

Eindrapport

Herziening van de grenswaarde voor tributyltin (TBT) in waterbodems

C. Cornelis, J. Bierkens

Studie uitgevoerd in opdracht van: OVAM
2015/MRG/R/0315

December 2015

technology



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

VERSPREIDINGSLIJST

Luc Debaene	OVAM
David Van der Mijnsbrugge	OVAM
Rudy Meeus	OVAM
Walter Werquin	OVAM
Johan Bierkens	VITO
Christa Cornelis	VITO
overige te bepalen door OVAM	

SAMENVATTING

Door OVAM wordt voor het indelen van tributyltin (TBT)-houdende waterbodems als al dan niet gevaarlijk afval een concentratienorm van 510 µg TBT/kg ds gebruikt. Deze waarde is afkomstig uit een door VITO uitgevoerde studie (Cornelis et al., 2005) en komt overeen met de bodemsaneringsnorm type III (wonen met moestuin) met humaan toxicologische onderbouwing. OVAM wenst een actualisering van de onderbouwing van deze grenswaarde.

Daarom werd aan VITO de opdracht gegeven tot een studie met volgende doelstellingen:

- herberekening van humaan toxicologisch onderbouwde normen:
 - herziening van de invoergegevens nodig voor het berekenen van de normen, omvattende de fysicochemische gegevens, de gegevens met betrekking tot overdracht naar plant en dier, de achtergrondblootstelling van de mens en de toxicologische referentiewaarden;
 - berekening van een nieuw normvoorstel voor de bestemmingstypes landbouw (II), wonen (III) en industrie (V) met het S-Risk model;
- voorstel voor ecotoxicologisch onderbouwde normen:
 - opzoeking van door andere instanties afgeleide ecotoxicologisch onderbouwde normen;
 - voorstel voor normen voor de bestemmingstypes landbouw (II), wonen (III) en industrie (V) in lijn met de in Vlaanderen gehanteerde methodologie
- integratie van de normvoorstellen en formulering van grenswaarden voor gebruik van TBT-houdende waterbodems:
 - integratie humaan toxicologisch en ecotoxicologisch onderbouwde waarden
 - berekening van grenswaarden (bovengrenzen) conform het gemeenschappelijk normenkader voor hergebruik van bodem, afvalstoffen en bijproducten.

Omdat bij het hergebruik van waterbodems ook rekening moet gehouden worden met de mogelijke uitloging (en deze verspreidingsweg niet vervat zit in de bodemsaneringsnormen) werd nagegaan op welke wijze de uitlogingswaarden uit de studie van 2005 konden gebruikt worden binnen het gemeenschappelijk normenkader.

1. Humaan toxicologisch onderbouwde normvoorstel

De opzoeking van de gegevens leidde tot een beperkte wijziging in fysicochemische eigenschappen en in de parameters voor sorptie aan bodem en sediment.

Voor de transfer naar planten werden lagere bioconcentratiefactoren (verhouding concentratie in plant tot concentratie in bodem) gebruikt dan in de studie uit 2005. Op basis van informatie voorzien door het Federaal Voedselagentschap en een studie op garnalen werd een beduidend lagere achtergrondblootstelling bekomen in vergelijking met de studie uit 2005.

Opzoeking van toxicologische referentiewaarden leverde geen nieuwe waarden op afgeleid door internationale instanties. Wel werd een Deense waarde gevonden, die drie maal lager was dan de in 2005 gebruikte waarde (voorgesteld door het Europese Voedselagentschap in 2004). Deze waarden zijn gebaseerd op immunotoxiciteit.

Raadpleging van de wetenschappelijke literatuur toonde aan dat er sinds de publicatie van de waarde in 2004 veel aandacht besteed is aan de obesogeniteit van tributyltin. In dierproeven liggen

de dosissen waarbij obesogeniteit wordt waargenomen ordes van grootte lager dan de dosis waarbij immunotoxiciteit optreedt. Omdat het buiten het bestek van de studie viel om een nieuwe toxicologische referentiewaarde af te leiden, maar de nieuwe informatie toch tot voorzichtigheid aanleiding geeft en wijst op de noodzaak tot herziening, werd een toxicologische referentiewaarde gehanteerd die 3 maal lager was dan in de studie uit 2005 (0,08 µg TBT/kg.d versus 0,25 µg TBT/kg.d).

De berekende waarden (mg TBT/kg ds), evenals de waarden uit 2005, zijn opgenomen in onderstaande tabel. De te weerhouden waarden per bodemgebruik en organische stofgehalte zijn cursief vet gemarkeerd.

	II	III	V	
			Va	Vb
2 % OM	0,22 (TDI)* 0,065 (gras)**	0,39 (TDI)*	265 (TDI)* 60 (drinkwater)**	135 (TDI)* 60 (drinkwater)**
1 % OM	0,22 (TDI)* 0,065 (gras)**		208 (TDI)* 30 (drinkwater)**	125 (TDI)* 30 (drinkwater)**
normvoorstellen 2005				
2 % OM		0,51 (TDI)*	725 (TDI)* 196 (drinkwater)**	300 (TDI)* 196 (drinkwater)**

*: bodemconcentratie waarbij de berekende blootstelling gelijk is aan de toxicologische referentiewaarde

** : bodemconcentratie waarbij de berekende concentratie in het vermelde milieucompartiment gelijk is aan de limiet in dat milieucompartiment

Een meer diepgaande evaluatie van de recente toxicologische informatie zou zinvol zijn.

2. Ecotoxicologisch onderbouwd normvoorstel

Uit de raadpleging van de literatuur bleken twee recente bronnen beschikbaar waarin ecotoxicologische kwaliteitscriteria voor tributyltin in bodem werden afgeleid: a) een wetenschappelijke publicatie waarin experimenten werden uitgevoerd en kwaliteitscriteria werden afgeleid na integratie met literatuurdata volgens EU richtlijnen, en b) een rapport gepubliceerd door RIVM waarin de literatuurgegevens werden samengebracht en kwaliteitscriteria werden afgeleid voor het Nederlandse beleid. In dit laatste rapport werden niet alleen waarden afgeleid op basis van 'direct contact' (gegevens voor planten, invertebraten, micro-organismen), maar ook op basis van doorvergiftiging in de voedselketen (ecosysteem). Deze laatste waarden liggen beduidend lager dan de waarden voor direct contact.

Een probleem bij de selectie van voor Vlaanderen toepasselijke waarden wordt gevormd door de verschillen in toegepaste methodiek. Voor landbouw en wonen kon – volgens dezelfde berekeningswijze als in 2005 – een nieuwe waarde voorgesteld worden. Voor industrie stemden de methoden niet overeen en werd een tentatieve norm voorgesteld. Een meer diepgaande evaluatie van de ecotoxicologische gegevens is wenselijk zodat geactualiseerde normvoorstellen kunnen berekend worden voor de verschillende bestemmingstypes (inclusief landbouw en wonen). De Vlaamse methode houdt geen rekening met doorvergiftiging, die voor tributyltin, als ecotoxische stof, wel van belang kan zijn.

De tentatieve waarden voor ecotoxicologische normvoorstellen (mg TBT/kg ds) zijn opgenomen in onderstaande tabel. Volgens de Vlaamse methodiek worden de waarden zonder doorvergiftiging weerhouden.

	II/III	V
zonder doorvergiftiging	0,100	13
met doorvergiftiging	-	0,052
waarde 2005		
zonder doorvergiftiging	0,3	-

-: geen geschikte waarde beschikbaar

3. Kwaliteitscriteria op basis van uitloging

Het afleiden van risicogebaseerde grenswaarden maakte geen deel uit van de opdracht. Ter ondersteuning van de te nemen beslissingen werd – op basis van de informatie beschikbaar in het rapport uit 2005 – getracht een *tentatieve* invulling te geven aan waarden, die tot doel hebben bodem en/of grondwater te beschermen bij toepassing van TBT-houdende waterbodem. Rekening houdend met een geometrisch gemiddelde K_d -waarde (verhouding concentratie vaste fase – poriewater) in de waterbodem en gebruik makend van de waarden in het rapport van 2005, worden volgende indicatieve waarden bekomen:

- toepassing boven grondwaterniveau: ~ 0,35 mg TBT/kg ds;
- toepassing in contact met grondwater: ~ 0,01 – 0,02 mg TBT/kg ds.

Deze waarden zijn bekomen met een methodiek die afwijkt van deze ontwikkeld binnen het gemeenschappelijk normenkader. Een afleiding volgens de laatste methodiek is zinvol met het oog op een consistente aanpak.

4. Integratie van de informatie

Binnen het gemeenschappelijk normenkader worden de voorwaarden voor vrij gebruik en voor gebruik als bouwstof, bodemkundig gebruik en vormvast product bepaald door de risicogebaseerde grenswaarden. Dit zijn de waarden afgeleid op basis van uitloging volgens de 2 vastgelegde scenario's (toepassing als ophoging boven grondwaterniveau, toepassing in contact met grondwater). Daarnaast gelden zowel ondergrenzen als bovengrenzen. De ondergrenzen werden in dit project niet bepaald. De doelstelling van het project was in eerste instantie het bepalen van de bovengrenzen. Deze komen voor vrij gebruik overeen met 80 % van de bodemsaneringsnorm type II bij 1 % organisch materiaal, en voor gebruik als bouwstof, bouwkundig gebruik/vormvast product met de bodemsaneringsnorm type V bij 1 % organisch materiaal. Daarnaast wordt ook de haalbaarheid van de voorgestelde waarden geëvalueerd.

De methodiek van het gemeenschappelijk normenkader leidt – zonder rekening te houden met de ondergrenzen en de haalbaarheid - tot de getallen in onderstaande tabel.

criterium	waarde (mg TBT/kg ds)
bovengrens vrij gebruik	0,052*
bovengrens gebruik bouwstof, bodemkundig, vormvast product	13
uitloogcriterium toepassing boven grondwater	~ 0,35
uitloogcriterium in contact met grondwater	~ 0,01 – 0,02

*: 80 % van bodemsaneringsnorm type II bij 1 % organisch materiaal

Gezien het feit dat alleen voor de humaantoxicologische onderbouwing van de norm een diepgaande evaluatie werd uitgevoerd, en rekening houdend met de methodologische verschillen bij de selectie van de ecotoxicologische normvoorstellen en kwaliteitscriteria op basis van uitloging, is aanvullende verwerking van de ecotoxicologische informatie en berekening van de risicogebaseerde grenswaarden volgens het gemeenschappelijk normenkader zeker zinvol.

INHOUD

HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
1.1. <i>Achtergrond en doelstellingen van de studie</i>	1
1.2. <i>Beknopte achtergrond bij het afleiden van bodemsaneringsnormen</i>	2
1.3. <i>Beknopte achtergrond bij het gemeenschappelijk normenkader voor hergebruik</i>	4
HOOFDSTUK 2. Berekening van een bodemsaneringsnorm type III met het S-Risk model	7
2.1. <i>Inleiding</i>	7
2.2. <i>Stoffengegevens</i>	7
2.2.1. <i>Vorm</i>	7
2.2.2. <i>Fysisch-chemische eigenschappen</i>	7
2.2.3. <i>Plantopname</i>	7
2.2.4. <i>Toxiciteit</i>	8
2.2.5. <i>Dermale absorptie</i>	8
2.2.6. <i>Achtergrondblootstelling</i>	9
2.3. <i>Resultaten</i>	9
HOOFDSTUK 3. Actualisatie stoffengegevens en berekening humaan toxicologisch onderbouwde normen	12
3.1. <i>Inleiding</i>	12
3.2. <i>Fysisch-chemische eigenschappen (TBTCI)</i>	12
3.2.1. <i>Oplosbaarheid (S)</i>	12
3.2.2. <i>Dampdruk (Vp)</i>	13
3.2.3. <i>Henry-coëfficiënt (H)</i>	13
3.2.4. <i>Octanol-water partitiecoëfficiënt (K_{ow})</i>	14
3.2.5. <i>Verdelingscoëfficiënt organische koolstof – water (K_{oc})</i>	14
3.3. <i>Plantopname</i>	16
3.4. <i>Overdracht naar vlees en melk</i>	21
3.5. <i>Toxiciteit</i>	21
3.5.1. <i>Carcinogene classificatie</i>	21
3.5.2. <i>Toxicologische referentiewaarden</i>	21
3.6. <i>Achtergrondblootstelling</i>	27
3.6.1. <i>Voeding</i>	27
3.6.2. <i>Drinkwater</i>	35
3.6.3. <i>Lucht</i>	36
3.7. <i>Dermale absorptie</i>	36
3.8. <i>Wettelijke limieten</i>	36
3.9. <i>Berekening van de humaan toxicologisch onderbouwde norm</i>	36
HOOFDSTUK 4. Actualisatie ecotoxicologisch onderbouwde normen	38
4.1. <i>Inleiding</i>	38

4.2.	<i>Overzicht van beschikbare ecotoxicologisch onderbouwde bodemkwaliteitscriteria</i>	38
4.3.	<i>Voorstel voor ecotoxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnormen</i>	45
HOOFDSTUK 5.	Kwaliteitscriteria gebaseerd op uitloging _____	49
HOOFDSTUK 6.	Integratie van de informatie _____	51
HOOFDSTUK 7.	Bodemkwaliteitscriteria in het buitenland _____	53
7.1.	<i>Nederland</i>	53
7.2.	<i>Overige waarden</i>	57
HOOFDSTUK 8.	Referenties _____	58

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Overzicht van de blootstellingsscenario's in S-Risk overeenkomstig de standaard bestemmingstypes in Vlarebo	3
Tabel 2: Dermale absorptiewaarden (bodem) uit de RAIS-databank (augustus 2015)	8
Tabel 3: Berekende bodemsaneringswaarden (type III) voor tributyltin (chloride, uitgedrukt als TBT) met Vlier-humaan (rapport 2005) en met S-Risk (dit rapport), mg/kg ds	9
Tabel 4: Kd- en Koc-waarden voor sediment (overgenomen uit Xiao et al. (2011))	15
Tabel 5: Bioconcentratiefactoren (BCF) voor tributyltin	17
Tabel 6: Overzicht van studies naar de effecten van tributyltin sinds 2004 (de gegevens van Wester et al. (1998, 1990) en Vos et al. (1990) zijn opgenomen ter vergelijking)	24
Tabel 7: Concentraties (ng Sn/ g vg) van organotinverbindingen (TBT, DBT, TPT en DOT) in verschillende consumptiekorven (market baskets). Resultaten < dan de LOQ (kwantificeringslimiet) worden weergegeven als '<x.x'', en resultaten < de LOD (detectielimiet) worden weergegeven als (x.x), waar x.x ofwel de LOQ of de LOD vertegenwoordigt (bron: Rantakoko et al., 2006).	29
Tabel 8: Dagelijkse inname van organotinverbindingen (ng cation persoon ⁻¹) voor verschillende consumptiekorven (market baskets). Enkel die verbindingen die ten minste in één van de baskets werden gedetecteerd, en enkel die baskets waar tenminste één verbinding boven de LOQ werd gedetecteerd zijn in de tabel opgenomen (Bron: Rantakoko et al., 2006).	29
Tabel 9: Gemiddelde en SD van de organotinconcentraties in vis en schaal- en schelpdieren voor alle bestudeerde regio's samen, in Frankrijk (µg Sn/kg vg), waarden tussen haakjes omgerekend naar het kation (Bron: (Guérin et al., 2007)), waarden < LOQ of LOD gelijk aan de helft hiervan	30
Tabel 10: Eigen berekening van de inname van tributyltin via voeding op basis van gemiddelde concentraties uit Guérin et al. (2007) en gemiddelde voedselconsumptie (vis en zeedieren) voor België (EFSA)(ng TBT/kg.d)	31
Tabel 11: Gemiddelde concentraties van organotinverbindingen in schelpdieren in Groot-Brittannië (Bron : (FSA, 2005), ng/g vg), concentraties < LOD gelijk aan de LOD	31
Tabel 12: Data uit Zweden ivm organotinconcentraties in vis (ng/g vers gewicht) en mosselen (ng/g dw), geciteerd in Sternbeck et al. (2006)	32
Tabel 13: Concentraties van DBT en TBT in vis en zeedieren op de Portugese markt (2002/2003), gemiddelden berekend op basis van de cijfers in (Santos et al., 2009), ng/g vg	33
Tabel 14: Overzicht van studies naar het voorkomen van TBT in vis en visserijproducten	34
Tabel 15: Berekening van de inname van tributyltin via voeding op basis van de concentraties doorgegeven door het FAVV (bovengrens) en de gemiddelde concentratie in garnalen gerapporteerd door Verhaegen et al. (2012)	35
Tabel 16: Overzicht van de berekende toetsingswaarden voor tributyltin (mg TBT/kg ds)	37
Tabel 17: Bijdrage van de lokale orale blootstellingswegen tot de totale orale, lokale blootstelling bij de norm (2 % organisch materiaal)	37
Tabel 18: Hazardous concentrations 5% (HC ₅) en maximum toegestane concentratie (Maximum Permissible Concentration) in de bodem (MPC) (Bron: (Silva et al., 2014))	40
Tabel 19: Veiligheidsfactoren die worden gebruikt voor het afleiden van de SRC _{eco} voor bodem	41
Tabel 20: Veiligheidsfactoren voorgeschreven door TGD voor het afleiden van MPC _{eco} , bodem (Bron: (van Vlaardingen and Verbruggen, 2007).	41
Tabel 21: Data gebruikt voor het afleiden van de MPC _{bodem} voor tributyltin	43
Tabel 22: Overzicht van de beschikbare bodemkwaliteitscriteria	44
Tabel 23: EC50 waarden (mg/kg ds) uit (Römbke et al., 2007) en (van Herwijnen, 2012) die gebruikt kunnen worden voor het afleiden van een ecotoxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnorm voor type II een III	46

Tabel 24: Kwaliteitscriteria gebaseerd op uitloging overgenomen uit het rapport van 2005 (alleen waarden tot K_d van 1500 l/kg overgenomen)	49
Tabel 25: Samenvatting van de in voorgaande hoofdstukken afgeleide kwaliteitscriteria, die als basis kunnen dienen voor indeling van TBT-houdende waterbodem (mg TBT/kg ds)	51
Tabel 26: Samenvattende tabel met voorgestelde criteria voor hergebruik van TBT-houdende waterbodem	51
Tabel 27: Achtergrondwaarden, streefwaarden, interventiewaarden en maximale waarden voor tributyltin of organotinverbindingen in het Nederlandse beleid	54
Tabel 28: Clustering bodemfuncties tot bodemfunctieklassen	55
Tabel 29: Normwaarden voor toepassen van grond en baggerspecie in oppervlaktewater (Bron: (VROM, 2007))	57

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: Berekende risico-indexen bij een bodemconcentratie van 0,51 mg TBT/kg ds, BCF Brandsch, bestemmingstype III	10
Figuur 2: Berekende risico-indexen bij een bodemconcentratie van 3,79 mg TBT/kg ds, BCF-model, bestemmingstype III	11
Figuur 3: Overzicht van de bovengrens van BCF-factoren	19
Figuur 4: BCF-factoren in functie van de TBT concentratie in de bodem	20
Figuur 5: Organotinconcentraties in vis in Zweden, ng/g vers gewicht (overgenomen uit Sternbeck et al. (2006))	32
Figuur 6: SSD (species sensitivity distribution) voor TBT (overgenomen uit Silva et al. (2014)), gebaseerd op EC ₅₀ -waarden (regenwormen: Eisenia fetida en Eisenia andrei; pissebedden: Porcellionides pruinosus; planten: Triticum aestivum, Brassica rapa en Avena sativa; springstaarten: Folsomia candida; rondwormen: Enchytraeus albidus)	39
Figuur 7: Overzicht van de Nederlandse waterbodernormen voor hergebruik op of in bodem (Bron: (Osté, 2012), met aanpassingen)	54
Figuur 8: Overzicht van de Nederlandse waterbodernormen voor hergebruik op of in oppervlaktewater (Bron: (Osté, 2012))	56
Figuur 9: Schema ter onderbouwing van de Maximale klasse B (Uit: (Osté, 2012))	56

