

FFI RAPPORT

RISIKOVURDERING AV ORGANISKE TINNFORBINDELSER I NORSKE FJORDER OG HAVNER

VOIE Øyvind Albert

FFI/RAPPORT-2003/01490

FFIBM/813/138.2

Godkjent
Kjeller 13. november 2003

Bjørn Arne Johnsen
Forskningsjef

**RISIKOVURDERING AV ORGANISKE
TINNFORBINDELSER I NORSKE FJORDER OG
HAVNER**

VOIE Øyvind Albert

FFI/RAPPORT-2003/01490

FORSVARETS FORSKNINGSINSTITUTT
Norwegian Defence Research Establishment
Postboks 25, 2027 Kjeller, Norge

FORSVARETS FORSKNINGSINSTITUTT (FFI)
Norwegian Defence Research Establishment

UNCLASSIFIED

P O BOX 25
 NO-2027 KJELLER, NORWAY
REPORT DOCUMENTATION PAGE

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE
 (when data entered)

1) PUBL/REPORT NUMBER FFI/RAPPORT-2003/01490	2) SECURITY CLASSIFICATION UNCLASSIFIED	3) NUMBER OF PAGES 27
1a) PROJECT REFERENCE FFIBM/813/138.2	2a) DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE -	
4) TITLE RISIKOVURDERING AV ORGANISKE TINNFORBINDELSER I NORSKE FJORDER OG HAVNER Risk assessment of organotin compounds in Norwegian fjords and harbours		
5) NAMES OF AUTHOR(S) IN FULL (surname first) VOIE Øyvind Albert		
6) DISTRIBUTION STATEMENT Approved for public release. Distribution unlimited. (Offentlig tilgjengelig)		
7) INDEXING TERMS IN ENGLISH:		
a) <u>tbt</u>		IN NORWEGIAN:
b) <u>antifouling</u>		a) <u>tbt</u>
c) <u>risk assessment</u>		b) <u>begroingsmiddel</u>
d) <u>distribution</u>		c) <u>risikovurdering</u>
e) <u>fjord</u>		d) <u>distribusjon</u>
		e) <u>fjord</u>
THESAURUS REFERENCE:		
8) ABSTRACT TBT is a pollution problem along the Norwegian coast. Marine organisms seem to be the most sensible to this environmental pollutant. Effects on the population level have been detected for Dogwhelks. There are fjords and harbours with levels so high that they pose a threat to human health. A lot of places had high levels of TBT in blue mussels even though this was not reflected in the local sediment. Also remote areas far from point sources had high levels of TBT in blue mussels. Thus it seems that polluted sediments is a less problem compared to diffuse sources and the contamination of the water column. Seaqueen, an antifouling agent used by the Defense seem to be an environmental friendly alternative to TBT due to the lower bioaccumulation potential for the compounds present in this agent.		
9) DATE 13. November 2003	AUTHORIZED BY This page only Bjørn Arne Johnsen	POSITION Director of Research

ISBN-82-464-0787-2

UNCLASSIFIED

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE
 (when data entered)

INNHOOLD

	Side	
1	KILDER OG BRUK	7
2	FOREKOMST I MILJØET	8
3	SKJEBNE OG TRANSPORT	9
4	OPPRYDNING AV FORURENSEDE SEDIMENTER - ERFARINGER	10
5	HUMANTOKSIKOLOGI	11
5.1	Virkningsmekanisme	11
5.2	Effekt på organer	11
5.3	Eksposering	11
5.4	Opptak, metabolisme og utskillelse	12
6	ØKOTOKSIKOLOGI	12
6.1	Virkningsmekanisme	12
6.2	Effekter på individnivå	12
6.3	Effekter på populasjoner	12
6.4	Opptak og utskillelse	13
6.5	Metabolisme og biotransformasjon	13
7	ERSTATNINGSSTOFFER	13
8	RISIKOVURDERING AV NORSKE HAVNER	14
8.1	Toksikologiske data	15
8.1.1	Maksimalt tolerbart daglig inntak (MTDI)	16
8.1.2	Oktanol-vann fordelingskoeffisienten (K_{ow})	17
8.1.3	$K_{dsediment}$	17
8.1.4	Biokonsentrasjonsfaktor (BCF)	17
8.1.5	Biosedimentakkumuleringsfaktor (BSAF)	17
8.1.6	Predikert ikke-effekt konsentrasjon i vann ($PNEC_{vann}$)	18
8.1.7	Predikert ikke-effekt konsentrasjon i sediment ($PNEC_{sediment}$)	18
9	RESULTATER	19
10	DISKUSJON	20
10.1	Konklusjon og anbefalinger	21
	Litteratur	25

RISIKOVURDERING AV ORGANISKE TINNFORBINDELSER I NORSKE FJORDER OG HAVNER

1 KILDER OG BRUK

Organiske tinnforbindelser er hovedsakelig frembrakt av mennesker utenom metyltinn som kan produseres ved biologisk metylering. Organiske tinnforbindelser brukes som stabilisatorer i plastråstoffet polyvinylklorid (PVC). De brukes også som katalysatorer i produksjonen av polyuretanskum og silikon. Trisubstituerte organiske tinnforbindelser er brukt som biocider, mot sopp, bakterier, orm, midd, ugress, skjell, insekter, nematoder, og mot vekst på båter. De mest brukte er tributyl, triphenyl og trisykloheksyltinn. Tetrasubstituerte organiske tinnforbindelse er mest brukt som utgangspunkt for fremstilling av de trisubstituerte (IPCS 1997). I Norge er bruken hovedsakelig i bunnstoff til båter og i mindre grad i treimpregneringsmidler, trebeiser desinfeksjonsmidler, konserveringsmidler og rengjøringsmidler (SFT 2001). På grunn av at TBT finnes i en del husholdningsprodukter er TBT påvist også i kommunale kloakk og dagvannsystemer. Dette kan også utgjøre en betydelig kilde for forurensning i havneområder som mottar vann fra urbane områder.

Den totale mengden av tributyltinn (TBT) brukt i Norge etter 1988 er dominert av bruk som begroingsmiddel på båter større en 25 meter (ca. 30 tonn pr år), og til maling og beis (ca. 20 tonn pr år) og treimpregnering (ca. 8 tonn pr år). Den totale mengden med TBT i året er således 58 tonn. Tidligere ble også TBT brukt i stor grad i akvakulturindustrien. Et forbud mot slikt bruk ble imidlertid introdusert i 1989/1990. Omtrent 5 % av TBT brukt til treimpregnering, og 90 % av den mengden som brukes til begroingsmiddel forventes å frigjøres til miljøet (Berge et al 1997). Det betyr at ca. 30 tonn av TBT årlig ender opp i det marine miljø (Høygaard 1999). Det har vært hevdet at hovedkilden for TBT og andre organiske tinnforbindelser til akvatiske systemer er begroingsmidler, men det er nylig oppdaget at kommunalt spillvann og slam også kan være en betydelig kilde. Sandblåsing av skip for å fjerne gammel maling kan også være en sekundær kilde for havner med tørrdokk. Eldre kilder for TBT til norske kystvann kan ikke ekskluderes (Berge et al 1997).

Kilder	Forbruk 1998	Tilførsel til miljøet 1998	Forbruk 1999	Tilførsel til miljøet 1999	Kommentarer
Bunnstoff	28,2	28,2	28,3	25,5	90 % av omsatt bunnstoff antas å nå miljøet.
Treimpregnering	6,6	0,3	5,0	0,25	5 % av omsatte treimpregneringsmidler antas å nå miljøet.
Andre produkter	25		0,1	0	Hovedsakelig lakk- og malingsprodukter. Slike produkter skal leveres som spesialavfall.
Forurensede sedimenter					Mangler tall.
Forurenset grunn					Mangler tall.
SUM	59,8	28,5	33,4	25,75	

Tabell 1.1 Årlig forbruk og tilførsler til miljøet av TBT i Norge i tiden 1998-1999.

