget at være anaerobt, hvorfor kun anaerob nedbrydning blev inddraget.
- Kun det sediment, som dannes i simuleringsperioden, blev betragtet. Dette sedimentlag blev antaget at være fuldstændigt homogent blandet.

En massebalance for vandsøjlen og sedimentet for både udgangsstoffet og de vigtigste nedbrydningsprodukter blev opstillet.

Følgende tre PEC (Predicted Environmental Concentration) blev beregnet:

- PEC(vandsøjle)
- PEC(sediment)
- PEC(sediment-porevand)

De tre koncentrationer blev sat lig med "steady-state" koncentrationen, dvs. den koncentration, som de beregnede koncentrationer nærmer sig med tiden, når der simuleres en kontinuer frigivelse af stoffet til vandmiljøet.

For alle stoffer blev baggrundsniveauet antaget at være 0.

2.4 Data for aktivstoffer

2.4.1 DCOI

Aerob nedbrydning

Figur B1.1 viser det forsimplede nedbrydningsmønster, som blev antaget for DCOI. DCOI blev i første omgang antaget at blive nedbrudt til N-(n-octyl) malonaminsyre, som under frigivelse af CO₂ omdannes til N-(n-octyl) acetamid samt til N-(n-octyl) β hydroxypropionamid. Disse to nedbrydningsprodukter antages at blive omdannet til en lang række forskellige organiske forbindelser, som er samlet under "Andre nedbrydningsprodukter". Halveringstiden for denne pseudo-reaktion er antaget at være den samme for N-(n-octyl) acetamid og N-(n-octyl) β hydroxypropionamid. Disse nedbrydningsprodukter vil i et vist omfang blive mineraliseret under dannelse af CO₂ (halveringstid for denne omdannelse er antaget ens for alle "andre nedbrydningsprodukter").

Halveringstiden for omdannelsen af DCOI til N-(n-octyl) malonaminsyre blev bestemt på baggrund af et forsøg, hvor fjernelsen af DCOI blev målt i havvand fra Jyllinge Lystbådehavn over en periode på 72 timer ved 12°C (Jacobson & Kramer 1999). Ved at minimere summen af arealerne af de relative rest af DCOI (RRSQ), der angives af Jacobson & Kramer (1999), ved anvendelse af følgende ligning:

$$RRSQ = \sum_i \left(\frac{y_i(\text{observeret}) - y_i(\text{estimeret})}{y_i(\text{observeret})} \right)^2$$

hvor

i er en numerisk reference til observationen

$y_i(\text{observeret})$ er den målte nedbrydning (%)

$y_i(\text{estimeret})$ er den estimerede nedbrydning (%) ved antagelse af første ordens kinetik og ved antagelse af, at $y_i(\text{estimeret})$ til tiden 0 = $y_i(\text{observeret})$ til tiden 0

kan halveringstiden beregnes til 12,8 timer (for replikat 1) og 15,3 timer (for replikat 2) med en gennemsnitlig halveringstid på 14,1 timer (ved 12°C). De øvrige halveringstider blev estimeret ud fra de kvantiteter, som på baggrund af eksperimentelle undersøgelser (Mazza 1993) blev vurderet til at være til stede efter 30 dages aerob nedbrydning (se figur B1.1).

De estimerede halveringstider for den aerobe omdannelse af DCOI ved 25°C er givet i tabel B1.3.

Tabel B1.3

Estimerede halveringstider (dage) ved 25°C for aerob nedbrydning af DCOI.

Estimated half-lives (days) at 25°C of aerobic degradation of DCOI.

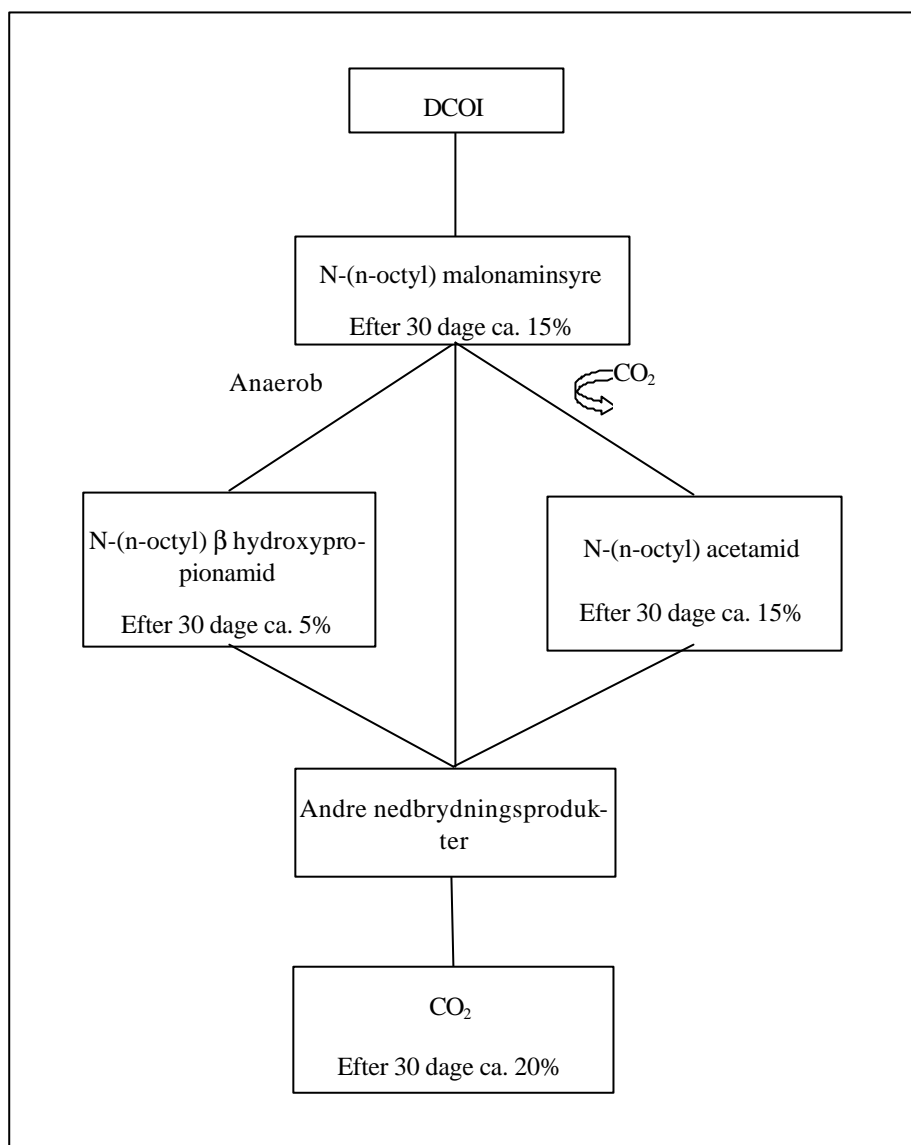
Udgangsstoffer	Nedbrydningsprodukter					
	DCOI	N-(n-octyl) malonaminsyre	N-(n-octyl) β hydroxypropionamid	N-(n-octyl) acetamid	Andre nedbrydningsprodukter	¹⁴ CO ₂
DCOI	-	0,2	-	-	-	-
N-(n-octyl) malonaminsyre	-	-	95	32,7	19,7	-
N-(n-octyl) β hydroxypropionamid	-	-	-	-	19,7	-
N-(n-octyl) acetamid	-	-	-	-	19,7	-
Andre nedbrydningsprodukter	-	-	-	-	-	66,5
¹⁴ CO ₂	-	-	-	-	-	-

Anaerob nedbrydning

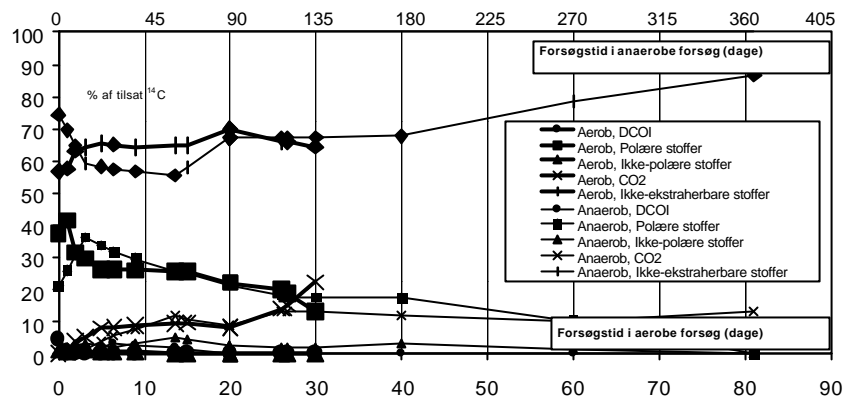
Den anaerobe nedbrydning af DCOI blev antaget at følge det samme reaktionsmønster som den aerobe nedbrydning. Nedbrydningshastighederne blev dog antaget at være langsommere for den anaerobe nedbrydning.

Omdannelsen af DCOI ved aerobe og anaerobe forsøgsbetingelser er vist som funktion af tiden i figur B1.2. Data fra hovedrapportens tabel 3.2 (aerobe forhold) og 3.4 (anaerobe forhold; koncentrationer normeret til 100%) er anvendt. Det skal bemærkes, at tidsaksen for afbildningen af de anaerobe

forsøg er 4,5 gange længere end tidsaksen for de aerobe forsøg. Det fremgår af figur B1.2, at der herved er en rimelig overensstemmelse mellem de målte koncentrationer for de aerobe hhv. de anaerobe forsøg. Det blev derfor antaget i beregningerne, at halveringstiderne for reaktionerne under anaerobe forhold er 4,5 gange længere end under aerobe forhold.



Figur B1.1
Nedbrydning af DCOI.
Degradation of DCOI.