LIJST VAN AFKORTINGEN

Anses	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BBG/VVP	bouwkundig bodemgebruik / vormvast product
BCF	bioconcentratiefactor
DBT	dibutyltin
DOT	dioctyltin
EC _x	Effectconcentratie waarbij x % van de testorganismen getroffen wordt
ECHA	European Chemicals Agency
ERL	Environmental Risk Limit
EU-GHS	European Globally Harmonized System
FAVV	Federaal Agentschap voor de Veiligheid van de Voedselketen
FEBEM	Federatie van Bedrijven voor Milieubeheer
FSA	Food Safety Agency
GLP	Good Laboratory Practice
GNK	gemeenschappelijk normenkader
HC ₅	Hazardous Concentration (overeenkomend met 5 % effect)
HGR	Hoge Gezondheidsraad
HSDB	Hazardous Substances Database
HVOS	halfvluchtige organische stoffen
IARC	International Agency for Research on Cancer
IC _x	concentratie waarbij x % van de testorganismen getroffen wordt
INCHEM	Chemical Safety Information System from Intergovernmental Organizations
INRAM	Integrated Risk Assessment and Monitoring of micropollutants in the Belgian coastal zone
IRIS	Integrated Risk Information System
LC ₅₀	lethale concentratie waarbij 50 % van de testorganismen getroffen wordt
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
LOD	detectielimiet
LOQ	kwantificeergrens
MBT	monobutyltin
MMT	monomethyltin
MOT	mono-n-octyltin
MPC	Maximum Permissible Concentration
MRL	Maximum Residue Limit
MTR	Maximum Toelaatbaar Risico
NMDR	niet-monotone dosis-respons
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration
NV-bouwstof	niet-vormgegevens bouwstof
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
OEHHA	Office of Environmental Health Hazard Assessment
OM	organisch materiaal
OVAM	Openbare Vlaamse Afvalstoffenmaatschappij
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PPRTV	Provisional Peer Reviewed Toxicity Values
psu	practical salinity unit

PTWI	Provisional Tolerable Weekly Intake
QSAR	Quantitatieve Structuur-ActiviteitsRelatie
RAIS	Risk Assessment Information System
SCHER	Scientific Committee on Health and Environmental Risks
SCOEL	Scientific Committee on Occupational Exposure Limits
SRC	Serious Risk Concentration
SSD	Species Sensitivity Distribution
TBT	tributyltin
TBTCl	tributyltinchloride
TBTO	tributyltinoxide
TDI	Toelaatbare Dagelijkse Inname
TeBT	tetrabutyltin
TEC	Threshold Effect Concentration
TGD	Technical Guidance Document
TPT	trifenylnin
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
V-bouwstof	vormgegeven bouwstof
VOS	vluchtige organische stoffen
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
WHO	World Health Organization

LIJST VAN SYMBOLEN

ABS_{dermal}	dermale absorptiefactor
BTF	biotransferfactor
D_a	diffusiecoëfficiënt in lucht
D_{pe}	diffusiecoëfficiënt door polyethyleen
D_{pvc}	diffusiecoëfficiënt door PVC
D_w	diffusiecoëfficiënt in water
EFSA	European Food Safety Agency
FA	fractie geabsorbeerd
K_d	verdelingscoëfficiënt bodem-water
K_{oa}	verdelingscoëfficiënt octanol-lucht
K_{oc}	verdelingscoëfficiënt organische koolstof-water
K_{ow}	verdelingscoëfficiënt octanol-water
K_p	dermale permeabiliteitscoëfficiënt
pKa	zuurdissociatieconstante
TCL	Toelaatbare Concentratie in Lucht
V_p	vapour pressure / dampdruk

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

1.1. ACHTERGROND EN DOELSTELLINGEN VAN DE STUDIE

Door OVAM wordt voor het indelen van TBT-houdende waterbodem als al dan niet gevaarlijk afval een concentratienorm van 510 µg TBT/kg ds gebruikt. Deze waarde is afkomstig uit een door VITO uitgevoerde studie (Cornelis et al., 2005) en komt overeen met de bodemsaneringsnorm type III (wonen met moestuin) met humaan toxicologische onderbouwing. OVAM wenst een herziening van deze norm. Hiertoe worden volgende stappen uitgevoerd:

1. Berekening van een bodemsaneringsnorm type III met het S-Risk model

De momenteel gebruikte norm werd berekend met het Vlier-Humaan model. Sinds 2013 is het S-Risk model (www.s-risk.be) het officiële model voor berekening van bodemsaneringsnormen binnen de Vlaamse wetgeving. Na het omzetten van de invoergegevens uit 2005 naar het formaat geschikt voor S-Risk en het opzoeken van bijkomende gegevens voor nieuwe parameters, wordt een bodemsaneringsnorm type III berekend met S-Risk en vergeleken met de waarde uit 2005.

2. Actualisatie van de humaan toxicologisch onderbouwde norm

Hiervoor wordt eerst nagegaan of er nieuwe informatie beschikbaar is die het aanpassen van de gebruikte waarden bij de normberekening vereist. Een navraag bij FEBEM (juli 2015) leert dat zij niet over nieuwe gegevens beschikken. Daarom wordt een literatuuroopzoeking uitgevoerd (gegevens vanaf 2004) voor wat betreft de actualisatie van:

- Sorptiegedrag (K_d -factoren)
- Opname door planten (BCF-factoren)
- Inname via voeding (achtergrondblootstelling)
- Toxiciteit (TDI-waarden en aanverwante informatie).

Omdat ook een bodemsaneringsnorm type II – landbouw (zie verder) moet opgesteld worden, wordt nagegaan of er informatie is over opname door vee en overdracht naar vlees en melk.

De wijze van dataverzameling volgt het ontwerpdocument voor het opstellen van bodemsaneringsnormen (Cornelis and Touchant, 2015).

De verzamelde en geïnterpreteerde informatie wordt samengevat in standaard stoffenfiches en er worden bodemsaneringsnormen type II en III berekend met het S-Risk model. De berekeningen worden uitgevoerd voor een standaardbodem (2 % organisch materiaal, 10 % klei). Er wordt ook een bodemsaneringsnorm type II en V berekend bij 1 % organisch materiaal (met het oog op het vaststellen van maximale waarden voor toepassing vrij gebruik en als bouwstof).

3. Actualisatie van een ecotoxicologisch onderbouwde norm

Er wordt een literatuuroopzoeking uitgevoerd naar beschikbare normen voor de bescherming van terrestrische ecosystemen. Er wordt een overzicht gemaakt van de beschikbare waarden met hun beschermingsniveau en/of de Species Sensitivity Distribution (SSD's). Rekening houdend met de methode voor het opstellen van ecotoxicologische normen in Vlaanderen, wordt – indien mogelijk – een geactualiseerde norm voorgesteld.

4. Finaal normvoorstel

Via integratie van het humane en ecotoxicologische voorstel voor bodemsaneringsnormen wordt een finaal normvoorstel geformuleerd. De beslissing over integratie en finale normvoorstellen wordt in overleg met OVAM genomen.

1.2. BEKNOPTE ACHTERGROND BIJ HET AFLEIDEN VAN BODEMSANERINGSNORMEN

In Vlaanderen worden bodemsaneringsnormen afgeleid op basis van de principes van risicobeoordeling. De doelgroepen, waarvoor bescherming beoogd wordt, zijn: mensen en ecosystemen. Bescherming van grond- of oppervlaktewater als gevolg van migratie vanuit de bodem maakt geen deel uit van de onderbouwing van de bodemsaneringsnormen voor de vaste fase van de bodem. Wel zijn er grondwatersaneringsnormen die als onderbouwingsprincipe drinkwaterkwaliteit hebben.

- Humaantoxicologische onderbouwing

De berekeningen worden sinds 2013 uitgevoerd met het S-Risk model. Dit model omvat wiskundige vergelijkingen die de verdeling in de bodem, de verspreiding naar andere milieucompartimenten, de blootstelling van mensen en de gezondheidsrisico's berekenen. Het model gaat – bij de generieke toepassing – uit van realistisch conservatieve aannames in formules en parameterisatie. Voor de berekening van de bodemsaneringsnormen zijn 6 scenario's opgesteld, overeenkomend met de bestemmingstypes II tot en met V uit Vlarebo. Elk van deze scenario's wordt gekenmerkt door toepasselijke blootstellingswegen, gevoelige groepen (kinderen en/of volwassenen) en intensiteit van contact (vb: fractie consumptie van lokaal geteelde voeding, blootstellingsduur). Een overzicht is gegeven in Tabel 1.

Tabel 1: Overzicht van de blootstellingsscenario's in S-Risk overeenkomstig de standaard bestemmingstypes in Vlarebo

Bestemmingstype	II	III	IV		V	
Gebruiksscenario	landbouw	wonen	dagrecreatie buiten	verblifsrecreatie	zware industrie	lichte industrie
Blootstellingswegen						
Orale weg						
Inname van bodem- en stofdeeltjes	X	X	X	X	X	X
Verbruik van lokale groenten	X	X				
Verbruik van lokaal vlees en zuivel	X					
Verbruik van drinkwater ^{a)}	X	X		X	X	X
Dermale weg						
Dermaal contact met bodem- en stofdeeltjes	X	X	X	X	X	X
Dermaal contact met water bij baden	X	X		X		
Inhalatoire weg						
Inademing van bodem- en stofdeeltjes	X	X	X	X	X	X
Inademing van vervluchtigde stoffen	X	X	X	X	X	X
Inademing na vervluchtiging uit water bij douchen	X	X		X		
Receptoren – blootgestelde groepen						
inderen (1 - < 6 jaar)	X	X	X	X		
Jongeren (6 - < 15 jaar)	X	X	X	X		
Volwassenen (15 jaar en ouder)	X	X	X	X	X	X
Verblijftijd						
Vrijwel permanent	X	X				
Arbeidsduur					X	X
Overdag, beperkte uren			X			
Overdag en 's nachts, beperkte periode				X		

Bij de berekening van een voorstel voor bodemsaneringsnorm worden voor elke stof de relevante fysicochemische parameters en de informatie over transfer naar andere milieucompartimenten en in de voedselketen opgezocht. Ook worden toxicologische referentiewaarden en limieten in milieucompartimenten en voeding geselecteerd. Voor effecten met een drempel komt de toxicologische referentiewaarde overeen met de Toelaatbare Dagelijkse Inname (dosis die levenslang mag ingenomen worden zonder dat nadelige effecten verwacht worden). Voor effecten zonder drempel komt de toxicologische referentiewaarde overeen met het eenheidsrisico en wordt een extra levenslang kankerrisico van $1/10^5$ aanvaard. Het voorstel voor bodemsaneringsnorm wordt dan in 2 stappen afgeleid: in een eerste stap wordt voor elk scenario de bodemconcentratie berekend waarbij de blootstelling gelijk wordt aan de toxicologische referentiewaarde; in een tweede stap wordt de bodemconcentratie berekend waarbij de concentraties in milieucompartimenten maximaal gelijk zijn aan de beschikbare limieten voor die milieucompartimenten. Per bestemmingstype wordt de laagste waarde weerhouden. De berekeningen gebeuren voor een bodem met 2 % organisch materiaal, 10 % klei en pH-KCl 5.

- Ecotoxicologische onderbouwing

Een officiële methode voor het opstellen van ecotoxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnormen is er niet. Wel is er een voorgestelde methode, die onder meer als uitgangspunt diende voor het opstellen van de ecotoxicologisch bodemsaneringsnormen voor zware metalen. In het ontwerprapport waarin de methode voor het opstellen van bodemsaneringsnormen beschreven wordt (actualisatie van de Basisinformatie voor risico-evaluaties) (Cornelis and Touchant, 2015) wordt de methode toegelicht. Ze is gebaseerd op de benadering, die in Canada gevolgd wordt.

In de Vlaamse methode wordt geen rekening gehouden met doorvergiftiging, terwijl dit in de Canadese methode wel gebeurt. Bij de bestemmingstypes landbouw, wonen en recreatie wordt de ecotoxicologische bodemsaneringsnorm vastgelegd op een niveau waarbij alleen minimale effecten op het ecosysteem zouden waargenomen worden. Bij de commerciële en industriële bestemmingstypes wordt de ecotoxicologische bodemsaneringsnorm vastgelegd op een niveau waarbij nadelige effecten in beperkte mate zouden optreden in minder dan de helft van de soorten. De gekozen berekeningswijze is afhankelijk van de beschikbaarheid van de gegevens:

1. gebruik van EC_{25} of IC_{25} gegevens (effect of inhibitie bij 25 % van de organismen): op basis van de verzamelde gegevens wordt het percentiel berekend van de datapunten overeenkomend met 25 en 50; voor landbouw, wonen en industrie wordt het 25 percentiel van de gegevens genomen mits eventuele toepassing van een veiligheidsfactor, voor handel en industrie wordt het 50 percentiel van de gegevens genomen;
2. gebruik van effect en geen-effectgegevens: er wordt een frequentiedistributie opgemaakt en de 25 en 50 percentielen worden berekend; voor landbouw, wonen en industrie wordt het 25 percentiel van de gegevens genomen mits eventuele toepassing van een veiligheidsfactor, voor handel en industrie wordt het 50 percentiel van de gegevens genomen;
3. laagste waargenomen effect concentratie: LOEC (Lowest Observed Effect Concentration)-waarden worden verzameld; voor landbouw, wonen en industrie wordt de laagste LOEC genomen mits eventuele toepassing van een veiligheidsfactor, voor handel en industrie wordt het geometrisch gemiddelde van de gegevens genomen;
4. mediane effectenmethode: deze wordt alleen toegepast voor landbouw, wonen en recreatie; EC_{50} en LC_{50} -waarden worden verzameld; de waarde is de laagste van deze waarden gedeeld door een veiligheidsfactor tussen 5 en 10; eventueel worden extra veiligheidsfactoren toegepast.

Bovenstaande waarden worden berekend op basis van gegevens voor planten en invertebraten. Ter verificatie wordt ook een waarde voor bodemorganismen berekend.

- Integratie

De humaan toxicologische en ecotoxicologische voorstellen worden vergeleken. In principe wordt de strengste waarde weerhouden. Na beleidsmatige en technische evaluatie van de haalbaarheid van de normvoorstellen wordt een definitieve waarde geselecteerd.

1.3. BEKNOPTE ACHTERGROND BIJ HET GEMEENSCHAPPELIJK NORMENKADER VOOR HERGEBRUIK

De doelstelling van de opdracht omvatte alleen het afleiden van de voorstellen voor bodemsaneringsnormen, die gebruikt kunnen worden voor het afleiden van bovengrenzen bij het

hergebruik van waterbodem of bij de onderbouwing van een criterium voor indeling van TBT-houdende waterbodem als afval. Bij de beoordeling van materialen met het oog op hergebruik wordt evenwel ook gebruik gemaakt van limieten op basis van uitloging. Om deze reden wordt het voorstel van 'gemeenschappelijk normenkader' hier toegelicht.

De kwaliteitscriteria gerelateerd aan hergebruik van bodem, waterbodem en minerale afvalstoffen/bijproducten zijn opgenomen in Vlarebo en in Vlarema:

- vrij gebruik van uitgegraven bodem / minerale afvalstoffen / bijproducten als bodem (Vlarebo en Vlarema)
- bouwkundig gebruik en gebruik als vormvast product van uitgegraven bodem (Vlarebo)
- gebruik van minerale afvalstoffen/bijproducten als niet-vormgegeven en vormgegeven bouwstof (Vlarema).

Ondanks de raakvlakken zijn de waarden in beide regelgevingen niet op elkaar afgestemd. Het gemeenschappelijk normenkader (GNK) zorgt voor een afstemming in onderbouwing van de waarden in beide regelgevingen voorgesteld (OVAM, 2015a).

Binnen het GNK worden risicogebaseerde grenswaarden afgeleid via een transportmodel, dat de uitloging vanuit de toepassing berekent op basis van vastgelegde scenario's (ophoging boven grondwater en opvulling in contact met grondwater) en rekening houdend met kwaliteitscriteria voor de ontvangende bodem en het grondwater. Via de vastgestelde methode worden 3 risicogebaseerde grenswaarden berekend. Vervolgens zijn een aantal randvoorwaarden (onder- en bovengrenzen) vastgelegd waarbinnen deze grenswaarden zich moeten situeren. Finaal werden – op basis van haalbaarheid – risicogebaseerde normvoorstellen geformuleerd.

Bij de berekening van risicogebaseerde grenswaarden wordt voor organische parameters rekening gehouden met het Kd-concept (sorptiecoëfficiënt die de verhouding tussen de concentratie op de vaste fase en in het poriewater weergeeft). Deze wordt berekend uit de fractie organische koolstof in de bodem en de sorptie aan organische koolstof. Voor de scenario's werden fracties organische koolstof toegekend aan de toegepaste bodem, en de twee (indien van toepassing) onderliggende bodemlagen. Bij ophogingen wordt gerekend met een 10 percentiel en een gemiddelde van de Kd-waarden en wordt gekeken naar de impact op bodem- en op grondwaterkwaliteit. Bij opvullingen in contact met grondwater wordt alleen gekeken naar de impact op de grondwaterkwaliteit.

De vastgelegde randvoorwaarden zijn:

- **vrij gebruik:**
 - minimaal 3 keer de streefwaarde
 - maximaal 80 % van de bodemsaneringsnorm type II bij 1 % organisch materiaal
- **bouwstof en bouwkundig gebruik/vormvast product:**
 - minimaal 2 keer de waarde voor vrij gebruik
 - maximaal de bodemsaneringsnorm type V met 1 % organisch materiaal.

HOOFDSTUK 2. BEREKENING VAN EEN BODEMSANERINGSNORM TYPE III MET HET S-RISK MODEL

2.1. INLEIDING

Doordat Vlier-Humaan en S-Risk op sommige punten verschillen voor wat betreft de invoer van parameters, zijn er beperkte wijzigingen nodig in de data-invoer. Ook zijn in S-Risk enkele nieuwe parameterwaarden geïntroduceerd. De S-Risk stoffenfiche, waarin de TBT-gegevens zijn opgenomen (uitgedrukt als TBT), is terug te vinden in bijlage A. Hierna worden meer details gegevens.

De berekeningen zijn uitgevoerd voor bestemmingstype III, omdat de in 2005 berekende waarde voor bestemmingstype III als basis diende voor de huidige concentratienorm voor indeling van TBT-houdende waterbodem als al dan niet gevaarlijk afval.

2.2. STOFFENGEGEVENS

2.2.1. VORM

TBT-kationen zijn zwakke zuren (de zuurdissociatieconstante pK_a in het rapport van 2005 gelijk aan 6,25). Bij een pH lager dan de pK_a zal TBT vooral in kationische vorm voorkomen. De berekeningen in Vlier-Humaan zijn uitgevoerd voor de vorm TBT-chloride. Er werd geen rekening gehouden met de invloed van pH op sorptie en ander gedrag. Daarom wordt TBT in S-Risk ingevoerd als een organische niet-dissociërende stof (hoewel het een dissociërende stof is).

2.2.2. FYSISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN

Molmassa, oplosbaarheid, dampdruk, Henry-coëfficiënt, $\log K_{ow}$ en $\log K_{oc}$ worden als dusdanig overgenomen uit het rapport van 2005. In S-risk wordt een $\log K_{oa}$ gebruikt voor het berekenen van de opname van organische verbindingen in planten; in Vlier-Humaan kwam deze parameter niet voor. S-Risk kan een $\log K_{oa}$ -waarde berekenen uit de $\log K_{ow}$ en de Henry-coëfficiënt.

2.2.3. PLANTOPNAME

De plantopname wordt berekend via BCF-factoren (bioconcentratiefactoren). Bij de berekeningen in 2005 werden enerzijds 2 sets gegevens gebruikt, waarbij de eenheid van BCF gelijk was aan mg/kg ds in de plant per mg/kg ds in de bodem. Anderzijds werd de QSAR-module van Vlier-Humaan gebruikt, die de concentratie in de plant berekent uitgaande van de K_{ow} . De bodemsaneringsnorm op basis van de BCF afgeleid van de gegevens uit Brandsch (2001) werd gebruikt.