Norge har en nasjonal målsetning om å redusere bruken av tributyltinnforbindelser vesentlig, senest innen 2010 (Stortingsmelding 25). Norge har vært en av pådriverne for å stanse bruken av TBT i bunnstoff på skip. Høsten 1998 godtok IMOs miljøkomité en resolusjon som forbyr påføring av TBT-holdig bunnstoff etter 2003 og tilstedeværelse etter 2008. Det forventes at dette vil føre til en reduksjon i forekomsten av imposex hos purpurneglen (Stortingsmelding 25). Videre har man et mer langsiktig miljømål som går på å stanse utslippene fullstendig innen 25 år (Høygaard 1999). Bruk av TBT som bunnstoff har inntil nylig begrenset seg til båter på over 25 meter og da bare med tillatelse fra Statens forurensningstilsyn (SFT). SFT har regulert kvoter for hvor mye TBT som skal omsettes i året. En overskridelse av denne reguleringen blir straffet med strenge bøter (Høygaard 1999). Kvotefordelingen for 1999/2000 var Jotun A/S (15,5 tonn), Internasjonal Maling A/S (7,5 tonn), Star Maling og Lakkfabrikk A/S (0,1 tonn), Hempel Ifa Coating A/S (5,5 tonn) og Sigma Coating A/S (0,5 tonn). I tillegg har det vært forbud mot å omsette TBT-holdig bunnstoff med lekkasjerate over IMOs anbefalte grense på $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag}$ ved 25°C (Høygaard 1999). All bruk av TBT er imidlertid forbudt fra 2003 etter "Forskrift om begrensninger i bruk m.m. av enkelte farlige kjemikalier". Forsvaret sluttet å bruke TBT i 1996, men likevel kan det ta lang tid før dette stoffet blir borte i miljøet på grunn av relativt lang halveringstid.

2 FOREKOMST I MILJØET

Konsentrasjoner av tinnorganiske forbindelser har blitt målt på målestasjoner langs hele kystlinjen. Tall fra 10 år tilbake viser at de fleste fjorder og havner har sedimenter med konsentrasjoner som ligger under $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ tørrvekt. Sedimenter fra 14 steder har konsentrasjoner på over $1000 \mu\text{g}/\text{kg}$ t.v. Disse målingene kan imidlertid ikke sees på som landsdekkende. Det mangler fortsatt mange data fra mange steder før man har en fullstendig

oversikt over forurensningssituasjonen. Det er konstatert forhøyede nivåer av TBT i blåskjell og purpursnegl. I blåskjell var gjennomsnittsverdien 700 µg/g t.v. Maksimum og minimumskonsentrasjonen var 16649 og 35 µg/g t.v. En oversikt over målinger av TBT i sedimenter og blåskjell i Norge er oppsummert i tabell 10.1 og 10.2. En del av de høye konsentrasjonene i blåskjell er relatert til skipsverft, tørrdokker og andre båtaktiviteter, men det er også observert høye konsentrasjoner langt fra punktkilder (NIVA 1997). Det er observert skader på forplantningsorganer hos snegler i belastede lokaliteter, men det er også observert skader langt fra punktkilder (SFT 2001). Det er funnet høye konsentrasjoner av TBT i Forsvarets havneområde ved Haakonsvern som følge av tidligere bruk av TBT som bunnstoff på Forsvarets fartøyer (NIVA 1994, FFI 2000). I sedimenter utenfor Minerydderkaia ble det i 1994 funnet opp til 100 000 µg/kg (NIVA 1994).

3 SKJEBNE OG TRANSPORT

Organiske tinnforbindelser vil i akvatiske systemer forekomme på forskjellige kjemiske former avhengig av pH, temperatur, ionisk sammensetning og styrke. Høy konsentrasjon av Cl⁻ favoriserer dannelsen av TBTCI og TPTCI i sjøvann. I sjøvann hvor TBT opptrer i løsning på formen TBTO ble det funnet en pH-avhengig likevektsblanding av TBT⁺ og TBTCI, TBTO og TBT⁺HCO₃⁻. De mest forekommende formene var TBT⁺ og TBTCI ved pH < 7, og en blanding av TBTCI, TBTOH, og TBT⁺HCO₃⁻ ved pH 8 (Fent, 1996). I aerobe sedimenter ble TBT-acetat og TBTCI værende på samme form, mens TBTO ble konvertert til TBTOH. I anaerobe sedimenter ble også TBT acetat og TBTCI konvertert til TBTOH. Studier av organiske tinnforbindelser i akvatiske systemer tyder på at de for det meste forekommer som nøytrale hydroksider ved normale miljøbetingelser (Fent 1996). For opptak i organismer betyr kjemisk form mye. Ladede organiske tinnforbindelser vil i liten grad tas opp ettersom de ikke kan passere biologiske membraner, mens nøytrale TBT forbindelser, TBTOH, og TBTCI lett tas opp (Fent 1996). Som konklusjon vil opptaket organiske tinnforbindelser i organismer være favorisert ved normale miljøbetingelser. I akvatiske miljøer vil organiske tinnforbindelser bindes reversibelt til uorganiske partikler som leire, jernoksider og oksygenhydroksider, og til humussyrer og organiske partikler. Bindings og frigjøringshastigheter karakteriseres som raske i sammenlikning med andre organiske miljøgifter som ofte finnes i sediment. Tinnorganiske forbindelser har generelt lav bindingskapasitet til rene mineraler. TBT vil i hovedsak være bundet til mindre partikler. Resultater fra Horten havn viste at den største andelen av TBT var assosiert med partikler mindre enn 6 µm (Norconsult, 2003). Fordelingskoeffisienten mellom TBT i sediment og TBT i vann er i størrelsesorden 30-80 l/kg målt i Horten Havn (Norconsult, 2003). Målinger fra andre steder i verden viser at dette forholdet kan variere mye, men konsentrasjonen i sedimentet i forhold til overflatevannet er gjerne i størrelsesorden 1 – 1000 (Fent, 1996). Konsentrasjonen i skjell og fisk ligger gjerne høyere enn konsentrasjonen i sedimentet (Fent 1996). TBT er også funnet i marine pattedyr (Fent, 1996). TBT er forholdsvis kjemisk stabil ved normale miljøbetingelser og har halveringstider i akvatiske sedimenter på et par år. Halveringstiden skyldes delvis at TBT biodegraderes og frigjøring til vannmassene, hvor biodegradering har størst betydning (Watanabe et al 1995). Det er flere studier fra steder i verden hvor halveringstider er estimert til opp til 15 år (Maguire 2000). Dette tilsier at TBT må

karakteriseres som persistent i akvatiske miljø. Kjemisk nedbrytning og tap til luft forekommer i liten grad, mens biologisk nedbrytning, fortynning med omkringliggende vannmasser og sedimentering er de viktigste årsakene til halvering (Fent 1996). Nedbrytningsprodukter av TBT som dannes ved debutylering, dibutyltinn og monobutyltinn, er mindre giftige enn TBT (Norconsult, 2003).