Figur B1.2
Nedbrydningsforløb af DCOI ved aerobe og anaerobe forhold.
Degradation of DCOI under aerobic and anaerobic conditions.

Stofegenskaber

Udvalgte egenskaber for DCOI og dets nedbrydningsprodukter er givet i tabel B1.4. DCOI og de tre nedbrydningsprodukter blev antaget ikke at forefindes på ioniseret form ved pH = 7.

Tabel B1.4
Egenskaber for DCOI og dets nedbrydningsprodukter.
Properties of DCOI and its metabolites.

Stof	Molvægt (g/mol)	LogK _{ow}	LogK _{oc}
DCOI	282	2,8**	3,2
N-(n-octyl)malonaminsyre	215	2,00*	1,75 [±]
N-(n-octyl) betahydroxypropionamid	201	1,77*	1,789*
N-(n-octyl) acetamid	171	2,74*	2,756*

* Beregnet vha. K_{ow}Win (Syracuse Research Corporation 1996).

* Calculated by means of K_{ow}Win (Syracuse Research Corporation 1996).

** Målt (data angivet i hovedrapporten), measured (data stated in the main report).

Bionedbrydning

2.4.2 Zinkpyrithion (ZPT)

Figur B1.3 angiver de forenklede biologiske nedbrydningsveje for ZPT, som blev simuleret i eksponeringsberegningerne. Det er en stærk forenkling i forhold til de meget komplicerede nedbrydningsveje for ZPT.

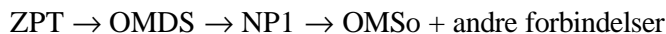
Følgende forkortelser er benyttet:

- Zinkpyrithion ZPT
- Pyrithion PT
- Omadindisulfid OMDS
- Omadinsulfonsyre OMS_o
- 2-Pyridinsulfonsyre PS_oA

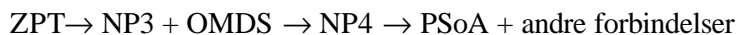
Andre énringede, heterocykliske nedbrydningsprodukter karakteriseres med betegnelserne NP1-NP5 (jf. hovedrapporten, kapitel 4). Identiteten af NP1-NP5 er kendt af VKI.

To hovednedbrydningsveje er antaget:

1) Primært under aerobe forhold:



2) Primært under anaerobe forhold:



Det blev antaget, at OMDS, NP3, PSoA og OMSo omdannes videre til andre forbindelser, der mineraliseres i mindre omfang.

Halveringstiden for den primære reaktion ($\text{ZPT} \rightarrow \text{PT} \rightarrow \text{OMDS} + \text{NP3}$) blev sat til 0,5 dage. De øvrige halveringstider blev estimeret ud fra de kvantiteter, som blev fundet i de aerobe og anaerobe nedbrydningsforsøg, hvor stofkoncentrationerne blev målt som funktion af tiden (disse forsøg er omtalt i hovedrapporten).

De estimerede halveringstider for den aerobe og anaerobe nedbrydning er givet i tabel B1.5 og B1.6. Måte og beregnede koncentrationer er gengivet i figur B1.4.

Tabel B1.5

Modelsimulering af aerob biologisk nedbrydning af zinkpyrithion. Estimerede halveringstider (dage) ved 25°C.

Model simulation of aerobic biodegradation of zinc pyrithione. Estimated half-lives (days) at 25°C.

Udgangsstof	Nedbrydningsprodukter							
	ZPT	OMDS	NP4	PSoA	NP1	OMSo	Andre forbindelser	CO ₂
ZPT	-	0,5	-	-	-	-	-	-
NP3	-	-	-	-	-	-	50	-
OMDS	-	-	4,0	-	2,0	-	4,0	-
NP4	-	-	-	15,0	-	-	-	-
PSoA	-	-	-	-	-	-	250	-
NP1	-	-	-	-	-	15,0	-	-
OMSo	-	-	-	-	-	-	80	-
Andre forbindelser	-	-	-	-	-	-	-	2000
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabel B1.6

Modellsimulering af anaerob biologisk nedbrydning af zinkpyrithion. Estimerede halveringstider (dage) ved 25°C.

Model simulation of anaerobic biodegradation of zinc pyrithione. Estimated half-lives (days) at 25°C.

Udgangsstof	Nedbrydningsprodukter.								
	ZPT	NP3	OMDS	NP4	PSoA	NP1	OMSo	Andre forbindelser	CO ₂
ZPT	-	0,5	30	-	-	-	-	-	-
NP3	-	-	-	50	-	-	-	50	-
OMDS	-	-	-	4,0	-	2,0	-	4,0	-
NP4	-	-	-	-	15,0	-	-	-	-
PSoA	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-
NP1	-	-	-	-	-	-	15,0	-	-
OMSo	-	-	-	-	-	-	-	80	-
Andre forbindelser	-	-	-	-	-	-	-	-	6000
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fotolyse

Som nævnt tidligere inkluderes fotolytisk nedbrydning af ZPT i modellsimuleringerne. ZPT antages at blive omdannet til NP3 ved den fotolytiske nedbrydning.

Den fotolytiske halveringstid for ZPT i dagslys ved middagstid er blevet bestemt til:

- 1,78 min uden skydække
- 3,74 min med skydække

Forsøgene blev foretaget i september ved en nordlig breddegrad på ca. 42°, hvor nedbrydningshastigheden af ZPT i saltvand blev fulgt (Fenn 1999). Forsøgene foregik i buede rør. En førsteordenshastighedskonstant k_p kan beregnes til 0,18 min⁻¹ (uden skydække) og 0,08 min⁻¹ (med skydække). Til korrektion for at rørene er buede, er der anvendt en faktor på 2,2.

Den målte fotolytiske hastighedskonstant ved skyfri himmel er antaget til at kunne beskrives ved (se Schwarzenbach *et al.* 1993):

$$k_p = \Phi \cdot k_a^0$$

hvor

Φ er det såkaldte quantum yield, som her er antaget uafhængig af bølgelængden [-]. Φ angiver, hvor stor en del af de molekyler, som er exciteret af lyset, der omdannes til et andet stof.

k_a^0 er den specifikke hastighed for lysabsorption [tid⁻¹]. Denne er beregnet af (Schwarzenbach *et al.* 1993):

$$k_a^0 = \int_I \ln(10) \cdot W(I) \cdot D(I) \cdot e(I) dI$$

λ	er bølgelængde [nm].
$W(\lambda)$	er lysintensiteten ved de forskellige bølgelængder [milliEinstein/cm ² /tid/nm]. Lysintensiteten ved breddegraden 40° og efterår er hentet fra Zepp & Cline (1977).
$D(\lambda)$	er forholdet mellem den gennemsnitlige banelængde for lyset og den dybde af et vandelement, som kan antages fuldstændigt opblandet [-]. $D(\lambda)$ er her antaget lig med 1 for alle bølgelængder.
$\varepsilon(\lambda)$	er den såkaldte molære ekstinktionskoefficient [(mol/l ⁻¹ /cm)]. Værdier for disse er for ZPT taget fra (Fenn 1999).

Der er taget hensyn til kuvettens lysafbøjning.

Φ blev herved bestemt til 0,07.

Det amerikanske program GCSOLAR (U.S. EPA 1999) blev herefter anvendt til beregning af den fotolytiske halveringstid. Programmet anvender de såkaldte attenuationkoefficienter, α^1 , der benyttes til at beregne, hvor meget vandet absorberer lyset, som funktion af dybden.

Attenuationkoefficienten for vandet ved Kronprins Frederiks bro, er bestemt ud fra målte sigtedybder ved 2 stationer i nærheden af broen (Roskilde Amt og Frederiksborg Amt, 1997). Den mindste sigtedybde i sommerperioden er på ca. 2,5 m. Ved anvendelse af data fra Calkins (1977) er følgende sammenhæng mellem sigtedybden og attenuation-koefficienten α ved sigtedybder under 4 m fundet:

$$\alpha [m^{-1}] = 3,05 - 0,57 \cdot \text{Sigtedybden [m]}.$$

Attenuationkoefficienten for Jyllinge Lystbådehavn er fundet ud fra litteraturog data i kystnære område (Zafiriou 1977). Værdierne angives her som funktion af bølgelængde og med en minimum og maximum værdi. De højeste værdier er anvendt i nærværende beregninger.

GCSOLAR tager ikke højde for skydækkets indflydelse på fotolysehastigheden. Det amerikanske program EXAMS (Burns *et al.* 1981), som også kan anvendes til simulering af fotolysen af stoffer, tager højde for skydækkets indflydelse på fotolysehastigheden. Ved brug af EXAMS er det beregnet, at halveringstiden i forhold til halveringstiden ved klar himmel bliver ca. 50% højere ved et skydække på 60%, som er det gennemsnitlige skydække i Danmark i månederne april-september (Danmarks Statistik 1996).

GCSOLAR kan beregne den gennemsnitlige fotolytiske halveringstid for hver af årstiderne: Forår, sommer, efterår og vinter og ved forskellige breddegrader (dog kun breddegrader delelige med 10). Den gennemsnitlige fotolytiske halveringstid for ZPT i årstiderne forår, sommer, efterår samt breddegraderne 50° og 60° blev fundet til 9,8 timer for Jyllinge Lystbådehavn (6,5 timer, hvis der

¹ Udtrykkes lysintensiteten ved overfladen som I_0 og lysintensiteten i dybden z som I , beskrives sammenhængen mellem I og I_0 : $\log_{10}(I/I_0) = -\alpha \cdot z$

intet skydække er) og 6,6 timer for Kronprins Frederiks Bro (4,4 timer, hvis der intet skydække er).

Den fotolytiske nedbrydning er svagt afhængig af temperaturen. Der er dog ikke inkluderet en temperaturafhængighed af den fotolytiske nedbrydning i nærværende beregninger.