Indien TBT als organische verbinding ingevoerd wordt, kan in S-Risk geen BCF op droge stof basis ingegeven worden. De BCF-waarden moeten dan omgerekend worden naar een waarde op poriewater. Bij ongewijzigd bodemtype en onder de oplosbaarheidsgrens is er een vaste verhouding tussen concentratie in poriewater en totaalconcentratie in de bodem. Hiermee kan de BCF omgerekend worden naar een waarde uitgedrukt op bodemwater. Voor de standaardbodem in S-Risk en een gehalte organisch materiaal van 2 % is de verhouding gelijk aan:

$$C_{\text{poriewater}} \text{ (mg/m}^3\text{)} = 1,68 * C_{\text{totaal bodem}} \text{ (mg/kg ds)}$$

De omrekening tussen BCF-types is dan:

$$\text{BCF (mg/kg ds in de plant per mg/m}^3\text{ in poriewater)} = \text{BCF (mg/kg ds in de plant per mg/kg ds in de bodem)} * C_{\text{totaal}} / C_{\text{poriewater}} = \text{BCF (mg/kg ds per mg/kg ds)} / 1,68$$

	BCF op bodemconcentratie (mg/kg ds per mg/kg ds)	BCF op poriewaterconcentratie (mg/kg ds per mg/m ³)
afgeleid van Lespes (2003)	12 (bovengronds) 25 (ondergronds)	7,14 (bovengronds) 14,9 (ondergronds)
afgeleid van Brandsch (2001)	1,1	0,66

De berekeningen worden uitgevoerd voor de BCF-waarden van Brandsch en de QSAR van S-Risk.

2.2.4. TOXICITEIT

TBT is een niet-carcinogene verbinding. Er werd gerekend met een orale TDI van $2,5 \cdot 10^{-4}$ mg/kg.d (EFSA, 2004). Deze werd ook gebruikt voor inademing. De limiet in lucht staat aangegeven als $5,75 \cdot 10^{-4}$ mg/m³. Dit is een foutieve waarde (rekenfout), want ze werd omgerekend uit de orale TDI via een lichaamsgewicht van 70 kg en een ademvolume van 20 m³. De correcte waarde is $8,75 \cdot 10^{-4}$ mg/m³ (in de berekeningen met Vlier-humaan werd de correcte waarde gebruikt). Deze wordt gebruikt in de S-Risk berekeningen.

2.2.5. DERMAL ABSORPTIE

Voor de absorptie vanuit water werd de standaard berekeningsoptie in S-Risk gebruikt, waarbij de dermale permeatiecoëfficiënt berekend wordt uit de log Kow van de verbinding.

Voor de absorptie vanuit bodem en stof werd de RAIS-databank (http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search) geraadpleegd. De gevonden informatie is opgenomen in Tabel 2.

Tabel 2: Dermale absorptiewaarden (bodem) uit de RAIS-databank (augustus 2015)

Chemical.	CAS n°	dermale absorptiefactor
Tin	007440-31-5	-
Tributyltin	056573-85-4	-
Tributyltin verbindingen	000000-01-6	1.00E-01
Tributyltin chloride	001461-22-9	-

Een alternatief wanneer er geen waarden voorhanden zijn wordt geleverd door US-EPA op basis van de dampdruk van beschouwde stof:

- Indien geen data (<http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/info/dermalag.htm>):

- $V_p \sim 130$ hPa (benzeen): 0,0005
- $V_p \sim 10 - 130$ hPa: 0,03
- HVOS¹: 0,1

Voor TBT met V_p 1,2 Pa ($1,2 \cdot 10^{-2}$ hPa) bij 25°C geldt dan $ABS_{\text{dermaal}} = 0,1$.

2.2.6. ACHTERGRONDBLOOTSTELLING

Vlier-Humaan maakte geen onderscheid in inname via voeding tussen kinderen en volwassenen. Er werd een waarde van $8,9 \cdot 10^{-6}$ mg TBT/kg.d gebruikt. In S-Risk wordt de inname in functie van leeftijd meegenomen. De waarde voor volwassenen is omgerekend overeenkomstig de waarden in het TGD van S-Risk (zie www.s-risk.be) of het ontwerp-rapport opstellen van bodemsaneringsnormen (Cornelis and Touchant, 2015). De achtergrondconcentraties in voeding zijn gelijk gesteld aan nul, omdat in het rapport van 2005 alleen concentraties in vis- en schaaldieren vermeld zijn. Concentraties in lucht en drinkwater worden in S-Risk ook gelijk gesteld aan nul (geen waarden vermeld in het rapport van 2005).

2.3. RESULTATEN

De berekeningen met S-Risk gebeurden met versie 1.1.3 via applicatie I. De resultaten van deze nieuwe berekeningen in vergelijking met de resultaten uit de studie van 2005 zijn opgenomen in Tabel 3.

Tabel 3: Berekende bodemsaneringswaarden (type III) voor tributyltin (chloride, uitgedrukt als TBT) met Vlier-humaan (rapport 2005) en met S-Risk (dit rapport), mg/kg ds

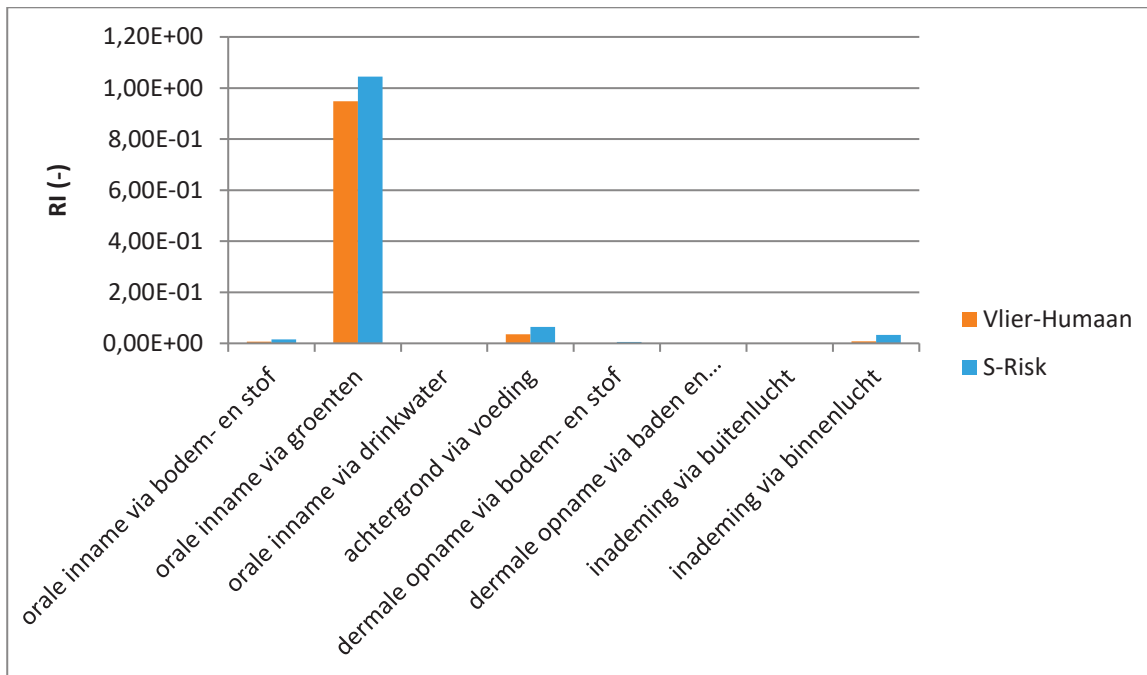
optie	Vlier-Humaan (2005)	S-Risk
BCF Brandsch	0,51	0,45
plantopname via model	3,79	11,2

Het verschil tussen de resultaten van beide modellen wordt weergegeven door de bodemsaneringswaarde van 2005 in beide modellen in te voeren en de risico-indexen per blootstellingsweg te vergelijken. Voor S-Risk werd hiervoor applicatie II gebruikt, mits aanpassing van de bufferlengte² van 0,1 m naar 0,75 m (deze laatste is de standaardwaarde in applicatie I en dus gebruikt bij normberekening). Bij beide modellen domineert de inname via groenten de risico-index in de berekening van de bodemsaneringswaarde met BCF van Brandsch (Figuur 1). Doordat de berekende inname via groenten (en de bijdrage van de achtergrondblootstelling) in S-Risk iets groter

¹ Binnen de EU-wetgeving gelden volgende definities: VOS (vluchtige organische stoffen, VOC in het Engels): organische verbindingen met een beginkookpunt van ten hoogste 250 °C, gemeten bij een standaarddruk van 101,3 kPa, als bepaald in Richtlijn 2004/42/EG, die, in een capillaire kolom, elueren tot en met tetradecaan (C14H30) voor apolaire systemen en diethyladipaat (C10H18O4) voor polaire systemen; HVOS (halfvluchtige organische stoffen, SVOC in het Engels): organische verbindingen met een kookpunt van meer dan 250 °C, die in een capillaire kolom (1) elueren met een retentiebereik tussen n-tetradecaan (C14H30) en n-docosaan (C22H46) voor apolaire systemen en tussen diethyladipaat (C10H18O4) en methylpalmitaat (C17H34O2) voor polaire systemen (EC, 2014)

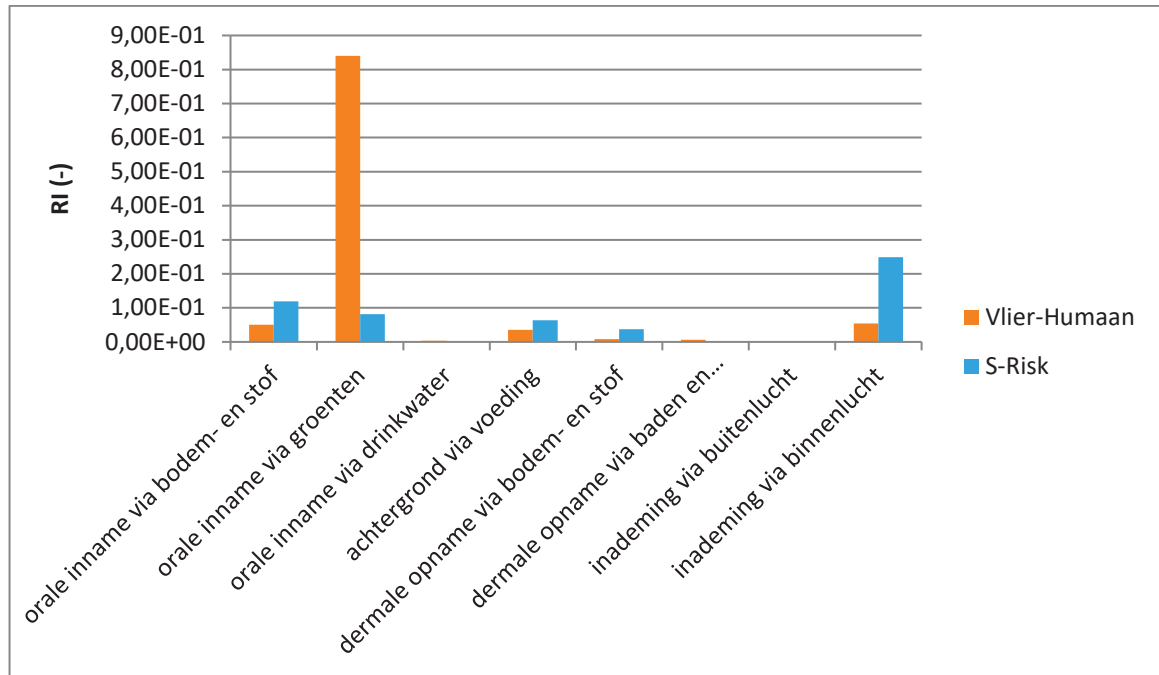
² bufferlengte: parameter gebruikt in S-Risk, die bij uitdampingsberekeningen naar binnenlucht de minimale te hanteren afstand tussen verontreiniging en gebouw weergeeft.

is, ligt de bodemsaneringswaarde berekend met S-Risk ook iets lager dan deze berekend met Vlier-Humaan.



Figuur 1: Berekende risico-indexen bij een bodemconcentratie van 0,51 mg TBT/kg ds, BCF Brandsch, bestemmingstype III

Onder de optie, waarbij de concentratie in de plant berekend wordt uit de stoffeigenschappen, stijgt de bodemsaneringswaarde. De stijging is beduidend hoger met S-Risk dan met Vlier-Humaan. Dit wordt veroorzaakt door de berekening van de plantopname (zie Figuur 2). Bij S-Risk begint inademing dan een invloed te krijgen, maar dit compenseert niet de daling van de bijdrage via groenten. Let wel: deze berekeningsoptie werd niet weerhouden bij het voorstel voor bodemsaneringswaarde. De reden hiervoor is dat, wanneer experimentele plantopnamegegevens van voldoende kwaliteit beschikbaar zijn, deze de voorkeur hebben boven modelmatig geschatte plantopnamefactoren.



Figuur 2: Berekende risico-indexen bij een bodemconcentratie van 3,79 mg TBT/kg ds, BCF-model, bestemmingstype III

HOOFDSTUK 3. ACTUALISATIE STOFFENGEGEVENS EN BEREKENING HUMANTOXICOLOGISCH ONDERBOUWDE NORMEN

3.1. INLEIDING

Voor de actualisatie werd een opzoeking uitgevoerd naar gegevens recenter dan 2004. Hiervoor werden zowel wetenschappelijke databanken geraadpleegd als internetopzoeken uitgevoerd. De leidraad voor de werkwijze bij het actualiseren van de gegevens is het ontwerpdocument voor het opstellen van bodemsaneringsnormen (Cornelis and Touchant, 2015).

De gegevens worden aanvankelijk gerapporteerd in de eenheden zoals opgenomen in de referentie. De normen worden berekend voor tributyltinchloride, maar zijn uitgedrukt als TBT (ion). De cijfers worden, indien nodig, omgezet naar TBT via molmassa-omrekening (325,59 g/mol voor TBTCI en 290,03 g/mol voor TBT). Wanneer waarden uitgedrukt zijn in massa Sn, kunnen ze omgezet worden naar TBT via de molmassa van Sn (118,71 g/mol).

Tributyltin is een dissociërende verbinding, met een pKa van ongeveer 6,25 (zie rapport 2005) / 6,51 (Bangkedphol et al., 2009). Bij een pH lager dan de pKa zal TBT vooral voorkomen onder kationische vorm, terwijl het bij een pH hoger dan de pKa vooral onder neutrale vorm (hydroxide) zal voorkomen. Deze pH-gevoeligheid beïnvloedt het gedrag van TBT in water, sediment en bodem.

3.2. FYSISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN (TBTCI)

3.2.1. OPLOSBAARHEID (S)

waarde	referentie
1 mg Sn/l – 2,44 mg TBT/l (20 °C, pH 6-8)	rapport 2005 , laagste waarde gemeten in zeewater in (Inaba et al., 1995)
15 mg Sn/l (pH 6-8)	gedistilleerd water (Inaba et al., 1995)
75,8 mg TBTCI/l (20 °C, pH 4,21)	studierapport daterend uit 1988, bepaling volgens OECD richtlijn 105 (ECHA stoffendatabank ^(a)), 85 % puur
17 mg TBTCI/l (20 °C, gedistilleerd water)	in Blunden et al. (1984) vermeld in EpiSuite ^(b) , RAIS ^(c) en van Herwijnen (2012), experimentele studie uit 1981 (Chapman, niet gepubliceerd)
50 mg TBTCI/l (20 °C, zeewater)	in Blunden et al. (1984), experimentele studie uit 1962 (Vind en Hochman)
16 mg TBTCI/l (20 °C, zeewater)	in Blunden et al. (1984), experimentele studie uit 1962

(a) <http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9eaf6732-5682-7127-e044-00144f67d031/AGGR-3bd502b4-ec76-44a6-a401-6fb27c997fac> DISS-9eaf6732-5682-7127-e044-00144f67d031.html#AGGR-3bd502b4-ec76-44a6-a401-6fb27c997fac

(b) <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>

(c) http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search

Er zijn geen recentere experimentele waarden voor de oplosbaarheid van tributyltinchloride. Bij de berekening van de norm voor type III is de oplosbaarheid (met de huidige gegevens) niet limiterend.

De oplosbaarheid is wel van belang, indien hiermee de Henry-coëfficiënt berekend wordt (samen met de waarde van de dampdruk). Een waarde van **17 mg TBTCI/l** lijkt beter geschikt dan de minimale oplosbaarheid gebruikt in het rapport van 2005 (omwille van de onzekerheid op de waarde is omrekening van TBTCI naar TBT niet belangrijk, bedraagt slechts een factor 1,12).

3.2.2. DAMPDruk (VP)

Tributyltin heeft een beperkte vluchtigheid.

waarde	referentie
1,2 Pa (25 °C)	rapport 2005 , berekende waarde
48,5 Pa (25 °C)	berekend Epiwin (versie 4.11) ^(a) , en vermeld als berekend in van Herwijnen (2012)
30 Pa (20 °C)	berekend Epiwin (versie 4.11) ^(a) , en vermeld als berekend in van Herwijnen (2012)
0,49 Pa (25 °C)	experimentele GLP-studie (rapport 2010), EU-methode 4A, uit ECHA stoffendatabank
0,26 Pa (20 °C)	experimentele GLP-studie (rapport 2010), EU-methode 4A, uit ECHA stoffendatabank

(a) <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>

Met uitzondering van de in de ECHA-stoffendatabank vermelde studie (die niet publiek is), zijn er geen experimentele waarden. De experimentele waarde ligt een factor 100 lager dan de berekende waarde.. Verdere opzoeking geeft aan dat tributyltin niet als vluchtig beschouwd wordt (zie onder meer de HSDB-databank) en dat vervluchtiging vanuit bodem en water niet belangrijk geacht wordt. **Er wordt daarom voorgesteld om de gegevens uit de experimentele studie te gebruiken (0,26 Pa)**

3.2.3. HENRY-COËFFICIËNT (H)

waarde	referentie
142 Pa.m ³ /mol (25 °C)	rapport 2005 , berekende waarde uit geselecteerde dampdruk en oplosbaarheid
574 Pa.m ³ /mol (25 °C)	berekende waarde vermeld in van Herwijnen (2012), oplosbaarheid 17 mg/l en dampdruk 30 Pa
7721 Pa.m ³ /mol (25 °C)	berekende waarde in Syracuse PhysProp databank (Meylan and Howard, 1991), opgenomen in rapport 2005 ³
4,4 Pa.m ³ /mol (20 °C)	berekend uit oplosbaarheid 17 mg/l en dampdruk 0,26 Pa

Met de EpiSuite software kan geen waarde geschat worden omwille van het ontbreken van waarden voor een aantal bindingen in de tributyltinmolecule.

De berekeningen worden uitgevoerd met een Henry-coëfficiënt van afgerond 4,4 Pa.m³/mol geldig bij een temperatuur van 20 °C.

³ <http://www.srcinc.com/what-we-do/environmental/scientific-databases.html>

3.2.4. OCTANOL-WATER PARTITIECOËFFICIËNT (K_{ow})

waarde (log K_{ow})	referentie
3,6	rapport 2005, geometrisch gemiddelde van gerapporteerde waarden
3,96 (zuiver water) 4,15 en 4,49 (saliniteit vlgs. zoet water) 4,7 (saliniteit vlgs. brak water) 4,92 (saliniteit vlgs. zeewater)	experimenteel, OECD richtlijn 107 schudfles methode (Bangkedphol et al., 2009)
4,25	geschat ClogP met Biobyte software (vermeld in van Herwijnen (2012))
4,25	gemeten MlogP in Biobyte software (vermeld in van Herwijnen (2012))
4,76	experimentele waarde vermeld in EpiSuite v4.11, Arnold et al. 1997 (1997)
2,2 (pH 3)	experimentele waarde vermeld in EpiSuite v4.11, verwijst naar Rudel H et al. (2003)
2,2 (pH 3,2; 23 °C)	ECHA databank – ‘key study’, experimenteel studierapport 2010 (niet gepubliceerd), GLP volgens EU methode A.8
benaderend 2,07	ECHA databank – ‘supporting study’, experimenteel (Tsuda et al., 1986), OECD richtlijn 107
3,2 – 4,1 (25 °C; pH 5,8 – 8)	ECHA databank – ‘supporting study’, experimenteel (Tsuda et al., 1990), schudflesmethode

Een hogere saliniteit leidt tot een hogere log K_{ow} , terwijl lage pH-waarden tot tot een lagere log K_{ow} leiden. Er wordt voorgesteld om een **log K_{ow} van 4,25** (berekende waarde) te kiezen in lijn met de experimentele waarden van Bangkedphol et al. (2009).