4 OPPRYDNING AV FORURENSEDE SEDIMENTER - ERFARINGER

I Norge utføres det for tiden fem pilotprosjekter på opprydning av forurensete sedimenter. Noen av disse lokalitetene er har forhøyede nivåer av TBT. I Sandefjord er pilotprosjektet ferdigstilt og resultatene av opprydningen ble vist på Miljøringens sedimentkonferanse i november 2003. Resultatene viste en tilfredstillende reduksjon av miljøgiftene PAH og PCB. Det var imidlertid tegn på at konsentrasjonen av TBT er på vei opp igjen rett etter at tiltaket var avsluttet. Oppsett av sedimentfeller viste at det ble deponert partikler i det oppryddede området. Disse partiklene inneholdt høye konsentrasjoner av TBT. Dette skyldtes vesentlig at TBT forflyttes langs bunnen, bundet til partikler, men også at partikler høyere opp i vannsøylen hadde høye konsentrasjoner av TBT. I forbindelse med opprydningen har det blitt avdekket et par kunnskapshull. For det første har man for dårlig kunnskap om spredning av TBT bundet til partikulært materiale som følge av fergetrafikken i området. For det andre er det usikkert om TBT blir tilført området fra kilder på land.

De fysiske kjemiske egenskapene og feltundersøkelser viser at TBT er et mye mer mobilt kjemikalie enn andre organiske miljøgifter som PAH og PCB. Denne mobiliteten øker risikoen for at TBT kan transporteres fra ikke oppryddet områder og inn i områder som er ryddet opp. Et typisk trekk ved fordelingen av TBT i sedimentene utenfor Sandefjord er at den er mer homogen enn for tungmetaller, PAH og PCB. Dette ble også observert i et annet pilotprosjekt utenfor Vadsø. Det anbefales at sedimentet utenfor Haakonvern undersøkes nå, etter at opprydningen av forurenset sediment er ferdig, for å undersøke om nivået av TBT fortsatt er høyt også her.

5 HUMANTOKSIKOLOGI

5.1 Virkningsmekanisme

Den toksiske effekten av organiske tinnforbindelser har sammenheng med at de er kraftige inhibitor av metabolske prosesser. Blant disse er forstyrrelse av Ca^{2+} - homeostasen, samt induksjon av celledød, inhibisjon av oksidativ fosforylering og ATP-syntese, inhibisjon av ionepumper og forstyrrelse av cellemembranen, inhibisjon av cytokrom P450-systemet, inhibisjon av intracellulære enzymer, forstyrrelse av hemoglobin metabolismen (Fent 1996).

5.2 Effekt på organer

Effekten av organiske tinnforbindelser på pattedyr er meget lik de effektene man finner på akvatiske organismer og inkluderer målorganer som immunsystemet, nervesystemet, hud og øye. Imidlertid mangler effektene funnet ved lave konsentrasjoner på reproduksjonen av skjell og snegler sidestykke hos akvatiske vertebrater og pattedyr (Fent 1996). Immunologiske effekter har sammenheng med at tymus får toksiske skader. I tillegg har man observert en forstyrrelse av fagocyttsystemet. Det er observert at denne effekten har sammenheng med forstyrrelse av Ca^{2+} -homeostasen (Fent 1996). De nevrotoksiske egenskapene til trietyltinn (TET) ble gjort kjent etter en tragisk ulykke i 1954 i Frankrike hvor over 100 mennesker mistet livet. Disse menneskene utviklet markerte nevrotoksiske symptomer og fikk store ødemer i cerebralt hvit materie (Fent 1996). Videre er det observert at arbeidere ved en kjemifabrikk som var eksponert for trimetyltinn (TMT) utviklet symptomer som inkluderte forvirring, hukommelsestap, orienteringsvansker, søvnløshet, humørforandringer, og generell utilpasshet. Morfologisk er TET forbundet med ødemer og oppsplitting av myelin i sentralnervesystemet, mens TMT er assosiert med, og isolert til død av nevroner (Fent 1996). Forsøk tyder på at også TBT og TPT har effekter på nervesystemet, men i mindre grad enn TMT og TET (Fent 1996). Organiske tinnforbindelser har generelt irriterende egenskaper for hud og øyer og øvre del av luftveiene hos pattedyr, noe som også har gjort utslag på arbeidere som holder på med disse forbindelsene (Fent 1996). Problemet med hudskade blir forverret med at responsen først kommer etter viss tid (IPCS 2001). Det er ikke klart hvorvidt organiske tinnforbindelser er kreftfremkallende. Foreløpige studier tyder i det minste på at de ikke er spesielt potente, selv om man har observert diverse effekter på arvematerialet i laboratoriet (Fent 1996).

5.3 Eksponering

I 1954 fikk man 200 tilfeller av forgiftning ved medisinerings av dietyltinn diodid. Eksponering er også rapportert for arbeidere som har inhalert damp av organiske tinnforbindelser (IPCS 1997). Eksponering av arbeidere skjer gjerne i forbindelse med fabrikkingen av disse forbindelsene, i bruk og fjerning av TBT-holdig maling, og ved bruk av TBT til treimpregnering. Eksponering av befolkningen for øvrig skjer ved inntak av kontaminert sjømat og ved privat bruk av treimpregneringsmidler (IPCS 1997). I disse tilfellene kan eksponering skje ved

inhalasjon, oralt inntak, hudkontakt og øyekontakt (IPCS 1997).

5.4 Opptak, metabolisme og utskillelse

Organiske tinnforbindelser tas lett opp gjennom tarmen (20–50 %), og gjennom huden (10 %). TBT blir i kroppen distribuert til ulike organer, primært leveren og nyrene, og i mindre grad til milten, fettvev, lungene, hjernen og muskler. TBT krysser blod – hjerne barrieren og kan også krysse placenta og distribueres til fosteret (IPCS 1997). Metabolismen i mennesker er forholdsvis rask. Allerede etter tre timer etter administrasjon kan man oppdage metabolitter i urinen (IPCS 1997). I mennesker og pattedyr generelt blir TBT dealkylert i leveren til DBT, MBT og uorganisk tinn og hydroksylerte tinnforbindelser via cytokrom P450 - systemet (Fent 1996). Dette systemet blir imidlertid inhibert av TBT ved høye nok konsentrasjoner (Fent 1996). Utskillelsen via gallen skjer i større grad enn utskillelse via nyrene (IPCS 1997).

6 ØKOTOKSIKOLOGI

6.1 Virkningsmekanisme

Mange viktige prosesser er funnet påvirket i cellen. Blant disse er forstyrrelse av Ca^{2+} -homeostasen, samt induksjon av apoptose, inhibisjon av oksidativ fosforylering og ATP-syntese, inhibisjon og avkobling av fotofosforylering i kloroplaster, inhibisjon av ionepumper og forstyrrelse av cellemembranen, inhibisjon av cytokrom P450-systemet, inhibisjon av intracellulære enzymer, forstyrrelse av hemoglobin metabolismen (Fent 1996).

6.2 Effekter på individnivå

Organiske tinnforbindelser er blant de mest toksiske for akvatiske organismer (Fent 1996). Akvatiske organismer kan påvirkes av TBT på alle stadier i livssyklusen, men tidlige stadier i livet er spesielt sensitive. Effekter av TBT er observert ved mange forskjellige endepunkter som forplantningsdyktighet, klekkesuksess, dødelighet, organforandringer og adferd (Fent 1996). Også immunotoksiske effekter er funnet i fisk i likhet med de effekter som er funnet hos pattedyr (Fent 1996).