Den fotolytiske halveringstid er bestemt for et åbent vandområde, hvor der er taget hensyn til skydække og den faldende lysintensitet ned gennem vandsøjlen, men hvor der er ikke taget hensyn til, at de både, der er i havnen, samt molen vil afskære en vis del af sollyset. Der er derfor udført beregninger, dels hvor der er taget højde for den fotolytiske nedbrydning og dels hvor den fotolytiske nedbrydning er negligeret. De aktuelle forhold vil sandsynligvis ligge et sted mellem de to betragtninger, men det er ikke umiddelbart muligt at kvantificere, hvor stor betydning skyggepåvirkningen fra både og molen har på den mængde lys, der rent faktisk rammer vandoverfladen. For den befærdede sejlroute under Kronprins Frederiks bro vil der lige under broen være begrænset sol-lysadgang, medens der i den øvrige del af sejlruen ikke vil være større skyggeeffekter.

Stofegenskaber

Stofegenskaberne for zinkpyrithion og dets nedbrydningsprodukter er angivet i tabel B1.7.

De forskellige énringede, heterocykliske nedbrydningsprodukter har en lav beregnet $\log K_{ow}$, hvilket indikerer en høj vandopløselighed. Sulfonsyrerne forventes også at være meget stærke syrer, hvorfor de sandsynligvis er fuldt dissocieret ved den herskende pH i de to vandområder. Bindingen til sediment og suspenderet materiale for disse to forbindelser forventes derfor at være lav. De beregnede K_{oc} -værdier er dog anvendt til beregning af bindingen til suspenderet materiale og til sedimentet.

Tabel B1.7

*Egenskaber for zinkpyrithion og dets nedbrydningsprodukter.
Properties of zinc pyrithione and its metabolites.*

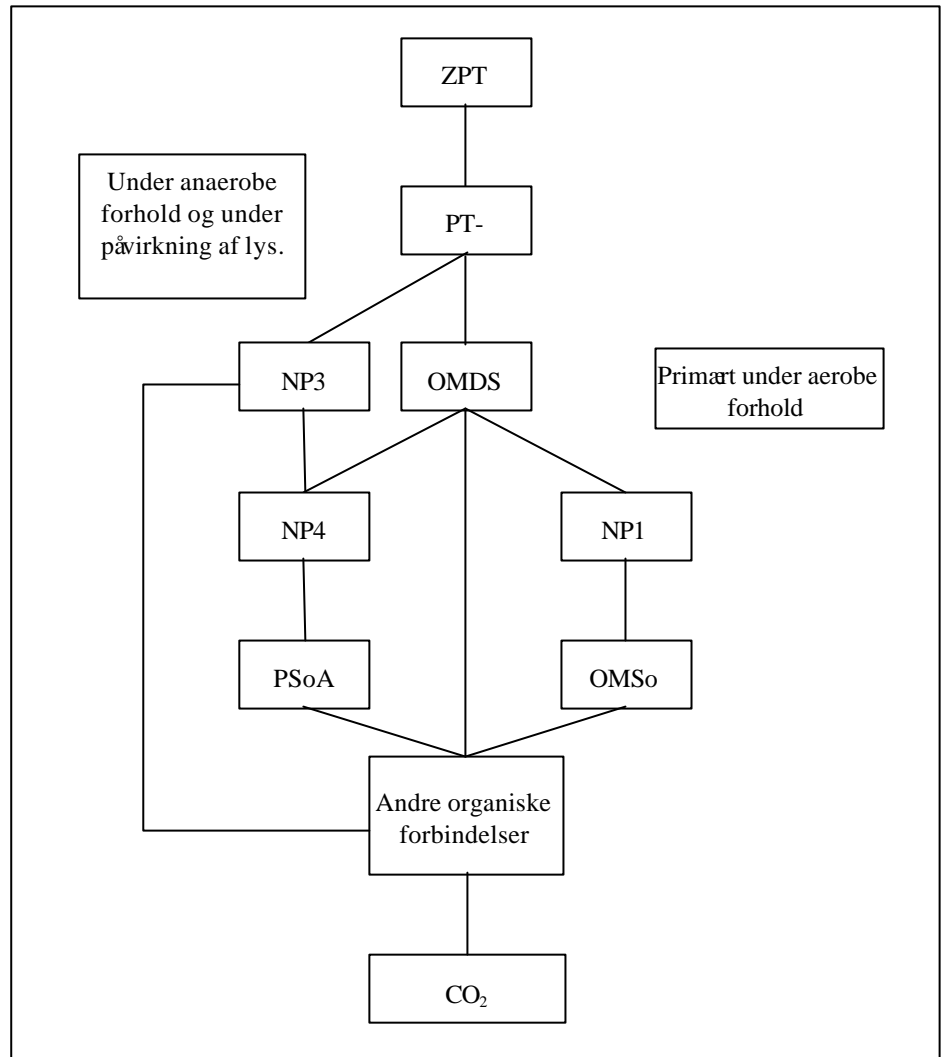
Stof	LogK _{ow}	LogK _{oc}
ZPT	0,97**	2,9-4,0
NP3	1,50*	1,728*
OMDS	-2,35*	3,355*
NP4	-2,36*	0,912*
PSoA	-2,35*	1,072*
NP1	-4,50*	1,131*
OMSo	-4,49*	1,291*
Andre forbindelser	-3,0***	1,1***

* Beregnet vha. K_{ow} Win (Syracuse Research Corporation 1996).

* Calculated by means of K_{ow} Win (Syracuse Research Corporation 1996).

** Målt (data angivet i hovedrapporten), *measured (data stated in the main report)*.

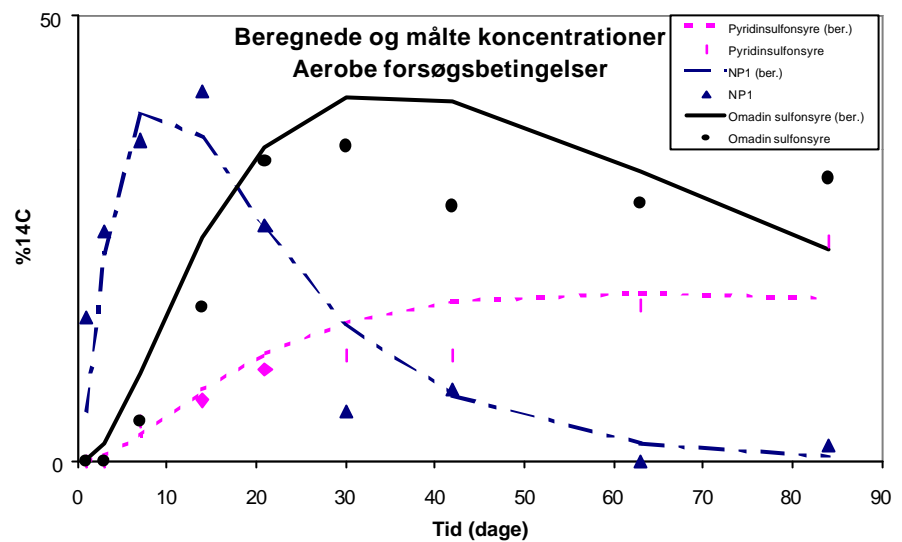
*** Fiktivt sat, *fictive*



Figur B1.3

Nedbrydningsveje for zinkpyritihion (både aerobt og anaerobt).

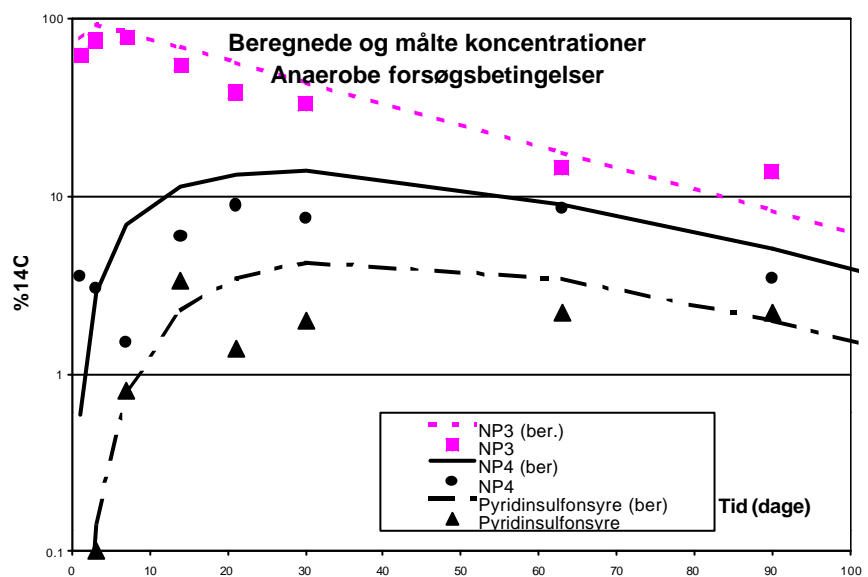
Degradation paths of zinc pyritihion (both aerobically and anaerobically).



Figur B1.4a

Beregnete og målte stofkoncentrationer for zinkpyriithion og dets nedbrydningsprodukter. Aerobe forsøgsbetingelser.

Calculated and measured concentrations of zinc pyriithion and its metabolites. Aerobic experimental conditions.



Figur B1.4b

Beregnete og målte stofkoncentrationer for zinkpyriithion og dets nedbrydningsprodukter. Anaerobe forsøgsbetingelser.

Calculated and measured concentrations of zinc pyriithion and its metabolites. Anaerobic experimental conditions.

3. Beregningsresultater

I tabel B1.8 er de beregnede PEC-værdier for de to scenarier og de forskellige stoffer angivet. Koncentrationerne er som tidligere nævnt "steady-state" koncentrationer.

Det fremgår af tabel B1.8, at de højeste beregnede koncentrationer findes for lystbådehavnen. De beregnede koncentrationer er her ca. 100 gange højere end de koncentrationer, der beregnes for den befærdede sejlroute.