3.2.5. VERDELINGSCOËFFICIËNT ORGANISCHE KOOLSTOF – WATER (K_{oc})

In het rapport uit 2005 werd een log K_{oc} van 4,71 gebruikt. Deze waarde was gebaseerd op binnen het project uitgevoerde experimenten. Het geometrisch gemiddelde van de bekomen K_{oc} -waarden werd weerhouden voor de gebruikte K_{oc} . Uit de literatuur blijkt een grote variatie aan K_{oc} -waarden. In het rapport van 2005 wordt vermeld dat sorptie van TBT onder estuariene en mariene condities (pH rond 7-8) plaatsvindt aan organisch materiaal. Bij gebruik van slib op land wijzigen de condities en verandert ook de pH. Bij lagere pH zou het gebruik van het K_{oc} -principe niet per se meer geschikt zijn dan het gebruik van een K_d -coëfficiënt.

van Herwijnen (2012) heeft een kritische evaluatie uitgevoerd van de beschikbare sorptiestudies, waarin ook de geometrisch gemiddelde waarde uit het rapport van 2005 opgenomen is. Op basis van het gemiddelde van de door hen gevalideerde log K_{oc} -waarden (33 waarden) komen zij tot een log K_{oc} van 4,5. Bij hun evaluatie werden recentere experimentele studies meegenomen: Bangkedphol et al. (2009), Brändli et al. (2009) en Burton et al. (2004). van Herwijnen heeft de K_d -waarden ook uitgezet in functie van het gehalte organisch materiaal en concludeerde dat de correlatie voldoende sterk is om een K_{oc} te gebruiken. Een overzicht van de K_{oc} -waarden gebruikt door van Herwijnen (2012) wordt gegeven in Bijlage C.

De nieuwe studies ten opzichte van het rapport van 2005 worden hierna besproken, en zijn ook opgenomen in Bijlage C.

Burton et al. (2006) bestudeerden de verdeling van tributyltin in natuurlijke sedimenten zonder TBT-contaminatie. Enerzijds bekeken zij de verdeling van tributyltin door natuurlijk sediment gespiket met TBT (10 mg/kg) gedurende een periode van 1 tot 84 dagen te laten verouderen. Het vochtgehalte in dit sediment kwam overeen met oorspronkelijk vochtgehalte van het sediment (ong 20 – 50 %). Op basis van de gemeten concentraties in het poriewater werd een sorptiecoëfficiënt berekend. Voor het sediment met laag gehalte organische koolstof werd geen impact van veroudering op de sorptiecoëfficiënt vastgesteld, bij de overige 2 sedimenten nam de verdelingscoëfficiënt toe met langere verouderingstijd. Vervolgens werden desorptie-experimenten uitgevoerd op sedimenten met een verouderingsduur van 1 dag en 84 dagen. Hierbij werden 5 opeenvolgende desorptiestappen uitgevoerd (schudden van 10 g sediment met 40 ml water). De verdelingscoëfficiënt werd berekend uit de cumulatieve desorptiegrafieken. In deze experimenten werd de invloed van veroudering op de sorptie (stijging) vastgesteld. K_d -waarden voor desorptie lagen hoger dan de K_d -waarden van de sorptie-experimenten (dus lagere concentratie in poriewater bij desorptieproeven in vergelijking met sorptieproeven).

In de studie van Bangkedphol et al. (2009) werd de vaste-stof waterverhouding geselecteerd die tot de hoogste sorptie leidde voor een reëel sedimentstaal (pH 8). Uit de Freundlich-vergelijking werd een $\log K_d$ van 3,6 of een $\log K_{oc}$ van 4,6 afgeleid. Er is een mogelijke overschatting van de sorptie (hoogste vaste-stof waterverhouding 1:200). Bij vaste-stof waterverhoudingen van 1:100 en 1:50 bedroeg de – uit de grafiek geschatte – $\log K_{oc}$ ongeveer 3,3 en 3,2. De auteurs bestudeerden ook het effect van sedimenteigenschappen, saliniteit⁴ en pH op de sorptie. Adsorptie was het sterkst bij zoetwater ($\log K_d$ ong 3,65), daalde bij lage en intermediaire saliniteit (17 – 50 psu, $\log K_d$ ong. 3,45 – 2,25) en nam weer toe bij hoge saliniteit (100 psu, $\log K_d$ ong. 3,55). De sorptie van TBT was het hoogst bij pH-waarden tussen 6 en 7 (variërend van $\log K_d$ 3,6 – 3,65) met een sterke daling bij hogere pH ($\log K_d$ = ong. 3,4 bij pH 8), bij pH 5 bedroeg de waarde ongeveer 3,5 en bij pH 3 iets meer 3,4).

Een meer recente studie dan opgenomen in het overzicht van van Herwijnen (2012) is deze van Xiao et al. (2011). Ze bepaalden de sorptie van TBTCl aan zoetwatersediment, marien kustsediment en de invloed van pH en saliniteit hierop (Tabel 4). De sorptie-isothermen waren grotendeels lineair.

Tabel 4: K_d - en K_{oc} -waarden voor sediment (overgenomen uit Xiao et al. (2011))

saliniteit (psu)	pH	marien kustsediment		zoetwatersediment	
		$\log K_d$	$\log K_{oc}$	$\log K_d$	$\log K_{oc}$
35	3,56	2,11	4,25	2,5	4,50
	6,25	2,61	4,75	3,13	5,12
	8,00	2,13	4,27	2,69	4,68
5	3,56	2,02	4,16	2,24	4,23
	6,25	2,70	4,84	3,00	4,99
	8,00	1,99	4,13	2,45	4,44

⁴ saliniteit < 0,5 psu: zoet water, saliniteit 0,5 – 17 psu: brak of estuarien water, saliniteit 32-37 psu: oceaanwater (Bangkedphol et al., 2009), psu: practical salinity unit

Wanneer de bijkomende studies meegenomen worden in de berekening van de log K_{oc} (geometrisch gemiddelde van de K_{oc} -waarden), dan wordt een log K_{oc} van 4,4 bekomen (waarde van Herwijnen = 4,5). **Er wordt voorgesteld om de log K_{oc} van 4,4 te nemen.**

3.3. PLANTOPNAME

In de studie van 2005 werd gekozen voor de bovengrens van de experimentele waarden uit een veldstudie (Brandsch, 2001), omdat deze ook bevestigd werden door andere veldstudies waarin lage opname in planten werd teruggevonden (Hartmann et al., 2004; Novak and Trapp, 2005). De gegevens van Lespes et al. (2003) werden als minder geschikt bevonden omwille van de uitvoering (potproef) en het ontbreken van metingen van de concentratie in de bodem. Ook kon mogelijke contaminatie van de stalen met TBT niet uitgesloten worden. Lespes vond hogere BCF-factoren dan Brandsch. Opzoeking van recentere gegevens leverde weinig op, de enige nieuwe studie is deze van Lespes et al. (2009). In deze studie werd sla geteeld in potten, op bodem gemengd met gespiket zuiveringszand (bij aanvang vrij van organotins). Van het initiële gehalte TBT in de bodem werd 85 % teruggevonden op het einde van de experimenten (als TBT of degradatieproduct, maximale duur 54 dagen). De berekende transferfactor bedroeg 0,20 na 32 dagen en 0,14 na 54 dagen voor de gehele plant, en 0,29 na 32 dagen en 0,9 na 54 dagen voor de wortel van de sla. Het is niet duidelijk of deze waarden uitgedrukt zijn op droge stof; de auteur verwijst naar vergelijkbaarheid met de waarden in zijn vorige publicatie (meestal < 1) waar de BCF's expliciet in droge stof zijn uitgedrukt.

Bij nazicht van het rapport van Brandsch (2001) werd vastgesteld dat in de studie van 2005 waarschijnlijk verkeerdelijk een bodemconcentratie van 14-78 $\mu\text{g TBT/kg ds}$ genomen werd om de BCF te berekenen. Deze concentratie sloeg op het gehalte in sediment van de Lune bij het proefveld. In het proefveld bedroeg de bodemconcentratie 280 $\mu\text{g TBT/kg}$ (aanvang experiment met plantopname).

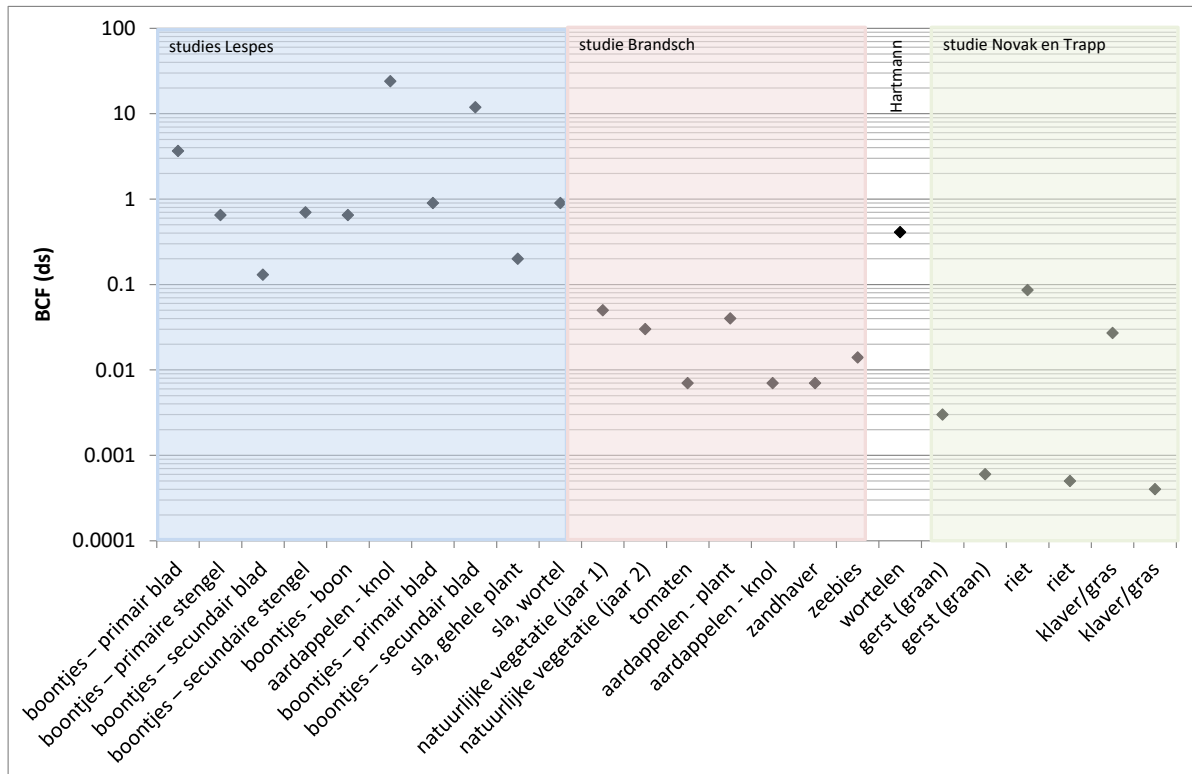
Een overzicht van de relevante studies voor TBT is opgenomen in Tabel 5. Hierbij is de BCF telkens berekend als de concentratie TBT in de plant ten opzichte van de concentratie TBT in de bodem, plantconcentraties van andere butyltinspecies die door eventuele metabolisatie in de plant zouden ontstaan zijn niet bijgeteld. De waarden gebaseerd op Brandsch (2001) werden herrekend met de bodemconcentratie van 280 $\mu\text{g TBT/kg ds}$.

Tabel 5: Bioconcentratiefactoren (BCF) voor tributyltin

planttype	TBT in bodem (ds)	TBT in plant (ds)	BCF (ds)	testomstandigheden	referentie
boontjes – primair blad	20 µg Sn/kg	73 µg Sn/kg	3,65	potproef – TBT gespiket	Lespes et al. (2003)
boontjes – primaire stengel	20 µg Sn/kg	13 µg Sn/kg	0,65	potproef – TBT gespiket	Lespes et al. (2003)
boontjes – secundair blad	20 µg Sn/kg	< 2,5 µg Sn/kg	< 0,13	potproef – TBT gespiket	Lespes et al. (2003)
boontjes – secundaire stengel	20 µg Sn/kg	14 µg Sn/kg	0,7	potproef – TBT gespiket	Lespes et al. (2003)
boontjes - boon	20 µg Sn/kg	13 µg Sn/kg	0,65	potproef – TBT gespiket	Lespes et al. (2003)
aardappelen - knol	20 µg Sn/kg	480 µg Sn/kg	24	potproef – TBT gespiket	Lespes et al. (2003)
boontjes – primair blad	20 µg Sn/kg	4 µg Sn/kg	0,9	potproef – bodem gemengd met slib	Lespes et al. (2003)
boontjes – secundair blad	20 µg Sn/kg	56 µg Sn/kg	11,9	potproef – bodem gemengd met slib	Lespes et al. (2003)
natuurlijke vegetatie (jaar 1)	280 µg TBT/kg	< 5 – 15 µg TBT/kg	< 0,02 – 0,05	veldproef - sediment	Brandsch et al. (2001)
natuurlijke vegetatie (jaar 2)	280 µg TBT/kg	< 2 – 8 µg TBT/kg	< 0,007 – 0,03	veldproef - sediment	Brandsch et al. (2001)
tomaten	280 µg TBT/kg	< 2 µg TBT/kg	< 0,007	veldproef - sediment	Brandsch et al. (2001)
aardappelen - plant	280 µg TBT/kg	12 µg TBT/kg	0,04	veldproef - sediment	Brandsch et al. (2001)
aardappelen - knol	280 µg TBT/kg	< 2 µg TBT/kg	< 0,007	veldproef - sediment	Brandsch et al. (2001)
zandhaver	280 µg TBT/kg	< 2 µg TBT/kg	< 0,007	veldproef - sediment	Brandsch et al. (2001)
zeebies	280 µg TBT/kg	4 µg TBT/kg	0,014	veldproef - sediment	Brandsch et al. (2001)
wortelen	2,4 µg TBT/kg (geschat)	< 1 µg TBT/kg	< 0,41	veldproef - zuiveringsslib gemengd met bodem	Hartmann et al. (2004)
gerst (graan)	1861 µg TBT/kg	< 5 µg TBT/kg	< 0,003	veldproeven met sediment	Novak en Trapp (2005)
gerst (graan)	7803 µg TBT/kg	< 5 µg TBT/kg	< 0,0006	veldproeven met sediment	Novak en Trapp (2005)
riet	1222 µg TBT/kg	105 µg TBT/kg	0,086	veldproeven met sediment	Novak en Trapp (2005)
riet	10876 µg TBT/kg	< 5 µg TBT/kg	< 0,0005	veldproeven met sediment	Novak en Trapp (2005)
klaver/gras	1829 µg TBT/kg	50 µg TBT/kg	0,027	veldproeven met sediment	Novak en Trapp (2005)
klaver/gras	13669 µg TBT/kg	< 5 µg TBT/kg	< 0,0004	veldproeven met sediment	Novak en Trapp (2005)

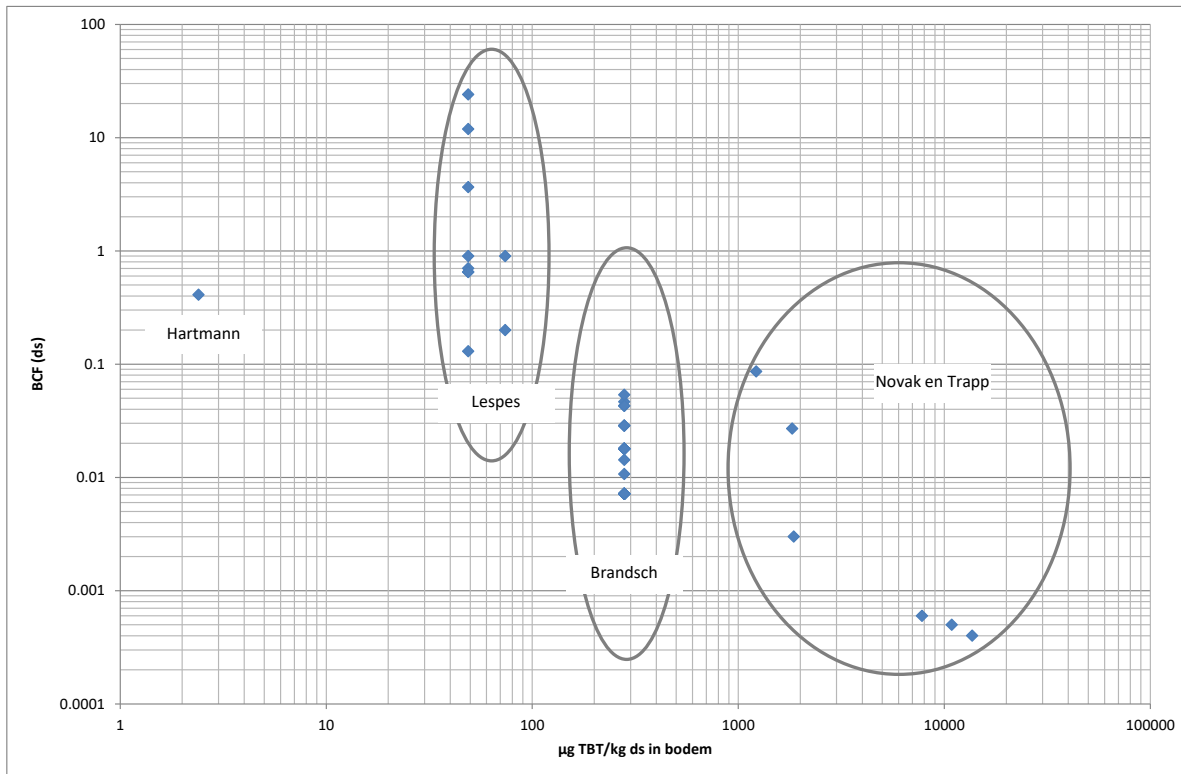
sla, gehele plant ^(a)	20 – 50 µg Sn/kg	2,5 – 10 µg Sn/kg	0,20 (32 dagen) 0,14 (54 dagen)	potproeven – bodem gemengd met gespiket zuiveringslib	Lespes et al. (2009)
sla, wortel ^(a)	20 – 50 µg Sn/kg	9 – 35 µg Sn/kg	0,29 (32 dagen) 0,9 (54 dagen)	potproeven – bodem gemengd met gespiket zuiveringslib	Lespes et al. (2009)

(a): niet duidelijk of gehalten op droge stof zijn, vermoedelijk wel



Figuur 3: Overzicht van de bovengrens van BCF-factoren

Gezien de variatie in bodemconcentraties in de verschillende studies, werden de BCF-factoren ook uitgezet in functie van de TBT-concentratie in de bodem (zonder onderscheid te maken tussen potproeven en veldproeven). Voor de data van Brandsch werden de gegevens van het eerste en tweede jaar genomen en individueel uitgezet. Bij concentraties in de plant kleiner dan de detectielimiet of aantoonbaarheidsgrens (naargelang wat gerapporteerd werd door de auteurs) werd opnieuw de detectielimiet/aantoonbaarheidsgrens genomen. De weergave is opgenomen in Figuur 4. Hieruit blijkt een trend tot lagere BCF bij stijgende bodemconcentratie, hoewel de studies zelf een verstorende variabele zijn.



Figuur 4: BCF-factoren in functie van de TBT concentratie in de bodem

Gezien:

- de eerder geformuleerde bedenkingen bij de studie van Lespes et al. (2003),
- de voorkeur voor veldproeven,
- de fout in de berekening van de BCF-waarden uit Brandsch (2001),
- en de variabiliteit in gegevens

wordt voorgesteld als BCF de maximale waarde uit de veldproeven (op basis van Hartmann et al., 2004) te nemen. **Deze waarde komt overeen met 0,41, uitgedrukt op droge stof. Er is geen differentiatie naar soort groente.** Voor voedergewassen en gras worden dezelfde waarden gebruikt als voor voedselgewassen.

Indien TBT als organische verbinding ingevoerd wordt, kan in S-Risk geen BCF op droge stof basis ingegeven worden. De BCF-waarden moeten dan omgerekend worden naar een waarde op poriewater. Bij ongewijzigd bodemtype en onder de oplosbaarheids grens is er een vaste verhouding tussen concentratie in poriewater en totaalconcentratie in de bodem. Hiermee kan de BCF omgerekend worden naar een waarde uitgedrukt op bodemwater:

$$C_{\text{poriewater}} (\text{mg/m}^3) = X \cdot C_{\text{totaal}} (\text{mg/kg ds})$$

Voor de standaardbodem in S-Risk en een gehalte organisch materiaal van 2 % is X gelijk aan 3,43, bij een gehalte organisch materiaal van 1 % is X gelijk aan 6,86.