6.3 Effekter på populasjoner

I mange områder er det funnet nivåer av organiske tinnforbindelser som overskrider testkonsentrasjoner som gir effekter i laboratoriet. Et eksempel er egglegging hos ferskvannsnegler hvor man har sett en reduksjon ved konsentrasjoner ned til 1 ng/l (Fent 1996). I slutten av 70 årene begynte man å se effekter av organiske tinnforbindelser på østerspopulasjoner, noe som resulterte i store økonomiske tap. Det viste seg at stillehavsøstersen *Crassostrea gigas* begynte å utvikle anormale skall. Effektene har blitt observert helt ned i 2 ng/l. En viktigere effekt i på populasjonsnivå er imidlertid effekt på reproduksjonen i form av utvikling av imposex noe som har blitt observert ved en konsentrasjon på 1 ng/l. Slike effekter har ført til at

enkelte arter av snegler er fraværende langs mange kystområder. Denne spesielle effekten er sannsynligvis forårsaket av inhibisjon av cytokrom P450 - systemet (Fent 1996). I Norge er det observert en markant effekt av TBT på marine snegler. TBT forårsaker en induksjon av mannlige kjønnskarakteristika i hunner, noe som er kjent som imposex. Dette har blitt studert i purpursnegl (*Nucella lapillus*) i 41 populasjoner samlet inn i perioden 1993–1995 langs Norskekysten (Følsvik et al 1998). Grader av imposex ble funnet langs hele Norskekysten, unntagen på fire referanselokaliteter i Finnmark. Dette indikerer at nesten hele Norskekysten har konsentrasjoner av TBT i vannet som overskrider tålegrensen for purpursnegl. Konsentrasjonen i populasjoner som ikke var påvirket av TBT med tanke på utvikling av imposex hadde konsentrasjoner av TBT som var under deteksjonsgrensen (7 ng/g t.v.). Konsentrasjonen av TBT i de påvirkede populasjoner lå på mellom 48–1096 ng/g t.v. Det ble funnet en positiv korrelasjon mellom konsentrasjonen av TBT i sneglene og graden av imposex i populasjonen (Følsvik et al 1999). Ellers har man ved organiske tinnforurensinger observert forandringer i sammensetningen av arter når det gjelder dyre og planteplankton (Fent 1996).

6.4 Opptak og utskillelse

Organiske tinnforbindelser blir lett opptatt i organismer. Biokonsentrasjonsfaktorer varierer voldsomt mellom ulike arter (Fent 1996) og er konsentrasjonsavhengig (Zuolian and Jensen 1989). Baser på oktanol-vann fordelingskoeffisienten som ligger på mellom 3,0 og 4,0 skulle man ikke forvente en akkumulering på lik linje med forbindelser som polyklorerte biefenyler (Maguire 2000). Typisk ligger biokonsentrasjonsfaktoren (BCF) mellom 500 til 1000 for fisk, mens den er 10000 og høyere for bløtdyr (Fent, 1996). Målinger av BCF for TBT i blåskjell viser en variasjon fra <5000 til >50000, hvor konsentrasjonen i vannet varierer fra 450–50 ng/l. Forsøk med laks viste at laks eksponert for 0,1 µg/l akkumulerte 0,37 mg/kg v.v. i leveren (Davies and McKie 1987). Bioakkumuleringen for TBT er større enn den man kunne forvente ut fra stoffets oktanol-vann fordelingskoeffisient (Maguire 2000). På grunn av langsom metabolisme av disse forbindelsene, vil halveringstiden i akvatiske organismer være lang, noe som bidrar til økt bioakkumulering (Fent 1996). Utskillelsen i ulike mollusker varierer kraftig hvor det er målt halveringstider fra 1,9 til 40 dager (Page et al 1995). Det er også vist at TBT kan biomagnifiseres i næringsnettet (Nendza et al., 1997).

6.5 Metabolisme og biotransformasjon

I invertebrater forekommer en dealkylering slik som for pattedyr via cytokrom P450-systemet. Denne biotransformasjonen er imidlertid langt mindre effektiv enn for pattedyr og enkelte arter viser dårlig evne til å metabolisere TBT (Fent 1996). For fisk ble det også i liten grad funnet metabolisme av organiske tinnforbindelser selv om det er en viss aktivitet av cytokrom P450-systemet (Fent 1996).

7 ERSTATNINGSTOFFER

Den vanligste erstatningen for TBT i dag er Cu-forbindelser tilsatt ”booster biocider”, hvor

”booster biocider” er organiske forbindelser av mange forskjellige typer. Booster biocider er selvsagt giftige for akvatiske organismer og kan derfor ha langtidseffekter i akvatiske miljøer. Det er tre faktorer som gjør at et stoff klassifiseres som miljøgift; høy bioakkumulering, høy toksisitet, og lav nedbrytning. Forsvaret benytter en stoffblanding med handelsnavnet Seaqueen (tabell 6.1). Seaqueen inneholder ikke stoffer som bioakkumuleres, noe som reduserer miljørisikoen betraktelig. Enkelte biocider har vist seg å være meget persistente slik som diurolog og Irgarol 1051 (Thomas et al 2002). Dermed kan man ikke utelukke at man gradvis kan bygge opp økotoksiske nivåer av disse stoffene over tid. Pyritrioner slik som finnes i Seaqueen nedbrytes imidlertid raskt til ikke toksiske stoffer i det akvatiske miljø (Turley et al 2000). Dette gjør at Seaqueen kan vise seg som et egnet alternativ til TBT. Det er fortsatt mangelfull kunnskap om langtidseffekter av en del av biocidene som er på markedet. Derfor er det foreslått at man utsetter en utstrakt bruk av disse inntil kunnskapshullet er dekket (Voulvoulis et al 2002). Et problem med ”booster biocider” er at de forekommer på så mange ulike kjemiske formler. Dermed vanskeliggjøres overvåkingen ved at det er mange stoffer som prøvene må analyseres for. En annen ting er at man kan få en additiv miljøkonsekvens av stoffene selv om de hver for seg forekommer ved konsentrasjoner lavere enn deteksjonsgrensene. En løsning på dette kunne være at myndighetene foreløpig kun tillater en type biocid. Uansett bør all bruk og omsetning av biocider inn under en eller annen form for regulering.

Kjemisk navn	% enkeltstoff av stoffblanding	Klassifisering
dikobberoksid	10-25	Xn;R22
xylol	10-25	R10, Xn;R20/21, Xi;R38
sinkoksid	10-25	N;R50/53
kolofonium	2,5-10	R43
etylbenzen	2,5-10	F;R11, Xn;R20
lavtkokende nafta (uspes)	2,5-10	R10, Xn;R65, Xi;R37, R66,67, N;R51/57
trikresylfosfat	1-2,5	Xn;R21/22, N;51/53
kobberpyritrion	1-2,5	T+;R26, Xn;R22, Xi;R38,41, N;R50
propylenglykolmonometyleter	1-2,5	R10

Tabell 7.1 Opplysninger om kjemisk sammensetning av Seaqueen.