For udgangsstofferne er følgende "steady-state" koncentrationer for vandfasen - PEC(vand) - beregnet:

- DCOI: 0,52 µg/L (lystbådehavn)
0,006 µg/L (befærdet sejlroute)
- Zinkpyrithion: 0,56 µg/L (lystbådehavn, fotolyse inkluderet)
1,7 µg/L (lystbådehavn, fotolyse ikke inkluderet)
0,005 µg/L (befærdet sejlroute, fotolyse inkluderet)
0,022 µg/L (befærdet sejlroute, fotolyse ikke inkluderet)

Tabel B1.8a
Beregningsresultater for DCOI.
Calculation results of DCOI.

Stof	Scenarie	PEC (vand) µg/L	PEC (sediment, porevand) µg/L	PEC (sediment, bundet) µg/kg
DCOI	Lystbådehavn	0,52	0,0015	0,12
N-(n-octyl) malanominsyre		1,98	0,83	2,32
N-(n-octyl) beta hydroxypropionamid		0,020	0,14	0,43
N-(n-octyl) acetamid		0,050	0,084	2,42
Andre forbindelser		0,10		
DCOI	Sejlroute	0,0061	0,00002	0,0014
N-(n-octyl) malanominsyre		0,040	0,011	0,031
N-(n-octyl) beta hydroxypropionamid		0,00071	0,0019	0,0058
N-(n-octyl) acetamid		0,0018	0,0013	0,039
Andre forbindelser		0,0040		

Tabel B1.8b
 Beregningsresultater for ZPT.
 Calculation results of ZPT.

Forbindelse	Scenarie	Med fotolyse			Uden fotolyse		
		PEC (vand) µg/L	PEC (sedi- ment, pore- vand) µg/L	PEC (sedi- ment, bun- det) µg/kg	PEC (vand) µg/L	PEC (sedi- ment, pore- vand) µg/L	PEC (sedi- ment, bun- det) µg/kg
ZPT	Jyllinge	0,56	0,00056	0,089	1,7	0,0013	0,21
NP3		1,22	0,25	0,68	0,00006	0,54	1,5
NP4		0,099	0,19	0,078	0,20	0,43	0,18
PSoA		0,0080	0,068	0,040	0,016	0,15	0,090
NP1		0,15	0,091	0,062	0,45	0,24	0,17
OMSo		0,012	0,48	0,47	0,036	1,3	1,3
Andre forbindelser		0,11	-	-	0,24	-	-
ZPT	Sejlrute	0,0053	0,00001	0,00090	0,022	0,00002	0,0027
NP3		0,027	0,0028	0,0076	0,00000	0,0072	0,019
NP4		0,0027	0,0022	0,00089	0,0059	0,0061	0,0025
PSoA		0,00040	0,00077	0,00045	0,00088	0,0022	0,0013
NP1		0,0032	0,0011	0,00077	0,013	0,0042	0,0028
OMSo		0,00046	0,0059	0,0058	0,0019	0,022	0,021
Andre forbindelser		0,0032	-	-	-	-	-

4. Følsomhedsanalyse

Beregningsresultaterne er bl.a. betinget af de værdier, som de forskellige parametre er tildelt.

En følsomhedsanalyse af følgende parametres betydning for de beregnede koncentrationer af udgangsstofferne (DCOI og ZPT) er udført:

- Havnescenarier. Der er udført supplerende PEC-beregninger for 5 lystbådehavne (se afsnit 4.1)
- Temperaturen. Temperaturen blev varieret mellem 5°C og 15°C, da det vurderes at være en typisk variation for temperaturen i månederne maj – september (se afsnit 4.2)
- Vandskiftet. Vandskiftet blev varieret mellem 0 m³/m²/d svarende til ingen vandudskiftning og 1 m³/m²/d, som vil kunne finde sted under visse forhold (se afsnit 4.2)
- Sedimentationshastighed. Sedimentationshastigheden blev varieret mellem 0,7 m/d svarende til, at netto sedimentationen er næsten 0 og op til 1,5 m/d (se afsnit 4.2)

- Udludningshastighed. Den samlede udludningshastighed blev varieret mellem 50% og 200% af den samlede udludningshastighed, som blev anvendt i basisberegningerne (se afsnit 4.2)

4.1 Havnescenarier

Der er udført supplerende beregninger for 5 andre lystbådehavne. Karakteriseringen af disse er givet i tabel B1.9. Disse data er indhentet af Hempel og videregivet til VKI.

Vandudvekslingen i havnene er sat til $0,6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dag}$ for alle havne undtagen for Svendborg og for Horsens havn. For Horsens Lystbådehavn er vandudvekslingen sat til $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dag}$. Svendborg Lystbådehavn står på pæle i Svendborg Sund. Strømforholdene er derfor antaget til at være tilsvarende strømforholdene i Svendborg Sund. En gennemsnitlig strømhastighed på $0,5 \text{ m/s}$ er antaget for Svendborg Lystbådehavn, hvilket svarer til amplituden i den kraftige periodiske hastighedsvariation, som tidevandet bevirker i Svendborg Sund (Harremoës & Malmgren-Hansen 1989).

Tabel B1.9*Havnescenarie (udarbejdet af Hempel).**Harbour scenario (prepared by Hempel).*

Havn	Vanddybde (m) Gennemsnit	Vandhastighed lige uden for havn (m/s)*	Antal både i havn	Bådstørrelse i m ²	Areal af havn (m ²)	Højdeforskel (m)	Højdeforskel max (m)	Antal højdeskift dagligt	Udmunding (m)
Jyllinge	2,3 (kort)	lav (0,2)	400 (DS)	18 (DS)	31.500 (kort)	0,3-1,5 (DS)	1,5	3 (DS)	25 (kort)
Grenå	3 (HK)	høj (1,5)	250 (HK)	18 (HK)	98.000 (HK)	0,3-1 (HK)	2,3	2 (HK)	40 (kort)
Svendborg	2,5 (HK)	høj (2,0)	150 (HK)	18 (HK)	20.000 (HK)	0,3 - 0,5 (HL)	2	4 (HK)	200***
Horsens	2,8 (HK)	lav (0,3)	650 (HK)	18 (HK)	61.000 (kort)	0,6 (HK)	2,5	2 (HK)	100**
Rungsted	2,7 (kort)	middel (0,5)	776 (HK)	18 (HK)	160.000 (kort)	0,3-1,2 (HK)	2	2 (HK)	40 (kort)
EgåMarina	2,5 (HK)	høj (1,5)	750 (HK)	18 (HK)	112.500 (HK)	0,3-0,5 (HK)	2	2 (HK)	50 (HK)

Det i parentes skrevne er informationskilden.

HK: Havnekontor

DS: Dansk Sejl Union

HL: Havnelods

: Tallene er estimeret baseret på eget + andres kendskab til havnemi ljerne.

Bådstørrelse i m²: 28-30 fods båd som gennemsnit (alle havne).

** : 4 x 35 m fra kort 100 m brugt

*** : havnen er åben 200 m brugt

Note: Højdeforskel er brugt som parameter i stedet for tidevand, da tidevand i Danmark er meget lille (10 - 40 cm) sker den vigtigste vandudskiftning ved vind og strømme. Derfor er højdeforskellen en samlet vurdering af de forskellige parametre.

Information fået fra (talt med):

Jyllinge: Steen Wintlev DS + udleverede kort

Grenå Benny Andersen

Svendborg: Kurt Hansen

Rungsted: Finn Rosdahl

Horsens: Hilmer Christoffersen

EgåMarina: Dan Nilsson (havnefoged Børge Heilbach)

De beregnede "steady-state" koncentrationer i disse havnescenarier er givet i tabel B10.

Tabel B1.10*Beregnete "steady-state" koncentrationer.**Calculated steady-state concentrations.*

Havn	Antal både pr havne- volumen i forhold til antal både pr. havnevolumen i Jyllinge Lystbådehavn	PEC, vand (ZPT) (µg/L)		PEC, vand (DCOI) (µg/L)
		Med fotoly- se	Uden foto- lyse	
Jyllinge	1,0	0,56	1,70	0,52
Grenå	0,2	0,11	0,28	0,08
Horsens	0,7	0,49	1,14	0,35
Rungsted	0,3	0,02	0,08	0,02
EgåMarina	0,5	0,29	0,81	0,25
Svendborg	0,5	<0,01	<0,01	<0,01

Det fremgår af tabel B1.10, at Jyllinge Lystbådehavn resulterer i de højeste beregnede koncentrationer. Den primære grund til dette er, at der er forholdsvis mange flere både i Jyllinge Lystbådehavn i forhold til det vandvolumen, der skal fortynde det frigivne kemikalie (se tabel B1.10). Det anvendte scenarie er således et konservativt scenarie som forudsat ved udpegningen af Jyllinge Lystbådehavn.

4.2 Følsomhedsanalyse af øvrige parametre

Tabellerne B1.11a og B1.11b viser forholdet mellem den beregnede koncentration af udgangsstoffet i vandfasen efter ændring af parameter og den beregnede koncentration i standardscenariet.

Det fremgår af tabellerne B1.11a og B1.11b, at inden for den variation, der er tillagt de enkelte parametre, er det den samlede udludningshastighed, som forårsager de største variationer i de beregnede koncentrationer. Sedimentationshastigheden har kun en meget lille betydning for de beregnede koncentrationer af udgangsstofferne.

Tabel B1.11a

Følsomhedsanalyse af PEC (vand) for DCOI. Tallene angiver forholdet mellem den beregnede koncentration af udgangsstoffet i vandfasen efter ændring af parameter og den beregnede koncentration i standard-scenariet.

Sensitivity analysis of PEC (water) of DCOI. The figures indicate the relation between the calculated concentration of the basic substance in the water phase, after changing the parameter, and the calculated concentration in the standard scenario.