De omrekening tussen BCF-types is dan:

$BCF \text{ (mg/kg ds per mg/m}^3\text{)} = BCF \text{ (mg/kg ds per mg/kg ds)} * C_{\text{totaal}}/C_{\text{poriewater}} = BCF \text{ (mg/kg ds per mg/kg ds)}/X$

	BCF op bodemconcentratie (mg/kg ds per mg/kg ds)	BCF op poriewaterconcentratie (mg/kg ds per mg/m ³)
2 % organisch materiaal	0,41	0,12
1 % organisch materiaal	0,41	0,06

3.4. OVERDRACHT NAAR VLEES EN MELK

Er is geen informatie over de overdracht van TBT naar vlees en melk. Daarom worden de formules uit S-Risk gebruikt. Voor de overdracht naar eieren (niet in normering mee te nemen) kan een BTF-waarde van 0,89 gebruikt worden als ruwe schatting zie Cornelis en Touchant (2015) voor stoffen met een log Kow tussen 4 en 5.

3.5. TOXICITEIT

In de studie van 2005 werd voor tributyltin de TDI van EFSA (EFSA, 2004) gebruikt (0,25 µg/kg.d), met immunologische effecten als meest kritische eindpunt. De TDI werd afgeleid uit de studies van Wester et al. (1990;1988) en Vos et al. (1990) met als eindpunten enerzijds wijzigingen in hematologische parameters en immunoglobulineniveaus bij 2 jaar blootstelling van Wistar-ratten en anderzijds verminderde weerstand tegen *T. spiralis* infectie bij Wistar-ratten van 4-6 en 15-17 maanden. De NOAEL bedroeg telkens 0,025 mg/kg.d. Vertrekkend van deze NOAEL werd door EFSA een onzekerheidsfactor van 100 toegepast (10 voor intraspecies-, 10 voor interspeciesvariabiliteit). Omdat TBT, DBT, TPT en DOT bij een vergelijkbaar niveau aanleiding geven tot thymusatrofie (gemeenschappelijk eindpunt) thymusatrofie bij een vergelijkbaar niveau aangetast wordt voor de verschillende organotinverbindingen, werd daarom tot een groeps-TDI beslist voor de bovenvermelde organotinverbindingen (0,1 µg/kg.d uitgedrukt als Sn, 0,27 µg/kg.d uitgedrukt als TBT-Cl). Bij de berekening van de norm in de studie van 2005 werd de orale TDI ook gebruikt voor inhalatie en dermale blootstelling.

3.5.1. CARCINOGENE CLASSIFICATIE

organisatie	indeling	referentie
IARC	-	
US-EPA	tributyltin-oxide: D, niet indeelbaar (1997)	http://www.epa.gov/iris/subst/0349.htm
EU – GHS	-	ECHA databank

3.5.2. TOXICOLOGISCHE REFERENTIEWAARDEN

Er werd een opzoeking verricht in volgende databanken en bij volgende organisaties:

- Furetox
- INCHEM databank
- WHO – drinking-water guidelines
- EFSA website

- US-EPA IRIS en PPRTV
- ATSDR
- Anses
- Cal- EPA OEHHA.

Deze organisaties hebben geen recentere toxicologische referentiewaarden gepubliceerd dan deze die zijn opgenomen in het rapport van 2005. De SCHER (SCHER, 2006) heeft een evaluatie gemaakt van toxicologische informatie om na te gaan of de door EFSA afgeleide TDI van 0,25 µg/kg.d (gebaseerd op de studies van Vos et al. (1990) en Wester (1990;1988) diende geactualiseerd te worden. Ze stelde vast dat een nieuw eindpunt beschreven werd (Grün et al., 2006), met name de inductie van adipogenese in muizen. De SCHER besloot dat deze informatie de TDI bevestigde aangezien het nieuwe effect vastgesteld werd bij vergelijkbare (of licht lagere) niveaus dan immunotoxiciteit (kritisch eindpunt bij de TDI). De *in vitro* resultaten uit de studie van Grün et al. (2006) geven aan dat tributyltinverbindingen het meest potent zijn voor wat betreft obesogenese (TBT en TPT), gevolgd door TeBT en DBT, met afwezigheid van activiteit bij MBT.

Bij de evaluatie van de toxiciteit voor het opstellen van bodemkwaliteitscriteria besluit het Deens milieuagentschap (Danish EPA, 2013) eveneens dat immunotoxiciteit het kritisch effect is voor tributyltin. Ze vertrekken voor het afleiden van een TDI van een LOAEL van 0,025 mg/kg bw/d afgeleid uit een studie op ratten voor effecten op het immuunsysteem (Tryphonas et al., 2004). Door toepassing van veiligheidsfactoren van 10, 10 en 3 voor respectievelijk interspecies variabiliteit, intraspecies variabiliteit en voor het gebruik van een LOAEL i.p.v. een NOAEL, bekomen ze een TDI waarde van 0,08 µg/kg bw/d (= 0,03 µg/kg bw/d Sn). Hoewel het Deense rapport in 2013 gepubliceerd werd, wordt bij de bespreking van de toxicologie geen rekening gehouden met de meer recente informatie over obesogeniteit van tributyltin. EFSA evalueerde ook de studie van Tryphonas en Cooke, gerapporteerd in 2 publicaties (Cooke et al., 2004; Tryphonas et al., 2004), en besloot dat de minieme effecten die bij de laagste dosis werden vastgesteld (groei van de pups, leverenzymen, sommige immuuncellen) niet biologisch relevant zijn wegens klein en niet dosis-gerelateerd.

In het kader van Europese limieten voor beroepshalve blootstelling vermeldt de SCOEL ook de publicatie van Tryphonas, maar ze gebruiken deze niet omwille van inconsistenties (SCOEL, 2011). Ook wordt verwezen naar de publicatie van Cooke et al. (2004), waarvan de bruikbaarheid van de gegevens in twijfel getrokken wordt (effecten op groei van de nakomelingen en op levergewicht, cijfers alleen grafisch weergegeven en slechte rapportage van de responsgegevens; bij de studie van Vos et al. werden effecten op lichaamsgewicht bij blootstelling van pups slechts gezien vanaf 0,25 mg TBTO/kg.d, in de studie van Cooke werden effecten op lichaamsgewicht al gezien vanaf 0,025 mg TBTCl/kg.d). De publicaties van Tryphonas en van Cooke vormen één geheel, waarbij de resultaten (enerzijds toxicologie, histopathologie en klinische gegevens, en anderzijds immunotoxiciteit) van één en dezelfde toxiciteitsstudie gerapporteerd worden. Het rapport van de SCOEL vermeldt ook dat de waargenomen immunologische effecten in de studie van Vos et al. (1990) meer uitgesproken waren bij jonge dieren dan bij oudere.

Bij gebrek aan recente TDI en gezien het “nieuwe” vermelde effect, is een opzoeking gedaan naar recentere studies over de effecten van TBT (studies gepubliceerd sinds 2004). Hieruit blijkt dat de aandacht vooral gaat naar de obesogene effecten. Een overzicht is opgenomen in Tabel 6. Het overzicht is beperkt tot de studies die meer dan 1 dosis testten en heeft vooral de bedoeling een representatief beeld te geven van recente informatie en effecten bij dosissen lager dan of gelijk aan de NOAEL waarop de EFSA-TDI is gebaseerd. *In vitro* studies zijn niet opgenomen. TPT is eveneens een obesogene stof (Grün, 2010; Harada et al., 2015), maar hierover bestaat veel minder informatie.

Er is op dit moment één epidemiologische studie gepubliceerd waarin de invloed van blootstelling aan organotin op indicatoren voor obesogeniteit werd geëvalueerd. In een prospectieve Finse studie werden 110 placentastalen gecollecteerd van moeders met jongens geboren in 1997-1999 (Rantakokko et al., 2014). Volgende associaties van placenta-organotinverbindingen werden onderzocht: gewicht, lengte, groeisnelheid en ponderale index van de kinderen tot 18 maanden. TBT concentraties in de placenta waren in 99% van de stalen boven de kwantificeergrens en waren positief geassocieerd met gewichtstoename gedurende de eerste drie levensmaanden. Andere associaties werden niet vastgesteld.

Tabel 6: Overzicht van studies naar de effecten van tributyltin sinds 2004 (de gegevens van Wester et al. (1998, 1990) en Vos et al. (1990) zijn opgenomen ter vergelijking)

TBT	species/blootstellingsduur/dosis	effecten	NOAEL/LOAEL (µg/kg.d)	referenties
TBTO	Wistar ratten - 2 jaar	wijzigingen in hematologische parameters en in immunoglobuline niveaus	NOAEL 25	Wester et al. (1990;1988)
TBTO	Wister ratten - 4-6 of 15-17 maanden	verminderde weerstand tegen T. spiralis infectie	NOAEL 25	Vos et al. (1990)
TBTCl	zwangere CD ratten - 7 d/wk, vanaf dag 8 van de dracht tot spenen - 0,025/0,25/2,5 mg/kg.d pups van bovenstaande - dagelijks gavage na spenen tot PND 30, 60, 90	functionele immuunrespons (host defense reactie tegen Listeria) NMDR: pupgroei, leverenzymen, immuuncellen	NOAEL 25 LOAEL 25	Cooke et al. (2004), Tryphonas et al. (2004)
TBT	zwangere C57BL/6J muizen - 0,05/0,5 mg/kg.d - ip injectie - dag 12 tot geboorte (d 18) pups opgevolgd tot 10 weken	adipogene activiteit bij pups toename vetweefsel (M)	LOAEL 50 (resultaten maken geen onderscheid tussen dosissen)	Grün et al (2006)
TBTCl	volwassen mannelijke KM muizen - 0,5/5/50 µg/kg eenmaal per 3 d gavage (=0,16, 1,6, 16 µg/kg.d) - 45 dagen	NMDR: lichaamsgewicht, perifeer vet (nier + testes) hormoonniveaus in plasma: leptine (niet dosisgerelateerd)	NOAEL: 0,16 LOAEL: 0,16	Zuo et al. (2011)

TBT	species/blootstellingsduur/dosis	effecten	NOAEL/LOAEL (µg/kg.d)	referenties
		<p><u>NMDR</u>: hormoonniveau in plasma (adiponectine), hormoonniveau in lever (resistine)</p> <p>hormoonniveau in lever (adiponectine)</p> <p>effecten op lever histopathologie</p>	<p>NOAEL 0,16</p> <p>LOAEL 0,16</p>	
TBT	zwangere C57BL/6J muizen - 0,1 mg/kg.d gavage - pups tot 8 weken opgevolgd (<i>in utero</i> blootstelling)	toename in vetopstapeling, toename in vermogen van stamcellen om adipocyten te vormen		Kirchner et al. (2010)
TBTCl	<p>mannelijke muizen 3 weken oud - 0,05/0,5/5/50/500 µg/kg.d - 105 dagen</p> <p>mannelijke muizen 9 weken oud (geslachtsrijp) – 0,5/5 µg/kg.d</p>	<p><u>NMDR</u>: toename in totaal vetgewicht (M); effectdosis bij F dieren alleen transiënte impact</p> <p><u>NMDR</u>: toename in totaal vetgewicht (M); effectdosis bij F dieren alleen transiënte impact</p> <p>wijzigingen in vetweefsel (epididymitis)</p>	<p>NOAEL 0,05</p> <p>NOAEL 0,05</p>	Penza et al. (2011)
TBTCl	KM zwangere muizen – 1/10/100 µg/kg.d gavage – d6 tot spenen pups (M) opgevolgd tot 152 dagen	<p><u>NMDR</u>: transiënte afname in intratesticulair E2 (hormoon) niveau</p> <p>negatief effect op spermaparameters</p> <p>histopathologische wijzigingen in testes</p>	<p>NOAEL 1</p> <p>LOAEL 1</p> <p>occasioneel bij 10 µg/kg</p>	Si et al. (2015)

TBT	species/blootstellingsduur/dosis	effecten	NOAEL/LOAEL (µg/kg.d)	referenties
TBTCl	F3-transgeneratiestudie, C57BL/6J zwangere muizen – 0,53/5,3/53 µg/kg.d drinkwater tijdens dracht – F1/F2/F3 opgevolgd (8 weken)	transgeneratie-effecten op gewicht adipose afzetting, afmeting adipocyten, aantal adipocyten (sommige NMDR) NMDR : toename in vermogen van stamcellen om adipocyten te vormen toename in vetaccumulatie	opmerkelijk bij 100 µg/kg LOAEL 0,53 LOAEL 0,53	Chamorro-Garcia en Blumberg (2014)
TBTCl	mannelijke KM muizen - 0,5/5/50 µg/kg eenmaal per 3 d gavage (=0,16, 1,6, 16 µg/kg.d) – 45 en 60 dagen	stijging in bloedglucose (niet-dosis gerelateerd) (60d) NMDR: serum hormoon (insuline, glucagon) (60d) daling pancreaslandjes (60d) hormoonniveau (T3), effecten op pancreas (45d)	LOAEL 0,5 LOAEL 0,5 NOAEL 1,6 NOAEL 1,6	Zuo et al. (2014)
TBTCl	Zwitserse albino muizen – 0,5/5/50 µg/kg.d gavage 45 d	serum T4 serum T3 schildklierenzymactiviteit expressie intrathyroïdale genen (jodide transport, schildklierhormoonvorming) wijzigingen in schildklierweefsel	NOAEL 0,5 NOAEL 5 NOAEL 0,5 NOAEL 5	Sharan et al. (2014)

NMDR: niet-monotone dosis-responscurve, M: mannelijk, F: vrouwelijk

Uit de overzichtstabel blijkt dat tributyltin effecten vertoont bij dosissen, die lager liggen dan de NOAEL gebruikt voor het vaststellen van de TDI van EFSA (2004). De effecten hebben betrekking op verstoring van het immuunsysteem, op het endocrien systeem en op reproductie en voortplanting. Een aantal van de effecten volgt geen klassieke dosis-responsfunctie (toenemend effect bij toenemende dosis), maar een niet-monotone dosis-responscurve (eerder U-vormig of omgekeerd U-vormig) of het effect blijft eerder constant bij stijgende dosis.

De lage dosiseffecten (effecten waargenomen bij dosissen lager dan deze die over het algemeen gebruikt worden in proefdier testen ~ mg/kg.d) en de niet-monotone dosisresponscurven zijn aandachtspunten bij onder meer endocriene stoffen. Meerdere onderzoekers en overheidsinstanties buigen zich over het probleem van omgaan met dergelijke effecten in de risicobeoordeling (onder meer Fuhrman et al. (2015), Vandenberg et al., (2013;2012), HGR (2013) EFSA (2013), maar sluitende richtlijnen zijn er nog niet.

De laagste NOAEL in de vermelde studies ligt op 50 ng/kg.d, de laagste dosis-gerelateerde NOAEL ligt op 500 ng/kg.d⁵, de laagste LOAEL op 160 ng/kg.d. De schattingen van inname via de voeding liggen in de orde van enkele ng/kg.d (zie deel 3.6). Elke extrapolatie van de (geen)-effectniveaus naar een veilig niveau voor de mens volgens de klassieke onzekerheidsfactoren komt in de buurt van de achtergrondblootstelling.

Conclusie: Een *de novo* afleiding van een TDI op basis van de recente studies valt buiten het kader van deze opdracht, rekening houdend met de beschikbare tijd, de complexiteit van de informatie en het ontbreken van duidelijke richtlijnen voor het omgaan met lage dosis effecten en niet-monotone dosis-responscurven. Anderzijds is er consistentie in de experimentele gegevens, die er op wijzen dat een herziening van de TDI geboden is. Omwille van het voorzorgsprincipe wordt evenwel voorgesteld om een extra veiligheidsfactor 3 toe te passen op de EFSA-TDI, resulterend in een waarde van 0,08 µg TBT/kg.d. Deze waarde bevindt zich tussen de laagst gerapporteerde NOAEL en LOAEL in proefdieren (waar dus geen veiligheidsfactoren op toegepast zijn).

3.6. ACHTERGRONDBLOOTSTELLING

- Inname via voeding / achtergrondconcentraties in groenten, vlees en melk
- Achtergrondconcentraties in drinkwater en lucht

3.6.1. VOEDING

In het rapport van 2005 werd een achtergrondblootstelling van 8,9 ng/kg.d voor TBT en 6,3 ng/kg.d voor DBT gebruikt bij de berekening van de norm. Deze waarden zijn gebaseerd op de gemiddelde Europese concentraties uit EFSA (2004) en een schatting van de gemiddelde Belgische consumptie van vis en zeedieren.

Recentere studies dan deze opgenomen in het rapport van 2005 zijn hierna opgenomen. Omdat de consumptie van vis en zeedieren sterk afhankelijk is van het land, is niet alleen aandacht besteed aan de gerapporteerde innames, maar ook aan de gevonden concentraties. De meeste studies besteden

⁵ een aantal van de dosis-responscurves in de vermelde studies hebben een niet-monotoon stijgende vorm (NMDR: niet monotone dosis-respons relaties); dit wil zeggen dat ze U of omgekeerd U-vormig zijn. In de klassieke toxicologie leidt men typisch veilige dosissen af op basis van monotoon stijgende curves; officiële richtlijnen voor het omgaan met NMDR's zijn er nog niet

vooral aandacht aan de gehalten in vis en visserijproducten, omdat organotinverbindingen weinig aangetroffen worden in andere levensmiddelen.

Resultaten van een voedselconsumptiestudie (market-basket studie) zijn beschikbaar voor Finland (Rantakokko et al., 2006). In totaal werden 115 verschillende voedselitems onderzocht die vervolgens werden gegroepeerd in 13 categorieën (zie Tabel 7). De stalen werden verzameld in 2005. Er werden zeven organotinverbindingen bepaald: monomethyltin (MMT), monobutyltin (MBT), dimethyltin (DMT), dibutyltin (DBT), mono-n-octyltin (MOT) en di-n-octyltin (DOT) en de inname van de Finse bevolking werd berekend (Tabel 8).

Uit Tabel 8 blijkt dat de inname van TBT 1,3 ng/kg.d bedraagt, terwijl de som van DBT, TBT, TPT en DOT 2,47 ng/kg.d bedraagt (waarden < LOQ = 0). Mochten in de tabel de resultaten met een meetwaarde <LOQ gelijk gesteld zijn aan de LOQ en de resultaten <LOD gelijk aan 0, dan bedraagt de totale inname 3,81 ng TBT/kg.d. Wanneer de waarden <LOD gelijk gesteld worden aan de LOD, dan bedraagt de totale inname 7,69 ng TBT/kg.d.

De inname van TBT en TPT is in hoge mate afkomstig van vis. Voor de som van de organotinverbindingen met implicaties voor de gezondheid (DBT, TBT, TPT and DOT), draagt visconsumptie bij voor 81% van de totale inname, met overige bijdragen van DBT in groenten (9%) en fruit (10%) (Rantakokko et al., 2006).

Tabel 7: Concentraties (ng Sn/g vg) van organotinverbindingen (TBT, DBT, TPT en DOT) in verschillende consumptiekorven (market baskets). Resultaten < dan de LOQ (kwantificeringslimiet) worden weergegeven als '<x.x', en resultaten < de LOD (detectielimiet) worden weergegeven als (x.x), waar x.x ofwel de LOQ of de LOD vertegenwoordigt (bron: Rantakoko et al., 2006).

Consumptiekorf	DBT	TBT	TPT	DOT
(1) Graangewassen	nd (0,086)	nd (0,16)	nd (0,032)	nd (0,16)
(2) Aardappelen	nd (0,031)	nd (0,11)	nd (0,042)	
(3) Groenten	0,10	<0,030	nd (0,002)	<0,061
(4) Peulvruchten en noten	<0,19	nd (0,20)	nd (0,022)	<0,64
(5) Fruit en bessen	0,080	nd (0,024)	nd (0,007)	nd (0,019)
(6) Vlees	nd (0,030)	nd (0,060)	nd (0,011)	nd (0,075)
(7) Eieren	nd (0,075)	nd (0,13)	nd (0,041)	nd (0,22)
(8) Vis en schaaldieren	0,25	2,53	1,11	nd (0,091)
(9) Melk en karnemelk	<0,054	nd (0,024)	nd (0,007)	nd (0,059)
(10) Melkproducten	<0,10	nd (0,052)	nd (0,010)	<0,20
(11) Vetten en olieën	nd (0,34)	nd (0,23)	nd (0,35)	nd (0,43)
(12) Suiker	nd (0,026)	nd (0,043)	nd (0,006)	nd (0,016)
(13) Fruitsap en frisdranken	nd (0,0014)	nd (0,0017)	nd (0,0008)	nd (0,0010)

Tabel 8: Dagelijkse inname van organotinverbindingen (ng cation persoon⁻¹) voor verschillende consumptiekorven (market baskets). Enkel die verbindingen die ten minste in één van de baskets werden gedetecteerd, en enkel die baskets waar tenminste één verbinding boven de LOQ werd gedetecteerd zijn in de tabel opgenomen (Bron: Rantakoko et al., 2006).