8 RISIKOVURDERING AV NORSKE HAVNER

Det ble samlet inn måledata fra fjorder og havner i Norge fra sedimenter og blåskjell. For å finne ut noe om betydningen av denne forurensningssituasjonen ble det utført en risikovurdering av TBT for å finne hvilket nivå i sedimenter og organismer som kan utgjøre risiko for helse og miljø. Risikovurderingen ble basert på FFI-Rapporten ”Risikovurdering av sjøforurensninger” (Voie og Storstenvik 2001). For å utføre risikovurderingen ble det gjort en innsamling av nødvendige parametere fra tilgjengelig litteratur. Nedenfor følger en beskrivelse av disse parameterne. Det ble også gjort en innsamling av økotoksikologiske og humantoksikologiske

data. Disse er oppsummert i tabell 8.1 og 8.2. I tillegg er sentrale parametere diskutert i kapittel 8.1.1 til 8.1.7

8.1 Toksikologiske data

Parametre	Symbol	Enhet	Anvendt verdi "barn"
Daglig inntak av sediment	DI_s	kg tv/dag	0,01
Daglig inntak av fisk	DI_f	kg vv/dag	0,07
Daglig inntak av overflatevann	DI_v	l/dag	0,05
Absorpsjonsfaktor	AF	-	1
Absorpsjonsrate for hud for eksponering av sediment	AR_s	(1/dag)	0,24
Hudareal for eksponering av sediment	HA_s	m ²	0,28
Hudareal for eksponering av overflatevann	HA_v	m ²	0,57
Absorpsjonsrate for hud for eksponering av overflatevann	AR_v	[(mg/m ²)/(mg/l)]/time	0
Hudadherensrate for sediment	AD	mg/m ²	5100
Matriks faktor	M_f	-	0,15
Eksponeringsfrekvens	EF	dager/365 dager	0,082
Kroppsvekt	KV	kg	15
Innhold av suspendert materiale i overflatevann	IS_v	kg/liter	0,00003
Eksponeringstid for sediment	ET_s	timer/timer	0,33
Kontaminert fraksjon	KF	-	0,5
Eksponeringstid for overflatevann	ET_v	timer/dag	2
Oktanolvann-fordelingskoeffisient		-	1
Eksponeringsfrekvens for overflatevann	EF	dager/365 dager	0,082
Eksponeringsfrekvens for suspendert materiale	EF	dager/365 dager	0,082
Egenvekt sediment	EV_s	kg/liter	1,3
Grenseverdi Oktanol-vann-koeff.	LK	-	3
Fraksjon organisk karbon i sediment	F_{ocs}	-	0,058
Fraksjon vann i sediment	F_{vs}	-	0,4
Egenvekt partikulært materiale	EV_m	-	1,3
Fraksjon organisk karbon i partikulært materiale	F_{ocm}	-	0,116
Fraksjon vann i partikulært materiale	F_{vm}	-	0,4
Fortynningsfaktor for sediment	T_s	-	0,04
Fortynningsfaktor for partikulært materiale	T_m	-	9,20E-06

Tabell 8.1 Eksponeringsdata for risikovurdering av TBT i norske havner og fjordsystemer.

Parameter	Data	Referanse
Molekylvekt	595,62	
Økotoksikologi		
Alger	EC ₅₀ = 1,0e-3 - 13 µg/l	Miana et al 1993
Alger	EC ₅₀ = 0,3 - 1 µg/l	Berge and Walday 1999
Alger	EC ₅₀ = 0,1 - 0,4 µg/l	Fent 1996
Alger	NOEC = 18 µg/l	IPCS 1990
Alger	LOEC = 0,1 µg/l	Berge and Walday 1999
Dyreplankton	EC ₁₀ = 5 ng/l	Hall 1998
Dyreplankton	LC ₅₀ = 0,023 - 5,5 µg/l	Fent 1996
Piggghuder	LC ₅₀ = 2,22 µg/l	Stronkhorst et al 1999
Tangloppe	LC ₅₀ = 0,53-2,0 µg/l	Fent 1996
Krepsdyr	LC ₅₀ = 0,3-0,42 µg/l	Fent 1996
Krepsdyr	EC ₅₀ = 0,02 µg/l	Maguire 2000
Krepsdyr	NOEC = 0,09 µg/l - 0,5 µg/l	IPCS 1990
Krepsdyr	LOEC = 0,01 µg/l - 0,3 µg/l	Berge and Walday 1999
Fisk	EC ₅₀ = 7,7 - 31 µg/l	Berge and Walday 1999
Fisk	LC ₅₀ = 0,4-7,1 µg/l	Fent 1996
Fisk	EC ₁₀ = 2 µg/l	Hall 1998
Fisk	NOEC = 0,41 µg/l	Manning et al 1999
Fisk	NOEC = 0,05 µg/l	Fent 1996
Blåskjell	NOEC = 6 ng/l	Lapota et al 1993
Skjell	LC ₅₀ = 0,01 - 1,3 µg/l	Fent 1996
Snegle	LOEC	Bryan et al 1989
Børsteorm	EC ₅₀ = 224 mg/kg sediment	Meador and Rice 2001
PNEC _{vann}	10 ng/l	EPA 1997
PNEC _{sediment}	2,9 ng/kg	
Akkumulering		
BSAF	2,6	Meador and Rice 2001
BCF	10000	Knutzen et al 1995
log K _{ow}	3,74	Fent 1996
Adsorpsjon/fasefordeling		
K _{dsediment}	3000 l/kg	Fent 1996
K _{oc}	90800	Maguire 2000?
Vannløselighet	4,0 mg/l	Maguire 2000?
H	2,0e-5	EPA 1997
Human toksikologi		
Oralt inntak		
MTDI(TRV)	3,0e-4 mg/kg · d	EPA 1997
Deteksjonsgrenser	0,7 ng/g t.v.	

Tabell 8.2 Toksikologiske data for risikovurdering av TBT i norske havner og fjordsystemer.

8.1.1 Maksimalt tolerbart daglig inntak (MTDI)

Maksimalt tolererbart daglig inntak (MTDI) er fastlagt av Environmental Protection Agency (EPA) i 1997 og tar hensyn til ikke-kreftfremkallende effekter. Immunotoksisitet hos rotter er den mest følsomme effekten som bestemmer MTDI. En sikkerhetsfaktor på 100 er brukt på den lavere del av 95 % konfidensintervallet på immunotoksisitet hos rotter. Dermed endte man opp med en verdi på 0,0003 mg/kg × dag. En MTDI-verdi på kreftfremkallende effekter kan p.g.a manglende datamateriale ikke fremskaffes (EPA 1997).

8.1.2 Oktanol-vann fordelingskoeffisienten (K_{ow})

Forsøk viser at K_{ow} varierer for ulike kjemiske former av TBT og ulik pH. K_{ow} -verdier på mellom 2,3 og 4,4 ble funnet ved forskjellige pH for forbindelsene TBTO og TBTCl. En Log K_{ow} -verdi på 3,74 ble funnet for TBTO ved pH mellom 7,0 og 8,0 i saltvann. Liknende verdier ble funnet for TBTCl. Da pH i sjøvann ligger på mellom 7,0 og 8,3 ble det valgt en Log K_{ow} -verdi på 3,74 som standardparameter til risikovurderingen.

8.1.3 $K_{dsediment}$

Denne verdien forteller om fordelingen av TBT mellom sediment og vann. Som sagt har TBT en moderat tendens til å binde seg til partikler. Estimerte $K_{dsediment}$ verdier fra forskjellige sedimenter fra ferskvann og marine områder varierte mellom 0,34 og 64×10^3 l/kg, men med majoriteten av verdiene mellom $1,0 - 3,0 \times 10^3$ l/kg (Maguire 2000). I Horten Havn ble det funnet en verdi på mellom 30 og 80 l/kg. I risikovurderingen er det tatt utgangspunkt i en verdi på 320 l/kg.

8.1.4 Biokonsentrasjonsfaktor (BCF)

Målinger av BCF for TBT i blåskjell viser en variasjon fra <5000 til >60000. Denne store variasjonen skyldes at BCF-verdiene øker ved lavere vannkonsentrasjoner av TBT (Zuolian and Jensen 1989). Høyest BCF-verdi ble observert ved en vannkonsentrasjon på 50 ng/l, mens den laveste BCF-verdien ble observert ved en vannkonsentrasjon på 450 ng/l. Disse verdiene ble målt i blåskjell under naturlige forhold i en småbåthavn kontaminert med organiske tinnforbindelser fra småbåter (Zuolian and Jensen 1989). For fisk ligger BCF-verdiene lavere enn for blåskjell (400-1000) (Maguire 2000). Tatt i betraktning at man i risikovurderingen må operere med en generell BCF-verdi for alle marine organismer er det tatt utgangspunkt i en generell BCF-verdi på 10000 for TBT.