Parameter	Jyllinge Lystbådehavn	
	PEC (vand)	PEC (vand)
Standardscenarie	1,0	1,0
Temperatur 5°C	1,5	1,6
Temperatur 15°C	0,9	0,9
Ingen vandskifte	1,2	1,1
167% forøget vandskifte	0,9	0,9
70% mindre sedimentations-hastighed	1,0	1,0
150% højere sedimentations-hastighed	1,0	1,0
50% lavere udludning	0,5	0,5
200% højere udludning	2,0	2,0

Tabel B1.11b

Følsomhedsanalyse af PEC (vand) for ZPT. Tallene angiver forholdet mellem den beregnede koncentration af udgangsstoffet i vandfasen efter ændring af parameter og den beregnede koncentration i standard-scenariet.

Sensitivity analysis of PEC (water) of ZPT. The figures indicate the relation between the calculated concentration of the basic substance in the water phase, after changing the parameter, and the calculated concentration in the standard scenario.

Scenarie	Parameter	Med fotolyse	Uden fotolyse
		PEC (vand)	PEC (vand)
Jyllinge Lystbådehavn	Standardscenarie	1,0	1,0
	Temperatur 5°C	1,1	1,4
	Temperatur 15°C	1,0	0,6
	Ingen vandskifte	1,1	1,6
	167% forøget vandskifte	0,9	0,6
	70% mindre sedimentationshastighed	1,0	1,2
	150% højere sedimentationshastighed	1,0	1,0
	50% lavere udludning	0,5	0,5
	200% højere udludning	2,0	4,0
Befærdet sejlrute	Standardscenarie	1,0	1,0
	Temperatur 5°C	1,2	1,5
	Temperatur 15°C	0,9	0,9
	Ingen vandskifte	1,1	1,2
	167% forøget vandskifte	0,9	0,9
	70% mindre sedimentationshastighed	1,0	1,0
	150% højere sedimentationshastighed	1,0	1,0
	50% lavere udludning	0,5	0,5
	200% højere udludning	2,0	2,0

Bilag 2 Undersøgelse af mineraliseringen af DCOI og zinkpyrithion i marine sedimenter

1. Indledning

Mineraliseringen af 4,5-dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (DCOI) og zinkpyrithion blev undersøgt i laboratorieforsøg med kystnære, marine sedimenter. Forsøgene blev udført under aerobe og anaerobe forhold ved anvendelse af testkoncentrationer i ng/g, der antages at give en miljørealistisk omdannelseskinetik. I de anaerobe eksperimenter blev sulfatreducerende forhold etableret ved tilsætning af sulfat. Kystnære, marine sedimenter indeholder betydelige mængder af sulfat (Sørensen *et al.* 1979). Glukose blev medtaget i forsøgene for at undersøge mineraliseringen af et let bionedbrydeligt stof i lav koncentration og under de givne eksperimentelle betingelser.

2. Materialer og metoder

Sediment og havvand

Sedimentprøver og tilhørende havvand blev indsamlet fra to lokaliteter i Øresund. De to sæt af sediment og vandprøver kan beskrives som angivet nedenfor.

Lerholdigt sediment (LS)

- Lokalitet: Øresund, 55°50'642N - 12°40'854E; dybde (sediment), 22 m; dybde (vand), 20 m.
- Tekstur: grovsand (0,25-2 mm), 0,9%; finsand (0,063-0,25 mm), 26,4%; silt og ler (<0,063 mm), 65,8%; organisk stof, 6,9%.
- Antal bakterier (vand): $3,1 \cdot 10^3$ pr. mL.
- Antal bakterier (sediment): $1,5 \cdot 10^5$ pr. g.

Sandet sediment (SS)

- Lokalitet: Øresund, 55°50'030N - 12°37'534E; dybde (sediment), 4 m; dybde (vand), 2 m.
- Tekstur: grovsand, 91,5%; finsand, 7,3%; silt og ler, 1,0%; organisk stof, 0,2%.
- Antal bakterier (vand): $2,1 \cdot 10^3$ pr. mL.
- Antal bakterier (sediment): $4,8 \cdot 10^4$ pr. g.

Antallet af bakterier i havvand og sediment blev bestemt som kintal ved indstøbning af en kendt mængde af prøven i Bacto Marine Agar 2216 (Difco). Sediment (ca. 1,6 g) blandes med 9 mL fosfatbuffer og behandles herefter som en vandprøve. Kintallet bestemmes som antallet af kolonier, der er vokset frem efter 72 timers inkubering ved 21°C. Sediment og vandprøver blev opbevaret adskilt i mørke ved 4°C indtil anvendelsen.

Kemikalier

[2,3-¹⁴C]DCOI (Lot Nos. 853.0208 og 853.0209; 15,9 mCi/mmol, 56,44 µCi/mg, radiokemisk renhed 98,6%) blev leveret af Rohm and Haas Re-

search Laboratories (Spring House, Pennsylvania). [¹⁴C]zinkpyrithion (Lot. No. 3228-143; 157,63 mCi/mmol, 0,50 mCi/mg) og [UL-¹⁴C]D-glukose (Lot 48H9476 Sigma; 212,5 mCi/mmol, 1,18 mCi/mg, opløst i ethanol:vand, 9:1) blev leveret af Arch Chemicals (Cheshire, Connecticut). Alle øvrige kemikalier var kommercielt tilgængelige og af analytisk renhed.

Aerobe bionedbrydningsforsøg

De aerobe bionedbrydningsforsøg blev udført med både sediment LS og SS. Stamopløsninger af [¹⁴C]DCOI (i methanol), [¹⁴C]zink-pyrithion (i dimethylsulfoxid) og [¹⁴C]glukose (i deioniseret vand) blev tilsat til 300-mL glasflasker med 10 g sediment (vådvægt) og 50 mL havvand, der forinden var blevet beluftet med atmosfærisk luft i ca. 20 timer. For [¹⁴C]DCOI blev stamopløsningen tilsat til forsøgsflasker med 0,5 g tørret sediment, og methanolen blev tilladt at fordampe, inden yderligere sediment og vand blev tilført. De øvrige stoffer blev tilsat ved at blande stamopløsningen med sedimentet, hvorefter der blev tilsat havvand. De resulterede koncentrationer af de tre modelstoffer er angivet i tabel B.1. To glasrør blev anbragt i forsøgsflaskerne, et med 1N KOH (3 mL) for absorption af ¹⁴CO₂ og et med ethylenglykol for opsamling af andre gasformige forbindelser. Flaskerne blev lukket med gummipropper og aluminiumskruelåg og blev stillet mørkt ved 15°C.

Mineralisering af stofferne blev fulgt ved at bestemme ¹⁴C-aktiviteten, der var opsamlet i glasrørene. Hver uge blev udtaget prøver til væskescintillationstalling, og forsøgsflaskerne blev stillet mørkt uden låg i ca. 10 min. for udskiftning af flaskernes gasfase med atmosfærisk luft. Herefter blev indholdet i glasrørene erstattet med frisk KOH eller ethylenglykol. Ved afslutningen af forsøget efter 42 dage blev CO₂ i vandfasen frigjort efter forsurening af sediment-vand-systemet til pH 1-2 ved tilsætning af koncentreret svovlsyre.

Anaerobe bionedbrydningsforsøg

De anaerobe bionedbrydningsforsøg blev kun udført med sediment LS. På samme måde som i de aerobe forsøg blev stamopløsninger af de tre modelstoffer tilsat til 117-mL serumflasker med 30 g sediment (vådvægt) og 30 mL havvand. De resulterede koncentrationer af de tre modelstoffer er angivet i tabel B.2.1. Inden anvendelsen var havvandet blevet forbehandlet ved tilsætning af en fosfatbuffer (27 mg KH₂PO₄ og 112 mg Na₂HPO₄ · 12H₂O pr. liter) for stabilisering af pH og en redox-indikator (1,0 mg resazurin pr. liter) for at kunne kontrollere, at anaerobe betingelser var til stede gennem forsøget. De enkelte serumflasker blev tilsat sulfid (0,5 g Na₂S·9H₂O/kg) som reducerende middel, mens sulfat (Na₂SO₄; 25 mM i vandfasen) blev tilsat som elektronacceptor for etablering af sulfatreducerende forhold, der er karakteriske for marine sedimenter. Et glasrør med 1N KOH (3 mL) blev anbragt i serumflaskerne for absorption af ¹⁴CO₂. Under hele den ovennævnte procedure blev serumflaskerne omhyggeligt beluftet med iltfri N₂-gas, indtil de blev lukket med 1-cm butylgummipropper og aluminiumlåg. Forsøgsflaskerne blev stillet mørkt ved 15°C.

Mineralisering af stofferne blev fulgt ved at bestemme ¹⁴C-aktiviteten (fra ¹⁴CO₂), der var opsamlet i glasrøret med KOH. Udtagning af KOH til væskescintillationstalling blev foretaget efter 14, 28 og 56 dage, hvorefter væsken i glasrøret blev erstattet af frisk KOH. Da en del af kulstoffet ved mineralisering af modelstofferne kan omdannes til methan, blev ¹⁴CH₄ bestemt ved at indsprøjte 2-mL gasprøver i scintillationsglas, der var modificerede, så lågene kunne holde et septum (Zehnder *et al.* 1979). Inden anvendelsen blev der

boret et hul i skruelåget til hvert scintillationsglas og indsat et butylgummi-septum. Scintillationsglassene blev fyldt med 20 mL af en væskescintillationscocktail (Insta gel II plus, Packard), der viste sig at kunne absorbere ca. 2/3 af den tilsatte methan i pilotforsøg. Ved afslutningen af forsøget efter 56 dage blev CO₂ i vandfasen frigjort efter forsurening af sediment-vand-systemet til pH 1-2 ved tilsætning af koncentreret svovlsyre.