Consumptiekorf	DBT	TBT	TPT	Σ DBT, TBT, TPT, DOT
(3) Groenten	17,1	–	–	17,1
(5) Fruit en bessen	19,5	–	–	19,5
(8) Vis en schaaldieren	9,9	99,9	43,9	154
Totale inname	46,6	99,9	43,9	190
Totale inname (ng TBT/kg.d)	0,61	1,30	0,57	2,47

^a lichaamsgewicht 77 kg.

Omwille van het belang van vis en zeevruchten voor de blootstelling aan organotinverbindingen werden overige studies opgezocht om dit aandeel nauwkeurig te bepalen.

In Frankrijk werden in het kader van de Calipso-studie (Leblanc et al., 2006) analyses van organotins uitgevoerd op vis en visserijproducten gevangen in de Franse kustzones (Guérin et al., 2007). Hun bemonsteringscampagne omvatte 9 organotinverbindingen (butyltins : MBT, DBT en TBT ; fenyltins MPT, DPT en TPT en octyltins MOT, DOT en TOT) in 96 soorten vis, 28 soorten mollusken, 1 echinoderm, 11 visconserven, 4 gerookte vissen en 4 bereide vismaaltijden.

Samengevat stelden zij vast dat van de verschillende organotinverbindingen butyltins in de hoogste mate voorkomen. De resultaten voor de verschillende organotinverbindingen staan samengevat in Tabel 9.

Tabel 9: Gemiddelde en SD van de organotinconcentraties in vis en schaal- en schelpdieren voor alle bestudeerde regio's samen, in Frankrijk ($\mu\text{g Sn/kg vg}$), waarden tussen haakjes omgerekend naar het kation (Bron: (Guérin et al., 2007)), waarden < LOQ of LOD gelijk aan de helft hiervan

	n		DBT	TBT	TPT	DOT
vissen	95	Mean	1,2 (2,4)	1,9 (4,6)	0,5 (1,5)	0,1 (0,3)
		SD	2,2 (4,3)	3,7 (9)	0,9 (2,7)	0,2 (0,6)
		P95	3,3 (6,5)	9,7 (23,7)	1,4 (4,1)	0,1 (0,3)
mollusken en crustaceae	43	Mean	1,0 (1,96)	3,1 (7,6)	0,4 (1,2)	0,1 (0,3)
		SD	1,4 (2,7)	5,7 (13,9)	1,0 (2,95)	0,0
		P95	3,5 (6,9)	9,4 (23)	2,8 (8,3)	0,1 (0,3)

De geschatte gemiddelde wekelijkse inname van TBT, DBT, TPT en DOT voor Franse grootverbruikers, wanneer alle bestudeerde regio's worden beschouwd, bedraagt 0,06 $\mu\text{g Sn/kg bw}$ (respectievelijk 0,14 of 0,20 $\mu\text{g Sn/kg bw/week}$ voor het 95 en 97ste percentile) wat correspondeert met 8,1% (P97.5 28%) van de PTWI⁶ van 0,72 $\mu\text{g Sn/kg bw/week}$ voor TBT, DBT, TPT en DOT (EFSA, 2004). Verder bedraagt de gemiddelde blootstelling aan alle verbindingen (butyl-, fenyl- and octyltins) maximaal 0,14 $\mu\text{g Sn/kg bw/week}$, of 0,34 $\mu\text{g Sn/kg bw/week}$ voor het P95 (volwassen vrouwen Le Havre), ((Guérin et al., 2007)) corresponderend met respectievelijk maximaal 19% en 47% van het PTWI, ((EFSA, 2004)). Met de gebruikte concentraties en gegevens voor grootverbruikers draagt visconsumptie (vers, ingeblikt en gerookt) in deze studie voor 70% bij tot de totale blootstelling aan organotinverbindingen. Deze vaststelling wijkt enigszins af van enkele andere studies die in deze sectie besproken worden waaruit blijkt dat weekdieren (mosselen, oesters, etc) vaak de hoogste bijdrage leveren. Innameresultaten per organotinverbinding zijn in deze studie niet beschikbaar.

Via de gemiddelde concentraties uit Guérin et al. en gemiddelde Belgische consumptiecijfers (EFSA Comprehensive Food Consumption Database) worden de innames uit Tabel 10 bekomen.

⁶ PTWI: Provisional Tolerable Weekly Intake

Tabel 10: Eigen berekening van de inname van tributyltin via voeding op basis van gemiddelde concentraties uit Guérin et al. (2007) en gemiddelde voedselconsumptie (vis en zeedieren) voor België (EFSA)(ng TBT/kg.d)

leeftijdsgroep	DBT	TBT	TPT	DOT
peuters	1,1	2,2	0,7	0,1
kinderen	1,2	2,4	0,8	0,2
adolescenten	0,6	1,3	0,4	0,1
volwassenen	0,8	1,9	0,5	0,1
ouderen	0,9	2	0,8	0,1
zeer oude personen	0,8	1,8	0,5	0,1

Guéguen (2011) inventariseerden alle studies met betrekking tot het voorkomen van persistente verbindingen in mollusca aangeboden voor consumptie in Frankrijk. Deze inventaris geeft geen nieuwere cijfers dan besproken in de hierboven vermelde studies en in het rapport van 2005.

In Groot-Brittannië werd in 2004 een studie uitgevoerd naar de gehalten van organotinverbindingen in schelpdieren (FSA, 2005). De gemiddelde concentraties zijn opgenomen in Tabel 11. Fenyltin kon in geen enkel staal aangetoond worden.

Tabel 11: Gemiddelde concentraties van organotinverbindingen in schelpdieren in Groot-Brittannië (Bron : (FSA, 2005), ng/g vg), concentraties < LOD gelijk aan de LOD

	DBT	TBT
venusschelp	2	8
kokkels	2	11
sint-jakobsschelp	2	3
mosselen	4	8
oesters	3	20
wulken	2	3
aliekruik	5	7
alle schelpdieren	3	11

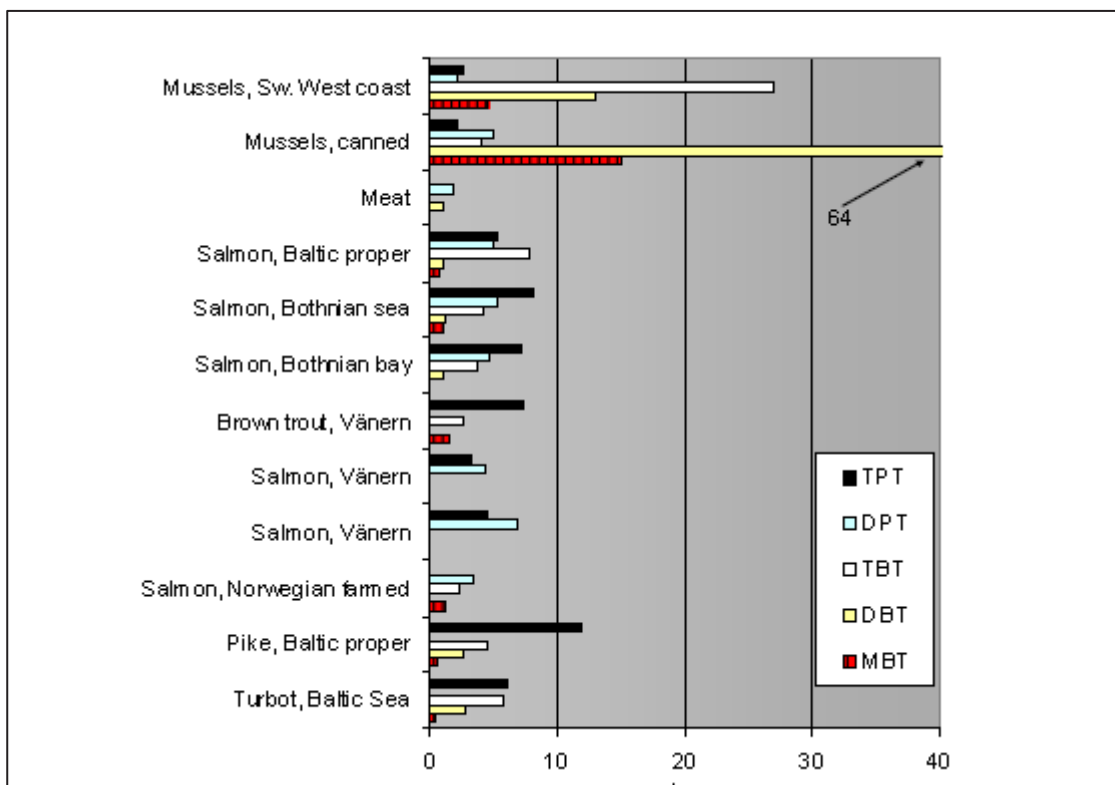
Uit een studie van Airaksinen (2010) blijkt dat de totale gemiddelde inname van organotinverbindingen in Finland via visconsumptie 3,2 ng/kg. dag bedraagt, of 1,3% van de TDI van EFSA (2004). De auteurs rapporteren geen cijfers voor de afzonderlijke organotinverbindingen. De innameschatting is in overeenstemming met de market basket consumptiestudie van (Rantakokko et al., 2006) waar een totale dagelijkse inname via voeding van 2,47 ng/kg.dag werd bepaald.

Sternbeck et al. (2006) inventariseerden organotinconcentraties in milieucompartimenten en biota (vis en zeevruchten) in verschillende regio's van Zweden. Op basis van de grafieken kan voor "voeding" een gemiddelde concentratie TBT van ongeveer 3 ng TBT/g vers gewicht afgeleid worden; voor baars en mosselen wordt een gemiddelde concentratie van ongeveer 25 ng TBT/g vers gewicht, respectievelijk 6 ng/g vers gewicht weergegeven in de grafieken. Verder werden de gegevens uit de toenmalig meest recente inventarisatiecampagnes in vis en zeevruchten in Zweden mee opgenomen in het rapport (Tabel 12).

Tabel 12: Data uit Zweden ivm organotinconcentraties in vis (ng/g vers gewicht) en mosselen (ng/g dw), geciteerd in Sternbeck et al. (2006)

stof	zalm e.a., Vänern-Vättern (Öberg, 2002).	Haring en zalm, Umeå coast (Tesfalidet, 2003)	Blauwe mossel, Fiskebäckskil (Tesfalidet 2003)
MBT		0,3-0,6	26- 600
DBT		1,0-3,6	25-370
TBT	gemiddeld 1,2 (0,3-6)	10-26	89-870
MPT		1,4-25	
DPT		0,2-2,6	
TPT	gemiddeld 7 (0,4-21)	18-31	

Meer gedetailleerde data voor voeding zijn grafisch weergegeven en overgenomen in Figuur 5. Een verklaring voor de hoge waarde in ingeblikte mosselen is niet gegeven.



Figuur 5: Organotinconcentraties in vis in Zweden, ng/g vers gewicht (overgenomen uit Sternbeck et al. (2006))

Ook voor Portugal bestaan data in verband met het voorkomen van organotinverbindingen in vis en zeevruchten, zoals aangeboden op de markt (Santos et al., 2009). TPT kwam alleen voor in concentraties onder de detectielimiet, DOT werd ofwel niet gedetecteerd of kwam ook alleen voor in concentraties onder de detectielimiet. De gemiddelde concentraties voor vissen, mollusken en crustaceae zijn opgenomen in Tabel 13.

Tabel 13: Concentraties van DBT en TBT in vis en zeedieren op de Portugese markt (2002/2003), gemiddelden berekend op basis van de cijfers in (Santos et al., 2009), ng/g vg

	DBT	TBT	TPT	DOT
vis	1,9	8,7	<0,3	n.d. - <0,4
Mollusken ^(a)	18	69	<0,3	n.d. - <0,4
mosselen	31	85	<0,3	
crustaceae	2,2	2,8	<0,3	n.d. - <0,4

(a) Ook octopus inbegrepen

In een studie uit 2012 varieerden TBT-concentraties in gepelde garnalen uit de Noordzee (staalname 2009) (*Crangon crangon*) tussen 4 en 124 µg/kg ds (Verhaegen et al., 2012) met een gemiddelde van 30 µg TBT/kg ds, voor TPT varieerden de concentraties tussen 1 en 24 µg/kg ds. Concentraties DBT lagen onder de detectielimiet. Concentraties in volle zee liggen hoger dan in het Scheldebekken. In vergelijking met eerdere metingen ((Willemsen et al., 2004) en de INRAM databank (eigen opzoekingen)) constateren Verhaegen et al. (2012) een dalende trend in de TBT concentraties in garnalen in de grootte orde van een factor 10 tussen 2003 en 2009 (datum van publicatie). De gemiddelde dagelijkse consumptie van garnalen voor België werd geschat op 1,4 g/persoon (Avia et al. (2011) geciteerd in Verhaegen et al. (2012), wat zou leiden tot een inname via garnalen van 0,02 – 0,55 ng TBT/kg.d en 0,0044 – 0,1 ng TPT/ kg.d (verhouding droog gewicht tot vers gewicht: 22,4 % in Verhaegen et al. (2012)), lichaamsgewicht 70 kg). Verhaegen et al. (2012) vermoeden echter dat 1,4 g/d een overschatting vormt voor de ganse Belgische bevolking aangezien een groot aantal consumenten niet op dagdagelijkse basis garnalen eten.

Bij FAVV werden concentraties van TBT in voeding opgevraagd. Gegevens voor de periode 2011-2014 werden doorgestuurd. Deze hebben betrekking op schaaldieren en weekdieren. Alle concentraties waren lager 2 µg/kg⁷.

Samenvattend

Hoewel het vanuit toxicologisch standpunt belangrijk kan zijn ook rekening te houden met de inname van DBT, TPT en DOT, wordt hierna alleen een overzicht gegeven van de beschikbare concentraties van TBT in voeding (omdat alleen deze gegevens zullen meegenomen worden bij de berekening van de normvoorstellen). DOT wordt meestal niet in meetbare concentraties aangetroffen in voeding, TPT en DBT komen meestal in lagere concentraties voor dan TBT. Een samenvatting van de concentraties in vis en visserijproducten gerapporteerd in de verschillende studies is opgenomen in Tabel 14. Met uitzondering van de gegevens van FAVV en van Verhaegen et al. (2012) voor garnalen is er geen recente informatie beschikbaar. De overige studies rapporteren alle concentraties van 2005 of ouder.

⁷ Op vraag van FAVV wordt volgende disclaimer vermeld: De gegevens zijn afkomstig van het FAVV. Het FAVV kan niet aansprakelijk worden gesteld voor schade die uit het gebruik van de gegevens zou kunnen voortvloeien noch voor de conclusies die uit de verwerking ervan worden getrokken.

Tabel 14: Overzicht van studies naar het voorkomen van TBT in vis en visserijproducten

Levensmiddelen	Studie (jaar van bemonstering)	Gemiddelde concentratie (ng TBT/g vg)	Studie (jaar van bemonstering)	Gemiddelde concentratie (ng TBT/g vg)	Studie (jaar van bemonstering)	Gemiddelde concentratie (ng TBT/g vg)	Studie (jaar van bemonstering)	Gemiddelde concentratie (ng TBT/g vg)	Studie (jaar van bemonstering)	Gemiddelde concentratie (ng TBT/g vg)	Studie (jaar van bemonstering)	Gemiddelde concentratie (ng TBT/g vg)
	(Rantakokko et al., 2006)		(Gu�erin et al., 2007)		(FSA, 2005)		(Santos et al., 2009)		(Verhaegen et al., 2012)		FAVV (pers. Comm.)	
Vis en schaaldieren	2005	6,18	2005	4,64 (vis) 7,57 (schelpen schaaldieren)	2004	11 (alle schelpdieren)	2002-2003	8,7 (vis) 69 (mollusken) 85 (mossele n) 2,8 (schaaldieren)	2009	0,18 – 5,54	2011-2014	<2

Zelfs met deze oudere gegevens wordt een achtergrond via voeding bekomen die lager ligt dan de in 2005 gebruikte achtergrondblootstelling (8,9 ng/kg.d). Voor Finland werd een inname van 1,3 ng TBT/kg.d berekend, op basis van concentraties uit Frankrijk (Guérin et al., 2007) en Belgische voedselconsumptiecijfers (gemiddelde inname in de bevolking) werd een inname van 1,9 ng/kg.d berekend. Indien de gegevens van FAVV genomen worden (alle concentraties < 2 ng/g) of de gegevens van FAVV en het gemiddelde voor garnalen uit Verhaegen et al. (2012), wordt voor de Belgische volwassen bevolking een gemiddelde inname van 0,73 ng TBT/kg.d, respectievelijk 0,99 ng TBT/kg.d berekend met Belgische consumptiedata uit de EFSA Comprehensive Food Consumption Database). Er wordt voorgesteld om met de hoogste schatting te rekenen. Tabel 15 geeft de innames voor de verschillende leeftijdsklassen in de Comprehensive Food Consumption Database en de omzetting naar de leeftijdsklassen in S-Risk bij gebruik van de gemiddelde concentraties in garnalen van Verhaegen et al. (2012).

Tabel 15: Berekening van de inname van tributyltin via voeding op basis van de concentraties doorgegeven door het FAVV (bovengrens) en de gemiddelde concentratie in garnalen gerapporteerd door Verhaegen et al. (2012)

leeftijdsgroep EFSA	inname (ng TBT/kg.d)	leeftijdscategorie S-Risk
peuters en kleuters (1 - < 3 jaar)	1,12	1 – < 3 jaar
kinderen (3 - < 10 jaar)	1,11	3 – < 10 jaar
adolescenten (10 - < 18 jaar)	0,65	10 – < 21 jaar
volwassenen (18 - < 65 jaar)	0,99	21 jaar en ouder
ouderen (65 - < 75 jaar)	0,93	
zeer oude personen (75 jaar en ouder)	0,83	

3.6.2. DRINKWATER

Er werden zeer weinig studies teruggevonden naar TBT concentraties in drinkwater. Wenzel et al. (2003) concluderen op basis van een literatuuronderzoek, een bevraging van EU partners (15 EU lidstaten) en 4 Europese waterwinningsbedrijven (met verschillende waterwinningsmethododes; oppervlaktewater, infiltratiewater, grondwater) en een case study met als doel extra data te verzamelen, dat geen organotinverbindingen werden aangetroffen in drinkwater met uitzondering van MBT in één van de deelnemende waterwinningsbedrijven in een zeer lage concentratie van 0,0011 µg/l die vrijwel gelijk was met de LOQ (kwantificeringsgrens) van 0,001 µg/l. TBT werd in geen enkel drinkwatermonster gedetecteerd.

Sadiki en Williams (1999) rapporteren concentraties voor mono- en dibutyl-species in drinkwater in Canada, maar maken geen gewag van TBT. De concentraties voor de verschillende verbindingen bedroegen maximaal 291 ng (Sn) l⁻¹ MMT (monomethyltin), 49,1 ng (Sn) l⁻¹ DMT (dimethyltin), 28,5 ng (Sn) l⁻¹ MBT (monobutyltin) en 53,3 ng (Sn) l⁻¹ DBT.

In de meest recente drinkwateradvieswaarden van WHO wordt aangenomen dat concentraties TBT in drinkwater verwaarloosbaar zijn (zie verder).

De achtergrondconcentratie voor TBT in drinkwater wordt gelijk gesteld aan 0.

3.6.3. LUCHT

Er is geen informatie over de gehalten van tributyltin in omgevingslucht. Gezien de lage vluchtigheid wordt niet verwacht dat tributyltin er in relevante concentraties voorkomt en wordt de achtergrondconcentratie gelijk gesteld aan 0.