8.1.5 Biosedimentakkumuleringsfaktor (BSAF)

BSAF måles i felt ved å måle konsentrasjonen av TBT i ulike organismer og dele med konsentrasjonen i det lokale sediment. Hensikten med denne faktoren er i likhet med BCF å kunne bestemme konsentrasjonen i fisk og annen sjømat basert på konsentrasjonene i sedimentet. Fordelen med BSAF i forhold til BCF er at denne faktoren tar mer hensyn til ulike trofiske nivå, noe som gjenspeiler høyere verdier for høyere trofiske nivåer. Her er det også mulig å operere med organismer som fugler og marine pattedyr, som man naturlig nok ikke kan bruke BCF verdier på. Litteraturen indikerer en variasjon på BSAF verdier for TBT mellom 1,93 – 23,26 (Pereira et al 1999, Voie og Storstenvik 2001). I denne risikovurderingen er det tatt utgangspunkt i en generell BSAF verdi på 12 utledet i en tidligere rapport (Voie og Storstenvik 2001).

8.1.6 Predikert ikke-effekt konsentrasjon i vann ($PNEC_{vann}$)

Det er den beregnede høyeste konsentrasjonen i vann som ikke forventes å gi effekter på organismer. Stor usikkerhet i datagrunnlaget gjør at man må ta høyde for dette ved å benytte høye sikkerhetsfaktorer. I tilfellet med TBT finnes det mange økotoksikologiske data, noe som gjør det lett å antyde en PNEC verdi uten å benytte en høy sikkerhetsfaktor. Den laveste NOEC-verdien for undersøkte organismer er for blåskjell på 6 ng/l (Lapota et al 1993). Effekter på snegl er observert ned i konsentrasjoner på 1 ng/l (Fent 1996). Vannkvalitetskriterier i Canada og Storbritannia er satt til 1–2 ng/l (Berge et al 1997). EPA har satt en "predicted no effect concentration" for vann ($PNEC_{vann}$) på 10 ng/l. I miljørisikovurderingen ble det tatt utgangspunkt i EPAs PNEC verdi.

8.1.7 Predikert ikke-effekt konsentrasjon i sediment ($PNEC_{sediment}$)

Det er den beregnede høyeste konsentrasjonen i sediment som ikke forventes å gi effekter på organismer. Det er observert LC_{50} verdier på 1–2 ng/g for bunnlevende fauna (Stronkhorst et al 1999; Gomez-Ariza et al., 2000). I følge den mye brukte Factorial Application Method (FAME) skal man benytte en sikkerhetsfaktor på 1000 på slike data (Voie og Storstenvik, 2001). Dermed havner man på en $PNEC_{sediment}$ på 2 ng/kg sediment. I Nederland operer man med "target" verdier på 2,9 ng/kg, noe som tilsvarer denne verdien.

9 RESULTATER

Normverdi	Sediment	Vann	Biota
Helserisiko	100 µg/kg t.v.	13 ng/l	130 µg/kg
Økologisk risiko	80 µg/kg t.v.	10 ng/l	100 µg/kg

Tabell 9.1 Forslag til normverdier for sedimenter for TBT basert på helse- og miljørisikovurderinger

Problemet med en fastsettelse av normverdi for sedimenter er den meget variable $K_{dsediment}$ omtalt i kapittel 8.1.6. En $K_{dsediment}$ i størrelsesorden 30 – 80 slik som påvist for Horten Havn gir en normverdi for helserisiko på 10 – 25 µg/kg t.v. Dersom man antar en høy $K_{dsediment}$ på 1000 blir normverdien for sediment rundt 300 µg/kg t.v. Det virker fornuftig at dersom man skal sette en nasjonal normverdi for sediment bør denne normverdiene ligge et sted mellom disse ytterpunktene. I Nederland står man fortiden mellom to forslag på henholdsvis 100 og 160 µg/kg t.v. I Tyskland opererer man med en normverdi på 260 µg/kg t.v. Et alternativ er å sette krav til at stedsspesifikk $K_{dsediment}$ må undersøkes siden denne parameteren varierer mye fra lokalitet til lokalitet. Basert på Risikovurdering av sjøforurensninger (Voie og Storstenvik 2001) ble er det foreslått en normverdi på 100 µg/kg t.v. som ikke forventes å gi noen helserisiko. Dette var resultatet av en beregning utført med $K_{dsediment}$ på 320 l/kg. For normverdier for vann og biota henvises det til tabell 9.1 ettersom disse er koblet med en enkel modell i forhold til normverdien for sediment.

Ut fra effekter på pelagisk fauna ble det kalkulert en verdi på 80 µg/kg t.v. sediment som ikke forventes å gi noen effekt på biologiske organismer (Predicted no effect concentration eller PNEC). Dette baserer seg på en $PNEC_{vann}$ på 10 ng/l. Det kan innvendes at denne verdien er noe høy ettersom andre har estimert NOEC verdier ned til 1-2 ng/l. Basert på disse lave verdiene kan man si at en normverdi for økologiske effekter bør ligge mellom 10 – 80 µg/kg t.v. For sedimentlevende organismer er det mer nærliggende å forholde seg til toksisitetstests utført på selve sedimentene. Da ender man opp med en mye lavere PNEC-verdi som foreksempel det nederlandske forslaget på 2,9 ng/kg t.v. En vurdering basert på en biosedimentakkumuleringsfaktor (BSAF) på 12 fremfor å benytte BCF gir så lave normverdier at den ikke vurderes som hensiktsmessig.

Fra innsamlet materiale fra undersøkelser av TBT i norske havner og fjorder ble det funnet at 24 av 51 områder har konsentrasjoner i sedimenter som overskrider helserisiko (100 µg/kg t.v.) (Tabell 10.2). Til sammenlikning har 33 av 65 undersøkte havner og fjorder et helseproblem basert på målinger av TBT i blåskjell (130 µg/kg v.v.) (Tabell 10.3). En interessant sammenstilling av data er fremstilt i tabell 10.1. Sammenstillingen viser tall fra 16 områder hvor man har konsentrasjoner i sediment eller blåskjell som overskrider helserisiko. Dette viser at enkelte områder har en helserisiko selv om dette ikke kan påvises i sedimentet.