Tabel B2.1

Aerob og anaerob mineralisering. Initiale koncentrationer af modelstoffer.

Aerobic and anaerobic mineralization. Initial concentrations of model substances.

Modelstof <i>Model substance</i>	Testtype <i>Test type</i>	Initiel koncentration <i>Initial concentration</i> (µg/g)
[¹⁴ C]DCOI	Aerobe forhold <i>Aerobic conditions</i> Sediment LS	0,83
[¹⁴ C]DCOI	Aerobe forhold <i>Aerobic conditions</i> Sediment SS	0,033
[¹⁴ C]DCOI	Anaerobe forhold <i>Anaerobic conditions</i> Sediment LS	0,83
[¹⁴ C]Zinkpyrithion <i>[¹⁴C]Zinc pyrithione</i>	Aerobe forhold <i>Aerobic conditions</i> Sediment LS	0,037
[¹⁴ C]Zinkpyrithion <i>[¹⁴C]Zinc pyrithione</i>	Aerobe forhold <i>Aerobic conditions</i> Sedi- ment SS	0,037
[¹⁴ C]Zinkpyrithion <i>[¹⁴C]Zinc pyrithione</i>	Anaerobe forhold <i>Anaerobic conditions</i> Sediment LS	0,037
[¹⁴ C]Glukose <i>[¹⁴C]Glucose</i>	Aerobe forhold <i>Aerobic conditions</i> Sedi- ment LS	0,025
[¹⁴ C]Glukose <i>[¹⁴C]Glucose</i>	Aerobe forhold <i>Aerobic conditions</i> Sediment SS	0,025
[¹⁴ C]Glukose <i>[¹⁴C]Glucose</i>	Anaerobe forhold <i>Anaerobic conditions</i> Sediment LS	0,025

Genfindelse af resterende ¹⁴C

Efter afslutningen af de aerobe og de anaerobe forsøg blev den resterende ¹⁴C i vand og sediment bestemt ved følgende procedurer. I forsøget, hvor [¹⁴C]DCOI blev tilsat i koncentrationen 0,033 µg/g, og i forsøgene med [¹⁴C]glukose blev den resterende radioaktivitet bestemt efter væskescintillationsstilling af delprøve fra vandfasen og afbrænding af 0,1-g sedimentprøver ved overskud af ilt. I de øvrige forsøg blev den resterende ¹⁴C i sedimentet bestemt ved ekstraktioner med 6N HCl efterfulgt af 1N NaOH, hvorefter det ekstraherede sediment blev afbrændt under overskud af ilt (Madsen & Kristensen 1997; Madsen 1999). Denne metode giver mulighed for at bestemme de fraktioner af ¹⁴C, der er bundet i form af hydrolyserbare forbindelser, humus- og fulvussyrer eller til humin/lerminerale

Kemiske analyser

DCOI og nedbrydningsprodukter fra omdannelsen af DCOI blev analyseret og karakteriseret af Rohm and Haas (Andrew Jacobson, Rohm and Haas Research Laboratories, Spring House, Pennsylvania). Vandprøver blev behandlet med fast-fase-ekstraktion (SPE) ved anvendelse af acetat:methanol (1:1) før analyse på HPLC. Sedimentprøver blev ekstraheret to gange med acetonitril: 0,01 N HCl (4:1) efterfulgt af ekstraktion med dichlormethan for analyse på HPLC.

Zinkpyrithion og dets nedbrydningsprodukter blev bestemt af Arch Chemicals (James C. Ritter, Department of Ecotoxicology, Cheshire, Connecticut). Sedimentprøver blev ekstraheret med acetonitril efterfulgt af to ekstraktioner med 1,0 N KOH. Herefter blev vandprøver og ekstrakter fra sediment derivatiseret før analyse på HPLC (Arch Chemicals 1999b).

3. Resultater

Den kumulerede udvikling af ¹⁴CO₂ fra mineraliseringen af DCOI og zinkpyrithion er vist i figurerne 3.1-3.3 (afsnit 3.2) og 4.1-4.3 (afsnit 4.3). Den totale mineralisering og fordelingen af den resterende radioaktivitet ved forsøgenes afslutning er vist i tabel B2.2-B2.4. Mængden af ¹⁴C i absorbere med ethylenglykol (aerobe forsøg) udgjorde <0,1% af den tilsatte radioaktivitet.

Tabel B2.2

Mineralisering af DCOI i sediment og havvand under aerobe eller anaerobe forhold. Fordeling og genfindelse af ^{14}C efter inkubering i 42 dage (aerobe forsøg) eller 56 dage (anaerobe forsøg).

Mineralization of DCOI in sediment and sea water under aerobic or anaerobic conditions. Distribution and retrieval of ^{14}C after an incubation of 42 days (aerobic test) or 56 days (anaerobic test).

Genfundet ^{14}C aktivitet (% af tilsat $^{14}\text{C} \pm \text{SD}$) Retrieved ^{14}C activity (% of added $^{14}\text{C} \pm \text{SD}$)							
Sediment/ testtype <i>Sediment/ test type</i>	CO_2	Vandfase <i>Water phase</i>	Sediment, hydrolyserbare forbindelser ^B <i>Sediment, hydrolyzable compounds^B</i>	Sediment, fulvussyrer ^C <i>Sediment, fulvic acid^C</i>	Sediment, humussyrer ^C <i>Sediment, humic acid^C</i>	Sediment, humin og lerminerale ^D <i>Sediment, humic and clay minerals^D</i>	Total genfindelse <i>Total retrieval</i>
SS, aerob, <i>SS, aerobic</i>	24,3 ± 0,58	19,1 ± 1,9	-	-	-	-	70,0 ^E
LS, aerob, <i>LS, aerobic</i>	12,9 ± 0,52	2,0 ± 0,35	1,4 ± 0,35	14,0 ± 0,92	23,8 ± 0,92	24,2 ± 2,4	78,3
LS, anaerob, <i>LS, anaerobic</i>	14,5 ± 0,19 ^A	0,9 ± 0,12	1,0 ± 0,10	5,0 ± 0,16	14,7 ± 0,46	30,3 ± 1,4	66,4

^A, heraf 0,06% som $^{14}\text{CH}_4$; ^B, ekstraktion med HCl; ^C, ekstraktion med NaOH; ^D, forbrænding af ekstraheret sediment; ^E, forbrænding af ikke-ekstraheret sediment; SD, standardafvigelse mellem fire replikater; ikke bestemt.

^A, hereof 0.06% as $^{14}\text{CH}_4$; ^B, extraction with HCl; ^C, extraction with NaOH; ^D, incineration of extracted sediment; ^E, incineration of non-extracted sediment; SD, standard deviations between four replicates; not determined.

Tabel B2.3

Mineralisering af zinkpyrithion i sediment og havvand under aerobe eller anaerobe forhold. Fordeling og genfindelse af ^{14}C efter inkubering i 42 dage (aerobe forsøg) eller 56 dage (anaerobe forsøg).

Mineralization of zinc pyrithione in sediment and sea water under aerobic or anaerobic conditions. Distribution and retrieval of ^{14}C after an incubation of 42 days (aerobic test) or 56 days (anaerobic test).

Genfundet ^{14}C aktivitet (% af tilsat $^{14}\text{C} \pm \text{SD}$) <i>Retrieved ^{14}C activity (% of added $^{14}\text{C} \pm \text{SD}$)</i>							
Sediment/ testtype <i>Sediment/ test type</i>	CO_2	Vandfase Water phase	Sediment, hydrolyser- bare forbin- delser ^B <i>Sediment, hydrolyzable compounds^B</i>	Sediment fulvussyrer ^C <i>Sediment, fulvic acid^C</i>	Sediment, humussyrer ^C <i>Sediment, humic acid^C</i>	Sediment, humin og lerminerale ^D <i>Sediment, humic and clay minerals^D</i>	Total gen- findelse <i>Total retrieval</i>
SS, aerob, <i>SS, aerobic</i>	5,0 ± 1,2	65,2 ± 1,4	8,3 ± 0,22	13,2 ± 0,52	2,6 ± 0,17	1,0 ± 0,13	95,3
LS, aerob, <i>LS, aerobic</i>	2,8 ± 0,06	31,5 ± 0,66	5,3 ± 0,10	32,7 ± 1,0	9,4 ± 0,16	7,0 ± 0,39	88,7
LS, anaerob, <i>LS, anaerobic</i>	3,7 ± 0,59 ^A	18,8 ± 4,0	2,6 ± 0,15	13,7 ± 1,6	5,3 ± 0,88	33,4 ± 1,9	77,5

^A, heraf 0,11% som $^{14}\text{CH}_4$; ^B, ekstraktion med HCl; ^C, ekstraktion med NaOH; ^D, forbrænding af ekstraheret sediment; SD, standardafvigelser mellem fire replikater.

^A, hereof 0.11% as $^{14}\text{CH}_4$; ^B, extraction with HCl; ^C, extraction with NaOH; ^D, incineration of extracted sediment; SD, standard deviations between four replicates.

Tabel B2.4

Mineralisering af D-glukose i sediment og havvand under aerobe eller anaerobe forhold. Genfindelse af ^{14}C efter inkubering i 42 dage (aerobe forsøg) eller 56 dage (anaerobe forsøg)

Mineralization of D glucose in sediment and sea water under aerobic or anaerobic conditions. Retrieval of ^{14}C after incubation of 42 days (aerobic test) or 56 days (anaerobic test)

Sediment/ testtype <i>Sediment/ test type</i>	CO_2	Vandfase Water phase	Sediment ^B	Total gen- findelse <i>Total retrieval</i>
SS, aerob, <i>SS, aerobic</i>	59,6 ± 2,0	6,0 ± 0,75	12,5 ± 0,89	78,1
LS, aerob, <i>LS, aerobic</i>	52,3 ± 0,76	4,6 ± 0,48	25,5 ± 0,39	82,4
LS, anaerob, <i>LS, anaerobic</i>	58,5 ± 1,9 ^A	3,1 ± 0,38	17,3 ± 0,10	78,9

^A, heraf <0,01% som $^{14}\text{CH}_4$; ^B, forbrænding af ikke-ekstraheret sediment; SD, standardafvigelser mellem fire replikater.