3.7. DERMAL ABSORPTIE

SCHER (2006) bespreekt de dermale absorptie van organotinverbindingen. Via het OECD *in vitro* model werd vastgesteld dat organotins minder opgenomen worden via menselijke huid dan via rattenhuid. Van TBTO werd 2,2 % opgenomen over een periode van 24 uur (zeer hoge dosissen – mg/cm²). WHO (1999 – CICAD) vermeldt absorptie van TBTO doorheen de huid tussen 1 en 10%.

We hebben geen experimentele data teruggevonden voor absorptie vanuit water of vanuit bodem en stof. Daarom worden de gegevens uit stap 1 behouden.

3.8. WETTELIJKE LIMIETEN

Tributyltinverbindingen vallen onder de pesticiden. Het gebruik van bis(tributyltin)oxide (TBTO) is niet toegestaan. Daarom geldt een algemene MRL (Maximum Residue Limit) van 0,01 mg/kg in voedingsmiddelen (<http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>, geraadpleegd op 11/08/2015).

Er is geen wettelijke norm voor tributyltin in drinkwater. WHO (2011) hanteert momenteel niet langer een richtlijn voor TBT in drinkwater op basis van “unlikely to occur in drinking-water”.

3.9. BEREKENING VAN DE HUMAANTOXICOLOGISCH ONDERBOUWDE NORM

De humaan toxicologisch onderbouwde norm werd berekend voor volgende scenario's:

- type II (landbouw): 2 % en 1 % organisch materiaal
- type III (wonen met moestuin): 2 % organisch materiaal (standaardbodem)
- type Va en b (lichte en zware industrie) : 2 % en 1 % organisch materiaal

De berekening van het normvoorstel gebeurt in 2 stappen. In een eerste stap wordt een bodemconcentratie berekend waarbij de blootstelling gelijk is aan de toxicologische referentiewaarde (0,08 µg/kg.d). In een tweede stap wordt nagegaan of limieten in milieucompartimenten niet overschreden worden. Het gaat hierbij om limieten in voeding en voeder (alleen type II), limieten in lucht en in drinkwater. Indien nodig, wordt de voorgestelde norm verlaagd tot een bodemconcentratie waarbij de toepasselijke limiet(en) niet meer overschreden worden.

Tabel 16: Overzicht van de berekende toetsingswaarden voor tributyltin (mg TBT/kg ds)

	II	III	Va	Vb
2 % OM	0,22 (TDI)* 0,065 (gras)**	0,39 (TDI)*	265 (TDI)* 60 (drinkwater)**	135 (TDI)* 60 (drinkwater)**
1 % OM	0,22 (TDI)* 0,065 (gras)**		208 (TDI)* 30 (drinkwater)**	125 (TDI)* 30 (drinkwater)**
normvoorstellen 2005				
2 % OM		0,51 (TDI)*	725 (TDI)* 196 (drinkwater)**	300 (TDI)* 196 (drinkwater)**

*: bodemconcentratie waarbij de berekende blootstelling gelijk is aan de toxicologische referentiewaarde

** : bodemconcentratie waarbij de berekende concentratie in het vermelde milieucompartiment gelijk is aan de limiet in dat milieucompartiment

De berekende normen worden bepaald door de orale inname (96 – 100 % van de risico-index). Achtergrondblootstelling (inname via voeding niet afkomstig van de locatie) vult maximum 2 % in van de TDI. De bijdrage van de lokale orale blootstellingswegen tot de totale orale inname bij de norm (2 % organisch materiaal) is opgenomen in Tabel 17.

Tabel 17: Bijdrage van de lokale orale blootstellingswegen tot de totale orale, lokale blootstelling bij de norm (2 % organisch materiaal)

	II	III	Vb
bodem en stof	2,2	4 %	90
groenten	91,15	96 %	0
vlees en zuivel	6,62	0 %	0
water	0,02	0 %	10 %

De waarden houden alleen rekening met tributyltin, eventuele combinatietoxiciteit met andere organotinvormen is niet meegenomen.

HOOFDSTUK 4. ACTUALISATIE ECOTOXICOLOGISCH ONDERBOUWDE NORMEN

4.1. INLEIDING

In de studie van 2005 werd een ecotoxicologisch onderbouwde norm berekend voor bestemmingstype III op basis van de data van Hund-Rinke et al. (2003). Uitgaande van de in deze studie beschikbare EC₅₀ waarden, werd via de Canadese Median Effect Method, een saneringsnorm van 300 µg/kg ds berekend.

Voor de huidige studie wordt een overzicht gemaakt van door andere instanties of onderzoekers afgeleide criteria voor bodemkwaliteit of SSD's (Species Sensitivity Distribution, soortengevoeligheidsdistributie). Samen met de waarden worden de afleidingsmethode en het beschermingsniveau vermeld om van daaruit waarden voor bestemmingstype II, III en V voor te stellen.

In de ontwerpversie van de herziene Basisinformatie (Cornelis and Touchant, 2015) wordt toegelicht dat er een onderscheid gemaakt wordt in beschermingsniveau naargelang het bestemmingstype. Er wordt een aparte waarde berekend voor landbouw, wonen en recreatie en een aparte waarde voor commerciële functies en industrie. Indien een SSD beschikbaar is, wordt voor landbouw, wonen en recreatie het 25^{ste} percentiel van de SSD gebruikt, met eventueel een veiligheidsfactor. Voor commerciële functies en industrie wordt een 50^{ste} percentiel gebruikt.

4.2. OVERZICHT VAN BESCHIKBARE ECOTOXICOLOGISCH ONDERBOUWDE BODEMKWALITEITSCRITEIA

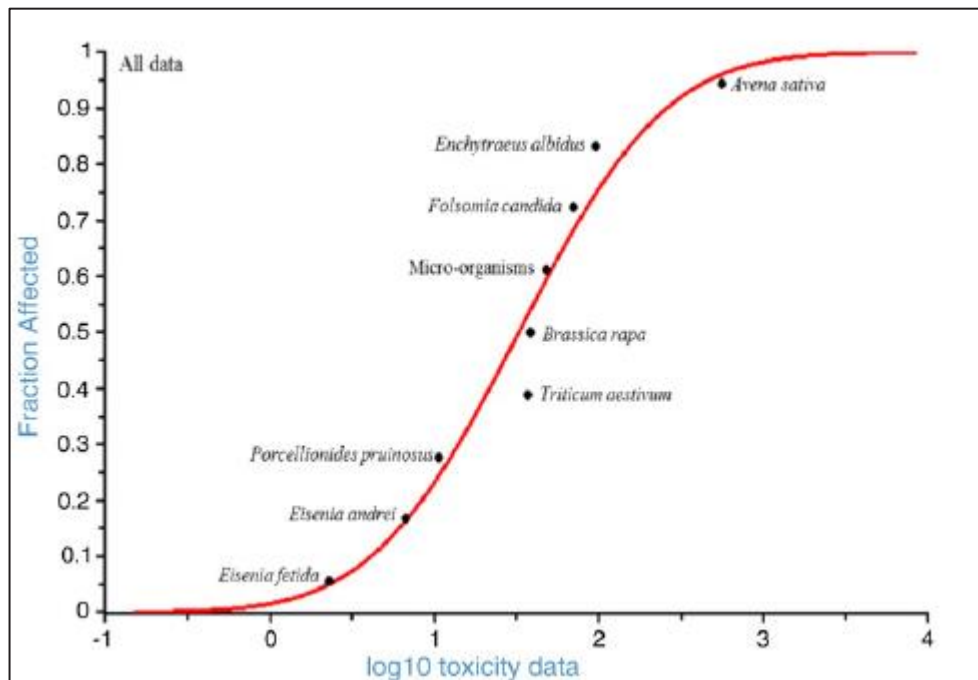
Silva et al. (2014) hebben ecotox testen uitgevoerd op bodemorganismen en deze gecombineerd met literatuurgegevens voor verschillende TBT-verbindingen om op deze manier een SSD af te leiden op basis van EC₅₀-waarden, en een HC₅⁸ te bepalen van 2,06 mg TBT/kg_{bodem} ds. Tevens werd de PNEC (predicted no-effect concentration) bepaald als 0,030 mg/kg, dit op basis van de laagste NOEC-waarde uit de literatuur. Door toepassing van een veiligheidsfactor 5 (meest conservatieve waarde voorgeschreven door de Europese regelgeving (2003)) op de HC₅ werd tenslotte een MPC (Maximum Permissible Concentration) in de bodem afgeleid van 0,41 mg/kg ds.

De SSD van de EC₅₀-resultaten voor alle bodemtypes en alle TBT-vormen is opgenomen in Figuur 6. Gezien het feit dat Silva et al. (2014) alleen EC₅₀-waarden rapporteren, kan – volgens de Vlaamse methode – geen gebruik gemaakt worden van de SSD⁹. In dit geval dient de Mediane Effectenmethode te worden gebruikt (zoals in 2005), waarbij de laagste EC₅₀ genomen wordt en voor type II/III/IV volgens de methode een veiligheidsfactor 5 toegepast wordt¹⁰. In de bespreking van hun resultaten, verwijzen Silva et al. (2014) naar de studie van Hund-Rinke (2003) (die in 2005 als basis genomen werd) en naar gegevens van Römbke et al. (2007), waar de laagste EC₅₀ voor regenwormen in zandgrond 0,5 mg/kg bedroeg.

⁸ Hazardous concentration 5% species; d.i. de concentratie waarbij 5% van de beschouwde organismen nadelige effecten ondervinden.

⁹ In de Vlaamse methode worden EC₂₅ en IC₂₅ waarden gebruikt.

¹⁰ De Mediane Effectenmethode laat toe desgewenst en op basis van expertoordeel supplementair een extra veiligheidsfactor tussen 1 en 5 toe te passen. Een extra veiligheidsfactor was niet nodig omdat aan de kwaliteitseisen van de methode voldaan is.



Figuur 6: SSD (species sensitivity distribution) voor TBT (overgenomen uit Silva et al. (2014)), gebaseerd op EC_{50} -waarden (regenwormen: *Eisenia fetida* en *Eisenia andrei*; pissebedden: *Porcellionides pruinostus*; planten: *Triticum aestivum*, *Brassica rapa* en *Avena sativa*; springstaarten: *Folsomia candida*; rondwormen: *Enchytraeus albidus*)

Omdat de studie van Silva et al. (2014) gebaseerd is op eigen experimenten en data verzameld uit de literatuur van proeven op verschillende bodemtypes en verschillende vormen van TBT, werden eveneens data-analyses uitgevoerd op verschillende sub-set van de totale databank. De resultaten staan samengevat in Tabel 18.

Zoals blijkt uit Tabel 18 wijkt de PNEC waarde voor TBTCI af van de overige waarden. Silva et al. (2014) maken hier de kanttekening bij dat dit komt doordat er geen NOEC beschikbaar was voor de meest gevoelige soort *F. candida* en geven er daarom de voorkeur aan de waarde op basis van alle verzamelde gegevens van 0,03 mg TBT/kg bodem te gebruiken. Voor de MPC-waarden bevelen zij 0,41 mg TBT/kg bodem ds aan.

Tabel 18: Hazardous concentrations 5% (HC₅) en maximum toegestane concentratie (Maximum Permissible Concentration) in de bodem (MPC) (Bron: (Silva et al., 2014))

concentraties in mg/kg ds		N ^(a)	HC ₅ ^(b)	95% interval op HC ₅ ^(b)	MPC ^(c)	PNEC ^(d)
TBT type	TBTCl	7	1,49	0,09–5,77	0,30	1,2
	TBTO	4	4,28	0,06–17,19	0,86	0,03
Bodem type	zandbodems	9	1,56	0,18–5,05	0,31	0,03
	siltige bodem	6	1,36	0,03–7,10	0,27	0,03
	Lemige bodems	5	1,55 ^(e)	0,01–11,10	0,31 ^(e)	–
Alle data		31	2,06	0,24–6,58	0,41 ^(f)	0,03

(a) aantal punten

(b) berekend uit de SSD

(c) berekend als HC₅ / 5

(d) berekend uit laagste NOEC uit literatuur

(e) Slechts één enkele EC₅₀ waarde beschikbaar voor iedere soort (behalve voor *E. fetida*, met 2 EC₅₀ waarden), waardoor geen geometrisch gemiddelde kon worden berekend.

(f) rekenkundig gemiddelde van de MPC waarden in de tabel

In Nederland worden verschillende soorten waarden gebruikt voor de bescherming van het ecosysteem. In het kader van de wetgeving rond bodembescherming wordt gebruik gemaakt van de **SRC_{eco}** (interventiewaarde voor effecten op het ecosysteem, serious risk concentration, concentratie waarbij ernstige effecten kunnen optreden). De SRC_{eco} wordt over het algemeen bepaald als het geometrisch gemiddelde van alle beschikbare chronische toxiciteitsdata. Als deze niet beschikbaar zijn wordt een berekening uitgevoerd op basis van acute toxiciteitsdata volgens Tabel 19.

Tabel 19: Veiligheidsfactoren die worden gebruikt voor het afleiden van de SRC_{eco} voor bodem

Beschikbaar testresultaat	Additionele criteria	SRC_{eco} wordt gebaseerd op	Veiligheidsfactor
enkel $L(E)C_{50}$ waarde(n) en geen NOECs	Vergelijking met EqP ¹	Geometrisch gemiddelde van alle $L(E)C_{50}$ s	10
1 NOEC waarde ²	Vergelijking met EqP en acute toxiciteitsdata ³	NOEC waarde	1
≥ 2 NOEC waarden ^{2, 4}	–	Geometrisch gemiddelde van NOEC waarden	1

¹Wanneer enkel acute data beschikbaar zijn, wordt de SRC_{eco} berekend op basis van evenwichtspartitie (EqP). De laagste van beide waarden wordt weerhouden als SRC_{eco} .

²Dit kunnen eveneens een EC_{10} waarde(n) zijn

³Als er slechts chronische data beschikbaar zijn voor 1 trofisch niveau wordt de SRC_{eco} eveneens berekend op basis van acute gegevens (indien beschikbaar) en op basis van evenwichtspartitie. De laagste van beide waarden wordt al SRC_{eco} weerhouden.

⁴Wanneer chronische data beschikbaar zijn, primeren deze data over acute gegevens en worden geen acute data meer gebruikt voor het afleiden van de SRC_{eco} indien het NOECs van verschillende trofische niveau's betreft.

De methode voor het afleiden van de MPC_{eco} voor bodem (concentratie waarbij geen negatieve effecten optreden voor het ecosysteem) is gebaseerd op het Technical Guidance Document (TGD, 2003) dat gebruikt werd in het kader van het uitvoeren van Europese risico-evaluaties voor nieuwe en bestaande verbindingen en biociden. Op basis van het aantal en de aard van de beschikbare eindpunten en dier/plantspecies worden MPC afgeleid via toepassing van veiligheidsfactoren zoals voorgeschreven door TGD (zie Tabel 20).

Tabel 20: Veiligheidsfactoren voorgeschreven door TGD voor het afleiden van MPC_{eco} , bodem (Bron: van Vlaardingen and Verbruggen, 2007).

Beschikbaar testresultaat	Veiligheidsfactor
$L(E)C_{50}$ korte-termijn toxiciteitstest(en) (bv.. planten, regenwormen, of microorganismen)	1000
NOEC uit een lange-termijn toxiciteitstest (bv. planten)	100
Twee lange-termijn toxiciteitstesten voor soorten uit verschillende trofische niveau's	50
Lange-termijn NOECs voor minimaal drie soorten uit 3 trofische niveau's	10
Species sensitivity distribution (SSD methode)	5–1, met verantwoording naargelang de studie
Veldgegevens/data uit model-ecosystemen	Volgens expertoordeel (case-by-case)

Brand et al. (2012) rapporteren een vergelijkbare $MPC_{\text{bodem,eco}}^{11}$ (voor ecosystemen) van 0,13 mg/kg ds. Ze wijzen er echter op dat bij deze MPC een risico bestaat voor doorvergiftiging voor predatoren (organismen die fourageren op bodemorganismen, bv. vogels). van Herwijnen (2012) leidde een $MPC_{\text{bodem,eco}}$ waarde af waarbij rekening gehouden wordt met doorvergiftiging: de waarde bedraagt 2,3 ng/kg ds. De SRC_{eco} zonder doorvergiftiging bedraagt 13 mg/kg ds. Wanneer rekening gehouden wordt met doorvergiftiging bedraagt de waarde 0,052 mg/kg ds (Brand et al., 2012; van Herwijnen, 2012). Alle concentraties zijn uitgedrukt als het TBT kation. De afleiding van de milieugrenswaarden (ERL – Environmental Risk Limit, overkoepelende term voor onder meer MPC en SRC) is meer in detail toegelicht in Van Herwijnen (2012). Meer details over de afleiding van de $MPC_{\text{bodem,eco}}$ en $SRC_{\text{bodem,eco}}$ waarbij rekening wordt gehouden met doorvergiftiging zijn opgenomen in Bijlage D.

Voor het afleiden van de ERL_{bodem} beschikt van Herwijnen (2012) over chronische ecotoxiciteitsgegevens voor 3 toxische niveaus (producenten (*Brassica rapa*), consumenten (*Eisenia sp.* en *Folsomia candida*) en bacteriële processen) (zie Tabel 21).

Via toepassing van een veiligheidsfactor 10 op de laagste waarde in de databank van 2,4 mg/kg wordt een $MPC_{\text{bodem,eco}}$ bekomen van 0,24 mg/kg_{ds} voor een Nederlandse standaardbodem met 10% OM. Vermits de worst-case $MPC_{\text{bodem,doorvergift.}}$ lager is dan de $MPC_{\text{bodem,eco}}$, wordt deze laatste aangepast tot MPC_{bodem} van 2,3 ng/kg_{ds} voor een Nederlandse standaardbodem met 10% organische stof.

¹¹ Maximum Permissible Concentration voor ecosystemen: De concentratie in een omgevingscompartiment waarbij geen negatieve effecten optreden voor het ecosysteem.

Tabel 21: Data gebruikt voor het afleiden van de MPC_{bodem} voor tributyltin

Chronische testen Taxonomische groep	NOEC/EC ₁₀ (mg/kgdw)	Acute testen Taxonomische groep	L(E)C/50 (mg/kgdw)
Microbiële processen		Microbiële processen e	
respiratie/dehydrogenase/ ATP content	12	Potentiële nitrificatie	65
		Potentiële nitrificatie	221
		Potentiële nitrificatie	279
Macrophyta		Macrophyta	
<i>Brassica rapa</i>	37,4 ^a	<i>Avena sativa</i>	1395 ^f
		<i>Brassica rapa</i>	63 ^g
Annelida		Annelida	
<i>Eisenia fetida</i>	7,2 ^b	<i>Eisenia fetida</i>	7,9 ^h
<i>Eisenia andrei</i>	2,4 ^c		
Collembola			
<i>Folsomia candida</i>	55,6 ^d		

^a Geometrisch gemiddelde van EC₁₀ waarden van 205,2, 9,5, 26,1, 9,3, 72,0, 137,8, 9,0 en 91,3 mg/kg_{dwt} voor Nederlandse standaardbodem

^b Geometrisch gemiddelde van 7,6, 10,3 en 4,8 mg/kg_{dwt} voor Nederlandse standaardbodem

^c Meest gevoelige eindpunt voortplanting; Geometrisch gemiddelde van 4,7, 5,1, 1,1, 0,2, 5,2, 1,0, 6,1, 8,7 en 2,1 mg/kg_{dwt} voor Nederlandse standaardbodem

^d laagste geometrisch gemiddelde van 70,2, 26,4, 29,1, 72,6, 61,8, 110,4, 18,2, 89,9, 209,6 en 30,6 mg/kg_{dwt} voor mortaliteit uitgedrukt voor Nederlandse standaardbodem

^e Eindpunten voor microbiële processen uit bodemtesten met verschillende bodems worden beschouwd als eindpunten voor verschillende species omdat er verschillende populaties aanwezig zijn in verschillende bodems

^f Geometrisch gemiddelde van 1159, 1907 en 1227 mg/kg_{dwt} voor Nederlandse standaardbodem

^g Geometrisch gemiddelde van 64, 55 en 70 mg/kg_{dwt} voor Nederlandse standaardbodem

^h Geometrisch gemiddelde van 13,5 en 4,6 mg/kg_{dwt} voor Nederlandse standaardbodem

De $SRC_{bodem, eco}$ werd berekend als het geometrisch gemiddelde van alle chronische toxiciteitsdata in de databank. Deze $SRC_{bodem, eco}$ bedraagt 13 mg/kg_{ds} voor een Nederlandse standaardbodem met 10% OM.