10 DISKUSJON

Det er gitt et forslag til normverdier for TBT i sedimenter basert på helse- og miljørisiko. Fastsettelse av normverdier for TBT vanskeliggjøres av spesielt parameterne $K_{dsediment}$ og BCF. Problemet med $K_{dsediment}$ er at den varierer voldsomt fra sted til sted. En måte å hanske med dette problemet er å basere normverdiene på en "worst case" $K_{dsediment}$, men samtidig åpne opp for at dersom en lokal verdi kan skaffes til veie ved feltundersøkelser kan man basere sine vurderinger på denne verdien. Problemet med BCF er at denne faktoren øker med lavere vannkonsentrasjon av TBT. Dette betyr at moderate forurensede områder likevel vil ha høye konsentrasjoner i biota. I denne risikovurderingen er det benyttet en streng BCF verdi for å ta høyde for denne ulineære sammenhengen. Dette gjør at man vil overpredikere konsentrasjonen av TBT i biota i sterkt forurensede områder. En bedre løsning er å implementere den ulineære sammenhengen mellom bioakkumulering og konsentrasjon i vann med en modell i risikovurderingen basert på resultatene til Zuolian and Jensen, 1989. Resultatene fra helserisikovurderingen ligger nært opp til miljørisikovurderingen. Imidlertid er det mulig at man ikke oppnår full beskyttelse for alle marine organismer siden det finnes enkelte supersensitive arter blant invertebratene. Signaler fra myndighetene tyder på at full beskyttelse for alle marine organismer er et urealistisk miljømål for de nærmeste årene. Risikovurdering utført på innsamlede data fra fjorder og havner fra hele landet viste at til sammen 45 undersøkte lokaliteter i Norge har TBT-verdier i sediment eller blåskjell som kan utgjøre en helserisiko ved inntak av sjømat. Den spesielle situasjonen for TBT er at man har målt høye konsentrasjoner i blåskjell i områder som ligger langt fra punktkilder eller som har forurensede sedimenter. Resultatene viste at biota kan inneholde konsentrasjoner som kan utgjøre en helserisiko selv om sedimentet fra det samme området har tilsvarende konsentrasjoner (tabell 10.3). Dette kan ha flere årsaker. Stor trafikk av båter kan gi opphav til en vannkonsentrasjon som er tilstrekkelig høy for at bioakkumulering og effekter kan forekomme, selv om dette ikke reflekteres i sedimentene i området. Dette kan også ha sammenheng med at biokonsentrasjonsfaktoren (BCF) varierer og øker eksponentielt med lavere vannkonsentrasjon av TBT (Zuolian and Jensen 1989). En konsekvens av dette vil være at selv moderate sedimentkonsentrasjoner kan gi opphav til like høye konsentrasjoner i biota som sterkt forurensede sedimenter. Dette kan allikevel ikke forklare at man finner effekter på purpursnegl og finner høye konsentrasjoner av TBT langt fra tettsteder og punktkilder, noe som heller tyder på at diffuse kilder i form av skipstrafikk er det viktigste bidraget til det nasjonale forurensningsbildet.

Stasjoner	Overskrider normverdi basert på konsentrasjoner i sediment	Overskrider normverdi basert på konsentrasjoner i blåskjell
Fredrikstad	X	X
Sandefjordsområdet	X	X
Vrengensundet	X	
Kragerø	X	X
Stavern	X	X
Tønsberg	X	X
Mossesund	X	X
Moss-Son	X	X
Holmestrand	X	X
Sandnes		X
Måløy		X
Kristansund		X
Florø		X
Arendal	X	X
Ramsund		X
Harstad		X

Tabell 10.1 Sammenlikning av risikovurderinger basert på henholdsvis nivåer i sediment og biota i et utvalg av norske havner og fjorder.

10.1 Konklusjon og anbefalinger

TBT er et forurensningsproblem langs norskekysten. Størst effekter har denne miljøgiften på akvatiske organismer hvor man i tilfellet med purpursnegl har påvist effekter på populasjonsnivå. I tillegg kan enkelte havner og fjorder ha så høye verdier i biologisk materiale at det også kan utgjøre en helseisiko. Mange steder hadde høye konsentrasjoner av TBT i blåskjell selv om dette ikke ble reflektert i det lokale sedimentet. Også i perifere områder langt fra punktkilder ble det funnet høye konsentrasjoner av TBT i blåskjell. Det kan derfor virke som om lokale punktkilder og forurensede sedimenter er et mindre problem på landsbasis i forhold til diffuse kilder og forurensningen i vannsøylen. Dette sammenfaller også med de foreløpige resultatene fra pilotprosjektene for opprydning av forurensede sedimenter, hvor det virker svært vanskelig å få kontroll på TBT forurensningen ved fjerning av sediment. I lys av disse resultatene anbefales det at forurensningssituasjonen for TBT undersøkes ved Haakonsværn. Det vil være verdifullt å vite om opprydningsprosjektet har hatt noen innvirkning på nivåer av TBT. Videre anbefales det at områder overvåkes ved å måle TBT i blåskjell, eller i passive prøvetagere fremfor i sedimentene. I tillegg er det viktig å få kontroll på kildene før man går i gang med eventuelle tiltak på sedimentene. Vi vet ennå ikke hva konsekvensene av kildestopp blir i forhold til konsentrasjonen i biota. Kanskje kildestopp i seg selv vil være et tiltak som gir tilfredstillende resultater etter noen år. Trender fra andre steder i verden viser en reduksjon i blåskjell når man

slutter å bruke TBT på båter (NIVA 1994). I alle tilfeller er det viktig at TBT blir tatt ut av bruk og erstattes med mindre miljøfarlige typer av bunnstoff. Forsvaret bruker allerede en erstatning for TBT omtalt ovenfor som Seaqueen. En lav bioakkumulering kombinert med lav persistens gjør at Seaqueen gir inntrykk av å være et godt alternativ til TBT. Ettersom man fortsatt har mangelfull kunnskap om slike erstatninger bør det innføres regulering av bruk slik at myndighetene sikrer seg en viss kontroll på det som tilføres miljøet. Det burde for eksempel kunne være ett "booster biocid" på markedet, noe som vil gjøre det enklere å overvåke miljøet. For å være "føre var" bør det i begynnelsen tas stikkprøver av organismer for å kunne være sikker på at de stoffene man har tillatt ikke akkumuleres til konsentrasjoner som kan medføre miljørisiko, selv om tester tilsier lav bioakkumulerbarhet.

Stasjon	Effekt på helse > 100 µg/kg t.v.	Effekt på organismer > 80 µg/kg t.v.	Tilstandsklasse I-IV 1 – 100 µg/kg t.v.
Haakonsværn	103800	103800	
Tomrefjorden	16000	16000	
Lyngsvika	5600	5600	
Sandnessjøen	2570	2570	
Grimstad	2562	2562	
Eidangerfjorden	2500	2500	
Harstad havn	2400	2400	
Fredrikstad	2147	2147	
Moss	1977	1977	
Vrengen	1830	1830	
Kvalsundet	1500	1500	
Horten havn	1400	1400	
Sandefjord	1374	1374	
Haugesund	1266	1266	
Nerbøvågen	700	700	
Lyngnevika	700	700	
Kragerø	410	410	
Stavern	366	366	
Tønsberg	200	200	
Mossesund	156	156	
Moss-Son	139	139	
Arendal	134	134	
Holmestrand	131	131	
Mandal	103	103	
Stavanger		83	
Kristiansund			75
Trondheim			60
Risør			49
Tønsberg			48
Tvedestrand			46
Egersund			42
Flekkefjord			34
Ramsund			26
Sandnes			23
Stavern			19
Vrengensundet			15
Farsund			14
Florø			12
Brønnøysund			10
Måløy			8
Lillesand			8
Hvitsten			6
Narvik			<5
Bodø			5
Namsos			<5
Molde			<5
Bolærne			4
Viksfjorden			3
Mefjorden			1
Vallø			<1
Aasgårdstrand			<1

Tabell 11.1 Maksimumskonsentrasjoner av TBT i sedimenter i noen norske havner og fjorder satt i relasjon til risiko for helse og miljø.