^A, hereof <0.01% as $^{14}\text{CH}_4$; ^B, incineration of non-extracted sediment; SD, standard deviations between four replicates.

Bilag 3 Undersøgelse af effekten af nedbrydning og sorption på den akvatiske toksicitet af DCOI og zinkpyrithion

1. Indledning

Effekten af nedbrydning og sorption på toksiciteten af 4,5-dichlor-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on (DCOI) og zinkpyrithion blev undersøgt i laboratorieforsøg med det marine krebsdyr *Acartia tonsa*. Da især zinkpyrithion nedbrydes fotolytisk, blev forsøgene udført både i mørke og ved konstant eksponering med lys.

2. Materialer og metoder

Sediment og havvand

Denne undersøgelse blev udført med det sandede sediment (SS) og tilhørende havvand, som er beskrevet i bilag 2.

Kemikalier

DCOI (Lot No. 14-SS-18F; renhed, 99,86%) blev leveret af Rohm and Haas Research Laboratories (Spring House, Pennsylvania). Zinkpyrithion (Lot. No. J116659; renhed, 98,9%) blev leveret af Arch Chemicals (Cheshire, Connecticut).

Bioassays

DCOI og zinkpyrithion blev tilsat fra stamopløsninger i henholdsvis methanol (50 μL) og dimethyl sulfoxid (50 μL) til 55-mL serumflasker med 0,5 g tørt sediment. Methanolen fra DCOI- stamopløsningen blev tilladt at fordampe. Herefter tilsattes 7 g sediment (vådvægt) og 35 mL af det tilhørende havvand, der forinden var opsaltet til en saltholdighed på 3,2%. De initiale koncentrationer var 0,1 $\mu\text{g/g}$ for DCOI og 0,025 $\mu\text{g/g}$ for zinkpyrithion. Som gasfase i testsystemet blev tilført ren oxygen, hvorefter serumflaskerne blev lukket med teflonbeklædte gummisepta og aluminiumlåg. En serie af serumflasker blev inkuberet i mørke, mens en parallel serie flasker blev inkuberet i konstant lys. Begge serier af testflasker blev inkuberet ved en temperatur på $20 \pm 2^\circ\text{C}$. De lyseksponerede serumflasker blev inkuberet med bunden i vejret og med en afstand på 5 cm til lysstofrør (Pope FID 18W/33; i alt 14 stk.), der var monteret med ca. 1,8 cm's mellemrum. Den gennemsnitlige lysintensitet i afstanden 5 cm fra lyskilden blev målt til $458 \pm 32 \mu\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ i luft, der omregnes til $342 \mu\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ i vand. Målinger, som VKI har foretaget i Øresund, har vist, at den gennemsnitlige lysintensitet i ca. 1 m's dybde (0,6-1,4 m) var $548 \mu\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ i 1997 og $420 \mu\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$

i 1998 (målinger både i 1997 og 1998 blev foretaget i perioden 9. maj til 30. september i døgnetts lyse timer).

Tre replikate serumflasker fra bioassays blev høstet efter 0, 1, 2, 4, 7 og 14 dage. Før prøvetagning blev flaskerne rystet, hvorefter de blev placeret i mørke i 20 min. for at bundfælde sedimentet. Den vandige fase fra hver replikat blev forsigtigt overført til centrifugeglas, og supernatanten efter centrifugering (1.500 rpm i 15 min.) blev opbevaret i fryser indtil anvendelsen i test med *A. tonsa*.

Den akutte toksicitet over for *A. tonsa* blev undersøgt ved anvendelse af proceduren ISO/FDIS 14669 med den modifikation, at testen blev udført i mørke for at hindre fotolytisk omdannelse af zinkpyrithion. Kontroller i denne undersøgelse omfattede:

- Supernatant (t = 0 d) fra testsystem uden biocid
- Supernatant (t = 0 d) fra testsystem uden biocid, tilsat 50 µL methanol som i test
- Supernatant (t = 0 d) fra testsystem uden biocid, tilsat 50 µL dimethyl sulfoxid som i test
- Supernatant (t = 14 d) fra testsystem uden biocid, inkuberet i mørke som i test
- Supernatant (t = 14 d) fra testsystem uden biocid, eksponeret med lys som i test
- Havvand fra Øresund (sediment SS; jf. bilag 2) opsaltet til 3,2%
- Havvand fra Kattegat opsaltet til 3,2%

Yderligere oplysninger om toksicitetstesten med *A. tonsa* er angivet i rapporten "Ecotoxicological tests of leachates of antifouling paints" (Bjørnstad *et al.* 1999).

Effekten af doseringen med biocider på antallet af bakterier i testsystemet blev bestemt som kimtal (jf. bilag 2). Antallet af kim i en ubehandlet kontrolprøve var $9,1 \cdot 10^5$ pr. mL efter 1 dags inkubering, mens de tilsvarende antal var $1,5 \cdot 10^5$ og $1,4 \cdot 10^5$ pr. mL i prøver doseret med hhv. DCOI og zinkpyrithion.

Bilag 4: Økotoksikologiske data vedrørende DCOI

Tabel B4.1

Økotoksikologiske data vedrørende DCOI.

Ecotoxicological data regarding DCOI.

Art <i>Species</i>	Effekt mål <i>Parameter, end point</i>	Ekspone- ringstid <i>Exposure time</i>	Resultat <i>Result mg/l</i>	Kommentarer <i>Comments</i>	Kilde <i>Source of data</i>
Alger, Algae					
<i>Selenastrum capricornutum</i>	Vækst <i>Growth EC50</i>	120 t <i>120 h</i>	0,032	Statisk, nominal koncentration, under detektionsgrænsen i slutning af eksponering <i>Static, nominal concentration, below detection limit at end of exposure</i>	Forbis 1990
<i>Selenastrum capricornutum</i>	Vækst <i>Growth EC50</i>	120 t <i>120 h</i>	0,036	Nominal koncentration <i>Nominal concentration</i>	Debourg 93
<i>Skeletonema costatum</i>	Vækst <i>Growth EC50</i>	96 t <i>96 h</i>	0,018- 0,026	Nominal koncentration <i>Nominal concentration</i>	Debourg 93
<i>Skeletonema costatum</i>	Chlorophyll <i>EC50</i>	96 t <i>96 h</i>	0,0201	Statisk, nominal koncentration <i>Static, nominal concentration</i>	Shade et al. 93
<i>Skeletonema costatum</i>	Vækst <i>Growth EC50</i>	96 t <i>96 h</i>	0,0139	Statisk, nominal koncentration <i>Static, nominal concentration</i>	Shade et al. 93
Krebsdyr, Crustacea					
<i>Daphnia magna</i>	Immobil. <i>EC50</i>	48 t <i>48 h</i>	0,0052	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse <i>Flow through, analytical confirmation</i>	Burgess 1990
<i>Daphnia magna</i>	Immobil. <i>EC50</i>	48 t <i>48 h</i>	0,0092	Statisk, nominal koncentration (+ xylol) <i>Static, nominal concentration (+ xylene)</i>	Shade et al. 93
<i>Daphnia magna</i>	Immobil. <i>EC50</i>	48 t <i>48 h</i>	0,0216	Statisk, nominal koncentration (opløsningsmiddel afdampet) <i>Static, nominal concentration (solvent stripped)</i>	Shade et al. 93
<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion <i>Reproduction EC50</i>	21 d	0,0012	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse, problemer med opløsningsmiddel <i>Flow through, analytical confirmation, problems with solvent</i>	Ward&Boeri90

Art <i>Species</i>	Effekt mål <i>Parameter, end point</i>	Eksponeringstid <i>Exposure time</i>	Resultat <i>Result mg/l</i>	Kommentarer <i>Comments</i>	Kilde <i>Source of data</i>
<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion <i>Reproduction LOEC</i>	21 d	0,0011	Gennemstrømning, analytisk bekræftelser, problemer med opløsningsmiddel <i>Flow through, analytical confirmation, problems with solvent</i>	Ward&Boeri90
<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion <i>Reproduction NOEC</i>	21 d	0,00063	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse, problemer med opløsningsmiddel <i>Flow through, analytical confirmation, problems with solvent</i>	Ward&Boeri90
<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion <i>Reproduction MATC</i>	21 d	0,00083	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse, problemer med opløsningsmiddel <i>Flow through, analytical confirmation, problems with solvent</i>	Ward&Boeri90
<i>Mysidopsis bahia</i>	LC50	96 t 96 h	0,0047	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse <i>Flow through, analytical confirmation</i>	Boeri&Ward90
<i>Panaeus aztecus</i>	LC50	96 t 96 h	0,0124	Statisk, nominal koncentration <i>Static, nominal concentration</i>	Shade <i>et al.</i> 93
<i>Panaeus aztecus</i>	LC50	96 t 96 h	0,016	Statisk, nominal koncentration <i>Static, nominal concentration</i>	Heitmuller 77
Krabbe <i>Crab</i>	LC50	96 t 96 h	1,312	Statisk, nominal koncentration <i>Static, nominal concentration</i>	Shade <i>et al.</i> 93
Fisk, Fish					
“Fisk” “Fish”	LC50	?	0,010- 0,030	Nominal koncentration <i>Nominal concentration</i>	Debourg 93
<i>Lepomis macrochirus</i>	LC50	96 t 96 h	0,014	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse <i>Flow through, analytical confirmation</i>	Shade <i>et al.</i> 93
<i>Lepomis macrochirus</i>	LC50	96 t 96 h	0,029	Statisk, nominal koncentration (+ xylol) <i>Static, nominal concentration (+ xylene)</i>	Shade <i>et al.</i> 93
<i>Lepomis macrochirus</i>	LC50	96 t 96 h	0,017	Statisk, nominal koncentration (opløsningsmiddel afdampet) <i>Static, nominal concentration (solvent stripped)</i>	Shade <i>et al.</i> 93
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50	96 t 96 h	0,0027	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse <i>Flow through, analytical confirmation</i>	Shade <i>et al.</i> 93
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50	96 t 96 h	0,0097	Statisk, nominal koncentration (+ xylol) <i>Static, nominal concentration (+ xylene)</i>	Shade <i>et al.</i> 93
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50	96 t 96 h	0,0077	Statisk, nominal koncentration (opløsningsmiddel afdampet)	Shade <i>et al.</i> 93