Stasjon	Effekter på helse >130 µg/kg v.v.	Effekter på organismer > 10 µg/kg v.v.	Tilstandsklasse V > 5000 mg/kg t.v.	Tilstandsklasse I < 100 mg/kg t.v.
Bergennområdet	3330	3330	16649	
Sandefjordområdet	1159	1159	5795	
Harstad	881	881		
Vardø	790	790		
Tromsø	708	708		
Ramsund	604	604		
Kirkenes	470	470		
Stavanger	466	466		
Arendal	452	452		
Skrova	438	438		
Haugesund	432	432		
Hammerfest	428	428		
Honningsvåg	411	411		
Florø	404	404		
Vadsø	360	360		
Papper	346	346		
Kristiansund	335	335		
Risørområdet	327	327		
Kopervik	324	324		
Singløykalven	319	319		
Måløy	307	307		
Holmestrand	266	266		
Larviksområdet	260	260		
Sponvikskansen	258	258		
Fredrikstad	244	244		
Mossesund	244	244		
Tønsberg	232	232		
Breviksfjorden	210	210		
Moss-Son	161	161		
Sandnes	152	152		
Mehamn	141	141		
Sandnessjøen	138	138		
Kragerø	134	134		
Rambergøya		120		
Skjervøy		116		
Eidangerfjorden		112		
Farsund		92		
Berlevåg		90		
Egersund		88		
Trondheim		83		
Grimstad		79		
Feneset		78		
Langesundsbukta		77		
Alta		61		
Vrengen		61		
Lillesand		59		
Stavern		59		
Bremanger		57		
Namsos		53		
Kragerø		51		
Mølen, Buskerud		50		
Finnsnes		49		
Ekkerøy		48		
Tvedestrandsområdet		46		
Molde		45		
Brønnøysund		44		
Sørøya		40		
Narvik		32		
Espevær		27		
Alcatel, Halden		23		
Færder		20		
Mandal		17		87
Magerøysund			7	36
Solbergstranda			7	35

Tabell 11.2 Maksimumskonsentrasjoner av TBT i blåskjell i noen norske havner og fjorder satt i relasjon til risiko for helse og miljø.

Litteratur

Axiak V, Vella A J, Agius D, Bonnici P, Cassar G, Cassone R, Chircop P, Micallef D, Mintoff B, Sammut M (2000): Evaluation of environmental levels and biological impact of TBT in Malta (central Mediterranean), *Science of the Total Environment* **258**, 89-97.

Berge J A (1999): Miljøovervåking i Larviksfjorden 1998. Miljøgifter i fisk, krabbe og blåskjell, NIVA Rapport 4033/99.

Berge J A, Berglind L, Brevik E M, Følsvik N, Green N, Knutzen J, Konieczny R, Walday M (1997): Levels and environmental effects of TBT in marine organisms and sediments from the Norwegian coast. A summary report, NIVA Report 693/97.

Berge J A, Følsvik N (2000): Miljøgifter i blåskjell dyrket i Larviksfjorden, NIVA Rapport 4190/00.

Berge J A, Moy F (2000): Miljøundersøkelser i Dalsbukta i Eidangerfjorden 1999, NIVA Rapport 4254/00.

Berge J A, (2001): Undersøkelser av miljøgifter i sediment utenfor Alcatels kabelfabrikk ved Halden, NIVA Rapport: 4385/01.

Davies I M, McKie J C (1987): Accumulation of total tin and tributyltin in muscle tissue of farmed atlantic salmon, *Marine Pollution Bulletin* **18**, 7, 405-407.

Fent K (1996): Ecotoxicology of organotin compounds, *Critical Reviews in Toxicology* **26**, 1, 1-117.

Følsvik N, Berge A J, Brevik E M, Walday M (1998): Quantification of organotin compounds and determination of imposex in populations of dogwhelks (*Nucella lapillus*) from Norway, *Chemosphere* **38**, 3, 681-691.

Gomez-Ariza J L, Giraldez I, Morales E (2000): Problems associated with an environmental assessment of organotins: application to the organic polluted saladillo harbor (Southern Spain), *Environmental Toxicology and Chemistry* **19**, 6, 1597-1606.

Høygaard E (1999): Tinnorganiske produkter. Miljøvernmyndighetenes håndtering, *Vann*. **2**, 387-399.

Knutzen J, Hylland K (1998): Miljøovervåking i Sandefjordsfjorden og Indre Mefjorden 1997 – 1998. Delrapport 3. Miljøgifter og effekter i fisk og skalldyr. Statlig program for

forurensningsovervåking, NIVA Rapport 745/98.

Lapota D, Rosenberger D E, Platte-Rieger M F, Seligman P F (1993): Growth and survival of *Mytilus edulis* larvae exposed to low levels of dibutyltin and tributyltin, *Marine Biology* **115**, 413-419.

Maguire R J (2000): Review of the persistence, bioaccumulation and toxicity of tributyltin in aquatic environments in relation to Canada's toxic substances policy, *Water Quality Research Journal of Canada* **35**, 4, 633-679.

Manning C S, Lytle T F, Walker W W, Lytle J S (1999): Life-cycle toxicity of bis(tributyltin) oxide to the sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **37**, 2, 258-266.

Meador J P, Rice C A (2001): Impaired growth of the polychaete *Armandia brevis* exposed to tributyltin in sediment, *Marine Environmental Research* **51**, 113-129.

Miana P, Scotto S, Perin G, Argese E (1993): Sensitivity of *Selenastrum capricornutum*, *Daphnia magna*, and submitochondrial particles to tributyltin, *Environmental Technology* **14**, 175-181.

Norconsult (2003): Pilotprosjekt Horten Havn. TBT-forurensede sedimenter. Oppdragsrapport – 2002. Norconsult. 44s.

Næs K, Knutzen J, Håvardstun J, Kroglund T, Lie M C, Knutsen J A, Wiborg M L (2000): Miljøgiftundersøkelse i havner på Agder 1997 – 1998. PAH, PCB, tungmetaller og TBT i sedimenter og organismer. Statlig program for forurensningsovervåking, NIVA Rapport 799/00.

Page D S, Tamara M, Gilfillan D, Gilfillan E S (1995): Tissue distribution and depuration of tributyltin for field-exposed *Mytilus edulis*, *Marine Environmental Research* **40**, 4, 409-421.

Pereira, W E, Wade, T L, Hostettler, F D, Parchaso, F (1999): Accumulation of butyltins in sediments and lipid tissues of the Asian clam, *Potamocorbula amurensis*, near Mare Island naval shipyard, San Francisco Bay, *Marine Pollution Bulletin* **38**, 11, 1005-1010.

Stronkhorst J, van Hattum B, Bowner T (1999): Bioaccumulation and toxicity of tributyltin to a burrowing heart urchin and amphipod in spiked, silty marine sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry* **18**, 10, 2343-2351.

Thomas K V, McHugh M, Waldock M (2002): Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: inputs, occurrence and environmental fate, *Science of the Total Environment* **293**, 1-3, 117-127.

- Turley PA, Fenn RJ, Ritter JC, (2000): Pyrithiones as antifoulants: Environmental chemistry and preliminary risk assessment, *Biofouling* **15**, 1-3, 175-182
- U.S. Environmental Protection Agency (1997): Draft ambient aquatic life water quality criteria for tributyltin, Environmental Research Laboratories, Duluth, MN.
- U.S. Environmental Protection Agency (1997): Toxicological review: Tributyltin oxide. In support of summary information on the integrated risk information system (IRIS). Washington D.C.
- Zuolian C, Jensen A (1989): Accumulation of organic and inorganic tin in blue mussel, *Mytilus edulis*, under natural conditions, *Marine Pollution Bulletin* **20**, 6, 281-286.
- Voulvoulis N, Scrimshaw M D, Lester J N (2002): Comparative environmental assessment of biocides used in antifouling paints, *Chemosphere* **47**, 7, 789-795
- Watanabe N, Sakai S, Takatsuki H (1995): Release and degradation half lives of tributyltin in sediment, *Chemosphere* **31**, 3, 2809-2816.