Art Species	Effekt mål Parameter, end point	Eksponeringstid Exposure time	Resultat Result mg/l	Kommentarer Comments	Kilde Source of data
				Static, nominal concentration (solvent stripped)	
<i>Cyprinodon variegatus</i>	LC50	96 t 96 h	0,0205	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse Flow through, analytical confirmation	Shade et al. 93
<i>Cyprinodon variegatus</i>	LC50	96 t 96 h	0,017	Statisk, nominal koncentration Static, nominal concentration	Shade et al. 93
<i>Cyprinodon variegatus</i>	Tidlig livsstadium Early life-stage LOEC	35 d	0,014	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse Flow through, analytical confirmation	Shade et al. 93
<i>Cyprinodon variegatus</i>	Tidlig livsstadium Early life-stage NOEC	35 d	0,006	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse Flow through, analytical confirmation	Shade et al. 93
<i>Cyprinodon variegatus</i>	Tidlig livsstadium Early life-stage MATC	35 d	0,0092	Gennemstrømning, analytisk bekræftelse Flow through, analytical confirmation	Shade et al. 93
<i>Paralichthys olivaceus</i>	LC50	96 t 96 h	0,0061	Semistatisk, nominal koncentration Semi-static, nominal concentration	Kawashima 97a
<i>Pagrus major</i>	LC50	96 t 96 h	0,0052	Semistatisk, nominal koncentration Semi-static, nominal concentration	Kawashima 97b
Andre, others					
Protozoa	100% effekt 100% effect	?	5	Nominal koncentration Nominal concentration	Debourg 93
Musling <i>Mussel</i>	LC50	96 t 96 h	0,850	Gennemstrømning, ingen analyse Flow through, no analysis	Shade et al. 93
Musling, embryo <i>Mussel embryo</i>	Vækst afv. Growth + dev. EC50	48 t 48 h	0,0019	Statisk, nominal koncentration Static, nominal concentration	Shade et al. 93
<i>Crassostrea virginica</i> (østers, oyster)	EC50	48 t 48 h	0,012- 0,024	Nominal koncentration, reduceret eksponeringskoncentration Nominal concentration, declining exposure concentration	Roberts et al. 90
<i>Crassostrea virginica</i> (østers, oyster)	NOEC	48 t 48 h	0,010- 0,018	Nominal koncentration, reduceret eksponeringskoncentration Nominal concentration, declining exposure concentration	Roberts et al. 90
Østers, embryo <i>Oyster embryo</i>	EC50	48 t 48 h	0,0069	Naturligt havvand, statisk, nominal koncentration Natural seawater, static, nominal concentration	Shade et al. 93
Østers, embryo	EC50	48 t	0,024	Naturligt havvand, statisk nominal	Shade et al. 93

Art <i>Species</i>	Effektmå <i>Parameter, end point</i>	Ekspone- ringstid <i>Exposure time</i>	Resultat <i>Result mg/l</i>	Kommentarer <i>Comments</i>	Kilde <i>Source of data</i>
<i>Oyster embryo</i>		<i>48 h</i>		koncentration, lav koncentration i slutning af eksponering <i>Natural seawater, static, nominal concentration, low concentration. at end of exposure</i>	
Østers, embryo <i>Oyster embryo</i>	EC50	48 t <i>48 h</i>	0,0121	Syntetisk havvand, statisk, nominal koncentration, lav koncentration i slutning af eksponering <i>Synthetic seawater, static, nominal concentration, low concentration at end of exposure</i>	Shade <i>et al.</i> 93

Bilag 5: Økotoksikologiske data vedrørende zinkpyrithion

Tabel B5.1

*Økotoksikologiske data vedrørende zinkpyrithion.
Ecotoxicological data regarding zinc pyrithione.*

Art <i>Species</i>	Effektmå <i>Parameter, end point</i>	Ekspone- ringstid <i>Exposure time</i>	Resultat <i>Result</i> mg/l	Kommentarer ¹ <i>Comments</i>	Kilde <i>Source of data</i>
Alger, Algae					
<i>Selenastrum capricornutum</i>	EC50	72+120 t 72+120 h	0,028	Statisk, målt koncentration <i>Static, measured concentration</i>	Ward <i>et al.</i> 94a
<i>Selenastrum capricornutum</i>	LOEC	120 t 120 h	0,018	Statisk, målt koncentration <i>Static, measured concentration</i>	Ward <i>et al.</i> 94a
<i>Selenastrum capricornutum</i>	NOEC	72+120 t 72+120 h	0,0078	Statisk, målt koncentration <i>Static, measured concentration</i>	Ward <i>et al.</i> 94a
Krebsdyr, Crustacea					
<i>Daphnia magna</i>	EC50	48 t 48 h	0,0036	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94d
<i>Daphnia magna</i>	LC50	48 t 48 h	0,0082	Gennemstrømning, målt koncentration +Flow through, measured concentration	Boeri <i>et al.</i> 94d
<i>Daphnia magna</i>	NOEC	48 t 48 h	0,0011	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94d
<i>Daphnia magna</i>	NOEC for- plantning reproduction	21d	0,0027		Olin 1997
<i>Mysidopsis bahia</i>	LC50	96 t 96 h	0,0063	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 93
<i>Mysidopsis bahia</i>	NOEC	96 t 96 h	0,0016	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 93
<i>Americamysis bahia</i>	NOEC forplantning reproduction	50 d	0,0042	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Arch Chemicals 1999a
<i>Americamysis bahia</i>	NOEC længde/vægt af afkom <i>length/weight of offspring</i>	50 d	0,0027	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Arch Chemicals 1999a

Art <i>Species</i>	Effektmå Parameter, end point	Ekspone- ringstid <i>Exposure time</i>	Resultat <i>Result mg/l</i>	Kommentarer ¹ <i>Comments</i>	Kilde <i>Source of data</i>
Fisk, Fish					
<i>Cyprinodon variegatus</i>	LC50	96 t 96 h	0,4	Semistatisk, målt koncentration <i>Semi-static, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94c
<i>Cyprinodon variegatus</i>	NOEC	96 t 96 h	0,2	Semi-statisk, målt koncentration <i>Semi-static, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94c
<i>Ictalurus punctatus</i>	LC50	96 t 96 h	0,035	Gennemstrømning, nominel koncentration <i>Flow through, nominal concentration</i>	Olin 1997
<i>Lepomis macrochirus</i>	LC50	96 t 96 h	0,021	Gennemstrømning, nominel koncentration <i>Flow through, nominal concentration</i>	Olin 1997
<i>Notemigonus crysoleucas</i>	LC50	96 t 96 h	0,02	Gennemstrømning, nominel koncentration <i>Flow through, nominal concentration</i>	Olin 1997
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	LC50	24 t 24 h	10	DC = M	AQUIRE 1999
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50	96 t 96 h	0,0032	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94b
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC	96 t 96 h	0,0016	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94b
<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	LC50	24 t 24 h	10	DC = M	AQUIRE
<i>Pimephales promelas</i>	LC50	96 t 96 h	0,0026	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94a
<i>Pimephales promelas</i>	NOEC	96 t 96 h	0,0011	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94a
<i>Pimephales promelas</i>	LC50	96 t 96 h	0,04	Gennemstrømning, nominel koncentration <i>Flow through, nominal concentration</i>	Olin 1997
<i>Pimephales promelas</i>	NOEC tidl. Livssta- dium <i>early life- stage</i>	32 d	0,00122	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 99
<i>Ptychicheilus oregonensis</i>	LC50	24 t 24 h	10	DC = M	AQUIRE 1999
<i>Salmo gairdneri</i>	LC50	96 t 96 h	0,0032	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentration</i>	Olin 1997

Art <i>Species</i>	Effektmå <i>Parameter, end point</i>	Ekspone- ringstid <i>Exposure time</i>	Resultat <i>Result mg/l</i>	Kommentarer ¹ <i>Comments</i>	Kilde <i>Source of data</i>
<i>Salmo gairdneri</i>	NOEC	96 t 96 h	0,0016	Gennemstrømning, målt koncentration <i>Flow through, measured concentra- tion</i>	Olin 1997
<i>Salvelinus fontinalis</i>	LC50	96 t 96 h	0,008	Gennemstrømning, nominel koncen- tration <i>Flow through, nominal concentra- tion</i>	Olin 1997
Andre, others					
<i>Crassostrea virginica</i> (østers, oyster)	LC50	96 t 96 h	0,022	Målt koncentration <i>Measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94e
<i>Crassostrea virginica</i> (østers, oyster)	NOEC (skalaf- sætning)	96 t 96 h	0,010	Målt koncentration <i>Measured concentration</i>	Boeri <i>et al.</i> 94e

1: DQR = Data Quality Rating. I AQUIRE er studierne vurderet ud fra, hvor komplette beskrivelserne er, med en såkaldt Documentation Code (DC): I = incomplete, M = moderate, C = complete.

1: *DQR = Data Quality Rating. In AQUIRE, the studies are evaluated according to the completeness of the descriptions, with a so-called Documentation Code (DC): I = incomplete, M = moderate, C = complete.*