Wanneer rekening gehouden wordt met doorvergiftiging wordt een SRC_{bodem} bekomen van 52 µg/kg_{ds} voor een Nederlandse standaardbodem met 10% OM.

Een samenvatting van de verschillende afgeleide waarden en de waarde uit de studie van 2005 is opgenomen in Tabel 22.

Tabel 22: Overzicht van de beschikbare bodemkwaliteitscriteria

soort waarde	betekenis	waarde ($\mu\text{g}/\text{kg ds}$)	referentie
BSN _{eco} type III	beperkt effectniveau; laagste EC50/5 (methode Canada)	300	studie 2005
BSN _{eco} type III	beperkt effectniveau; laagste EC50/5 (methode Canada)	100	laagste EC50 regenworm uit Römbke et al. (2007)
MPC	waarde die geen effect heeft op het ecosysteem (hier berekend als HC ₅ /5 van SSD EC50- waarden)	400	Silva et al. (2014)
MPC	waarde die geen effect heeft op het ecosysteem (hier berekend als laagste NOEC/10)	240	van Herwijnen (2012)
MPC	waarde die geen effect heeft op het ecosysteem	130 ^a	Brand et al. (2012)
MPC _{doorvergiftiging}	waarde die geen effect heeft op het ecosysteem, inclusief doorvergiftiging	0,0023	van Herwijnen (2012)
HC ₅	concentratie met 5 % effect op het ecosysteem (hier berekend uit de SSD voor EC50-waarden)	2100	Silva et al. (2014)
SRC	concentratie met ernstig effect op het ecosysteem (hier berekend als geometrisch gemiddelde van de chronische toxiciteitsdata)	13000	Brand et al. (2012), van Herwijnen (2012)
SRC _{doorvergiftiging}	concentratie met ernstig effect op het ecosysteem, rekening houdend met doorvergiftiging	52	Brand et al. (2012), van Herwijnen (2012)

^{a)} de auteurs stellen dat hun waarden overgenomen zijn uit van Herwijnen, maar de MPC stemt hier niet mee overeen; beide auteurs hanteren hier waarschijnlijk een andere invulling van de MPC: in Brand et al. MPC = SRC/100; in van Herwijnen een afleiding volgens de EU-TGD

4.3. VOORSTEL VOOR ECOTOXICOLOGISCH ONDERBOUWDE BODEMSANERINGSNORMEN

Methodologisch sluit geen van de in de gerapporteerde studies vermelde waarden volledig aan bij de werkwijze zoals in Vlaanderen gehanteerd (Cornelis and Touchant, 2015).

Voor type II en III werd in het verleden de mediane effectenmethode gebruikt (op basis van beschikbaarheid van de data). Uit de gegevens vermeld in de opgezochte literatuur, blijkt een lagere EC_{50} te zijn gepubliceerd (Römbke et al., 2007) dan deze gebruikt in de studie van 2005: 500 $\mu\text{g}/\text{kg ds}$ versus 1300 $\mu\text{g}/\text{kg ds}$. Bij grondige inspectie van de databank die werd samengesteld voor het afleiden van de $MPC_{\text{eco}, \text{bodem}}$ (Appendix 2 in (van Herwijnen, 2012)) stelden we vast dat er een fout is opgetreden bij het opnemen van de EC_{50} waarden voor *Eisenia andrei* en *Folsomia candida* uit (Römbke et al., 2007) in de databank met chronische effectdata voor TBT. In deze databank worden de EC_{10} en NOEC waarden correct weergegeven, maar de chronische EC_{50} uit Römbke worden niet vermeld. De LC_{50} waarden die in de tabel worden vermeld, corresponderen met de acute toxiciteitswaarden uit Römbke et al. (2007). Deze vergissing heeft geen gevolg voor de $MPC_{\text{eco}, \text{bodem}}$ zelf omdat men zich hiervoor baseert op de NOEC/ EC_{10} waarden.

In Tabel 23 hebben we deze vergissing gecorrigeerd en worden de EC_{50} waarden uit van Herwijnen (2012) aangevuld met deze uit Römbke et al. (2007). Uit de tabel blijkt dat er chronische data beschikbaar zijn voor 3 verschillende trofische niveau's (macrophyta, annelida en collembola), en voor minimaal één plantensoort en één invertebratensoort. In dit geval laat de werkwijze voor het afleiden van ecotoxicologisch onderbouwde normen in Vlaanderen (Cornelis and Touchant, 2015) toe de mediane effectmethode toe te passen voor het afleiden van TEC (Threshold Effect Concentration) of een concentratie met marginale effecten voor het milieu, en dit door de laagste chronische waarde in de databank te delen door een veiligheidsfactor 5 of 10, afhankelijk van de aard van het bestudeerde effect. Voor chronische studies zoals bij (Römbke et al., 2007) waarbij reproductie wordt gehanteerd om effecten te scoren, volstaat een factor 5. Zoals blijkt uit de tabel en reeds eerder vermeld bedraagt de laagste chronische EC_{50} waarde uit (Römbke et al., 2007) 0,5 $\text{mg}/\text{kg ds}$. De hieruit afgeleide TEC bedraagt bijgevolg $0,5/5 = 0,1 \text{ mg}/\text{kg ds}$. De mediane effectmethode laat eventueel toe verdere veiligheidsfactoren toe te passen indien de kwaliteit van de studies waarop de afleiding is gebaseerd dit zouden noodzaken, maar dit lijkt ons voor de beschreven data niet het geval.

Er wordt daarom voorgesteld om **100 $\mu\text{g}/\text{kg ds}$ als ecotoxicologische bodemsaneringsnorm te hanteren voor type II en III**. Voor type V (industrie, commercieel) sluit de SRC uit Nederland enigszins aan bij het beoogde doel. **Daarom wordt 13 mg/kg voorgesteld als voorlopige ecotoxicologische bodemsaneringsnorm voor type V**. De ecotoxiciteit van TBT is een kritisch element in de evaluatie van de nadelige effecten van deze stof. Het is daarom zinvol het geheel van de ecotoxiciteitsgegevens opnieuw te bekijken in het licht van toepassing van de Canadese methodiek.

Doorvergiftiging wordt in de huidige Vlaamse methodiek niet meegenomen, maar zou op basis van de informatie uit van Herwijnen (2012) tot een beduidend lagere norm leiden, met name 0,052 mg/kg als indicatieve waarde voor type V. Er is geen waarde voor doorvergiftiging beschikbaar voor type II, omwille van verschillen in methodiek tussen de methode gebruikt door van Herwijnen en de Canadese methode. De berekening van doorvergiftiging in van Herwijnen is gebaseerd op conservatieve aannames (vanwege het ontbreken van adequate gegevens omtrent doorvergiftiging in het terrestrich milieu).

Tabel 23: EC50 waarden (mg/kg ds) uit (Römbke et al., 2007) en (van Herwijnen, 2012) die gebruikt kunnen worden voor het afleiden van een ecotoxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnorm voor type II en III

Species	Species eigenschappen	Bodemtype	Teststof	pH	OM (%)	klei (%)	duur	Crit.	Test	eindpunt resultaat testbodem	resultaat testbodem TBT ion	Referentie
Macrophyta												
<i>Brassica rapa</i>	seeds	OECD	TBT-O	6	8	8	35 d	EC50	biomassa	535,5	519,4	Römbke et al. (2007)
<i>Brassica rapa</i>	seeds	Silty clay loam	TBT-O	4,9	4	29,7	35 d	EC50	biomassa	30,7	29,8	Römbke et al. (2007)
<i>Brassica rapa</i>	seeds	Loamy sand	TBT-O	5,5	1,6	3,82	35 d	EC50	biomassa	19,2	18,6	Römbke et al. (2007)
<i>Brassica rapa</i>	seeds	Silt loam	TBT-O	5,2	4,5	24,9	35 d	EC50	biomassa	54,9	53,3	Römbke et al. (2007)
<i>Brassica rapa</i>	seeds	loam	TBT-O	5,8	5,7	25,9	35 d	EC50	biomassa	189,2	183,5	Römbke et al. (2007)
<i>Brassica rapa</i>	seeds	Silt loam	TBT-O	7,4	3,8	22,5	35 d	EC50	biomassa	10,7	10,4	Römbke et al. (2007)
<i>Brassica rapa</i>	seeds	Silt loam	TBT-O	6,6	2,8	15,0	35 d	EC50	biomassa	75,9	73,6	Römbke et al. (2007)
<i>Brassica rapa</i>	seeds	Sandy loam	TBT-O	6,1	4,6	6,84	35 d	EC50	biomassa	149,3	144,8	Römbke et al. (2007)
Annelida												
<i>Eisenia fetida</i>		sandy	TBT-Cl	5,5	1,7	3,6	56 d	EC50	reproductie		1,3	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Eisenia fetida</i>		silty	TBT-Cl	6,1	2,9	14,6	56 d	EC50	reproductie		3,0	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Eisenia fetida</i>		loamy	TBT-Cl	5,4	5,6	31,5	56 d	EC50	reproductie		2,7	Hund-Rinke and Simon (2005)

Species	Species eigenschappen	Bodemtype	Teststof	pH	OM (%)	klei (%)	duur	Crit.	Test	eindpunt resultaat testbodem	resultaat testbodem TBT ion	Referentie
<i>Eisenia andrei</i>	adult	OECD	TBT-O	6	8	8	28 d	EC50	reproductie	13,4	13,00	Römbke et al. (2007)
<i>Eisenia andrei</i>	adult	Silty clay loam	TBT-O	4,9	4	29,7	28 d	EC50	reproductie	4,7	4,56	Römbke et al. (2007)
<i>Eisenia andrei</i>	adult	Loamy sand	TBT-O	3,8	2,6	5,1	28 d	EC50	reproductie	2,0	1,94	Römbke et al. (2007)
<i>Eisenia andrei</i>	adult	Loamy sand	TBT-O	5,5	1,6	3,82	28 d	EC50	reproductie	<u>0,5</u>	0,48	Römbke et al. (2007)
<i>Eisenia andrei</i>	adult	Silt loam	TBT-O	5,2	4,5	24,9	28 d	EC50	reproductie	4,1	3,98	Römbke et al. (2007)
<i>Eisenia andrei</i>	adult	loam	TBT-O	5,8	5,7	25,9	28 d	EC50	reproductie	2,5	2,42	Römbke et al. (2007)
<i>Eisenia andrei</i>	adult	Silt loam	TBT-O	7,4	3,8	22,5	28 d	EC50	reproductie	3,9	3,78	Römbke et al. (2007)
<i>Eisenia andrei</i>	adult	Silt loam	TBT-O	6,6	2,8	15,0	28 d	EC50	reproductie	4,1	3,98	Römbke et al. (2007)
<i>Eisenia andrei</i>	adult	Sandy loam	TBT-O	6,1	4,6	6,84	28 d	EC50	reproductie	3,1	3,01	Römbke et al. (2007)
Collembola												
<i>Folsomia candida</i>	juvenile	sandy	TBT-CI	5,5	1,7	3,6	28 d	EC50	reproductie		22,0	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	juvenile	silty	TBT-CI	6,1	2,9	14,6	28 d	EC50	reproductie		11,0	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	juvenile	loamy	TBT-CI	5,4	5,6	31,5	28 d	EC50	reproductie		66,0	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	OECD	TBT-O	6	8	8	28 d	EC50	reproductie	104,0	100,87	Hund-Rinke and Simon (2005)

Species	Species eigenschappen	Bodemtype	Teststof	pH	OM (%)	klei (%)	duur	Crit.	Test	eindpunt resultaat testbodem	resultaat testbodem TBT ion	Referentie
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	Silty clay loam	TBT-O	4,9	4	29,7	28 d	EC50	reproductie	66,0	64,02	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	Loamy sand	TBT-O	3,8	2,6	5,1	28 d	EC50	reproductie	26,0	25,22	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	Loamy sand	TBT-O	3,1	8,7	4,67	28 d	EC50	reproductie	76,4	74,10	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	Loamy sand	TBT-O	5,5	1,6	3,82	28 d	EC50	reproductie	23,4	22,70	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	Silt loam	TBT-O	5,2	4,5	24,9	28 d	EC50	reproductie	177,8	172,45	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	loam	TBT-O	5,8	5,7	25,9	28 d	EC50	reproductie	118,5	114,94	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	Silt loam	TBT-O	7,4	3,8	22,5	28 d	EC50	reproductie	40,1	38,89	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	Silt loam	TBT-O	6,6	2,8	15,0	28 d	EC50	reproductie	75,6	73,33	Hund-Rinke and Simon (2005)
<i>Folsomia candida</i>	Juvenile, 10-12 d	Sandy loam	TBT-O	6,1	4,6	6,84	28 d	EC50	reproductie	113,2	109,80	Hund-Rinke and Simon (2005)

HOOFDSTUK 5. KWALITEITSCRITEIA GEBASEERD OP UITLOGING

Het afleiden van risicogebaseerde grenswaarden maakte geen deel uit van de opdracht. Ter ondersteuning van de te nemen beslissingen werd – op basis van de informatie beschikbaar in het VITO-rapport uit 2005 – getracht een *tentatieve* invullen te geven aan waarden, die tot doel hebben bodem en/of grondwater te beschermen bij toepassing van TBT-houdende waterbodem.

In het rapport van 2005 werden niet alleen voorstellen voor bodemsaneringsnormen berekend, maar werden ook maximale bodemconcentraties berekend in functie van de K_d van het toegepaste slib. Hiervoor werden 3 scenario's gehanteerd:

- vrij gebruik als granulaire bouwstof: sedimentlaag bovenop een bodemlaag bij standaard regenwaterinfiltratie; geometrisch gemiddelde K_d -waarde voor TBT in ontvangende bodem;
- gebruik met afdeklaag boven grondwater: sedimentlaag met afdekking die slechts een beperkte regenwaterinfiltratie doorlaat;
- gebruik onder grondwaterniveau.

Voor de berekening van de kwaliteitscriteria voor uitloging werd een transportmodel gebruikt. Wanneer bovenstaande scenario's vergeleken worden met de scenario's uit het gemeenschappelijk normenkader (GNK), dan zijn de scenario's vrij gebruik en gebruik onder grondwaterniveau qua concept vergelijkbaar. Qua getalsmatige invulling van de scenario's zijn er wel verschillen. Deze hebben betrekking op de dimensionering van de toepassing (lengte, locatie receptorpunt, ...) en op de gebruikte uitgangspunten voor sorptie die een impact hebben op de K_d -waarden in het toegepast materiaal en in de bodem. De kwaliteitscriteria uit het rapport van 2005 zijn overgenomen in Tabel 24.

Tabel 24: Kwaliteitscriteria gebaseerd op uitloging overgenomen uit het rapport van 2005 (alleen waarden tot K_d van 1500 l/kg overgenomen)

K_d van sediment (l/kg)	TBT (mg/kg ds) bij vrij gebruik	TBT (mg/kg ds) bij gebruik onder grondwaterniveau
100	0,34	0,007
500	0,36	0,038
1000	0,41	0,077
1500	0,46	0,115

Er werden ook regressies afgeleid op basis van voorgaande cijfers. De relaties tussen kwaliteitscriterium en K_d zoals opgenomen in het rapport zijn als volgt:

vrij gebruik: $TBT \text{ (mg/kg ds)} = 0,30 + 0,0001 * K_d$

gebruik in contact met grondwater: $TBT \text{ (mg/kg ds)} = -0,0007 + 8.10^{-5} * K_d$

Deze regressies geven niet de resultaten in de tabel, omwille van te sterke afronding van de cijfers en werden hierna niet gebruikt.

In het huidige project werd een geometrisch gemiddelde K_{oc} van 25118 l/kg ($\log K_{oc} = 4,4$) geselecteerd. Bij een organische stofgehalte in de bodem van 1 % komt dit op een K_d van 145 l/kg, bij een organische stofgehalte in de bodem van 2 % komt dit op een K_d van 290 l/kg¹².

Volgens de methode uit 2005 en zonder aanpassing van de K_d van de ontvangende bodem aan de nieuwe waarde uit dit rapport, **zou de limiet op basis van uitloging voor vrij gebruik boven grondwaterniveau rond de 0,35 mg TBT/kg ds liggen. Voor gebruik in contact met grondwater zou de limiet rond de 0,01 – 0,02 mg TBT/kg ds liggen.**

¹² $K_d = f_{oc} * K_{oc}$, met f_{oc} de fractie organische koolstof gelijk aan 58 % van het gehalte organisch materiaal

HOOFDSTUK 6. INTEGRATIE VAN DE INFORMATIE

In HOOFDSTUK 3 werden humaan toxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnormen berekend. In HOOFDSTUK 4 werden, op basis van kwaliteitscriteria afgeleid door andere instanties of auteurs, voorlopige voorstellen voor ecotoxicologisch onderbouwde bodemsaneringsnormen geformuleerd. Een meer diepgaande evaluatie van de gegevens is evenwel wenselijk. In HOOFDSTUK 5 werden, op basis van vergelijking van scenario's en data, uit het rapport van 2005 indicatieve kwaliteitscriteria gebaseerd op uitloging geselecteerd. Een berekening op basis van de verzamelde uitloogparameters en met de methoden van het gemeenschappelijk normenkader is evenwel aangewezen. De voorstellen voor bodemsaneringsnormen worden samengevat in Tabel 25.

Tabel 25: Samenvatting van de in voorgaande hoofdstukken afgeleide kwaliteitscriteria, die als basis kunnen dienen voor indeling van TBT-houdende waterbodem (mg TBT/kg ds)

	II	III	V
humaan toxicologische onderbouwing			
2 % OM	0,22 (TDI)* 0,065 (gras)**	0,39	135 (TDI)* 60 (drinkwater)**
1 % OM	0,22 (TDI)* 0,065 (gras)**	niet berekend	125 (TDI)* 30 (drinkwater)**
ecotoxicologische onderbouwing			
zonder doorvergiftiging	0,1	0,1	13***
met doorvergiftiging			0,052

*: bodemconcentratie waarbij de berekende blootstelling gelijk is aan de toxicologische referentiewaarde

** : bodemconcentratie waarbij de berekende concentratie in het vermelde milieucompartiment gelijk is aan de limiet in dat milieucompartiment

***: tentatieve waarde

Doorvergiftiging maakt geen deel uit van de Vlaamse methodiek. Omdat geen van de geraadpleegde referenties een ecotoxicologische referentiewaarde voor doorvergiftiging afgeleid heeft met een beschermingsniveau overeenkomend met dat voor bestemmingstypes II en III, zijn hiervoor geen waarden opgenomen in de tabel.

Vanuit deze tabel kunnen de maximale waarden voor vrij gebruik en voor gebruik als bouwstof berekend worden. Voor vrij gebruik komt dit overeen met 80 % van de bodemsaneringsnorm type II bij 1 % organisch materiaal, voor gebruik als bouwstof en voor bouwkundig gebruik/vormvast product betekent dit de bodemsaneringsnorm type V bij 1 % organisch materiaal. Er wordt aangenomen dat het strengste criterium van de humaan toxicologische en ecotoxicologische (zonder doorvergiftiging) evaluatie geselecteerd wordt. De indicatieve op uitloging gebaseerde criteria worden als dusdanig overgenomen uit HOOFDSTUK 5. De waarden zijn opgenomen in Tabel 26.

Tabel 26: Samenvattende tabel met voorgestelde criteria voor hergebruik van TBT-houdende waterbodem

criterium	waarde (mg TBT/kg ds)
-----------	-----------------------

bovengrens vrij gebruik	0,052*
bovengrens gebruik bouwstof, bodemkundig, vormvast product	13
uitloogcriterium toepassing boven grondwater	~ 0,35
uitloogcriterium in contact met grondwater	~ 0,01 – 0,02

*: 80 % van bodemsaneringsnorm type II bij 1 % organisch materiaal

Indien doorvergiftiging zou meegenomen worden, kan op dit moment geen bovengrens voor vrij gebruik voorgesteld worden. Voor gebruik als bouwstof zou de bovengrens dan gelijk worden aan 0,052 mg/kg ds.

Voor verdere toepassing moet ook rekening gehouden worden met de meetbaarheid (die ook de streefwaarde bepaalt).

Volgens de Europese wetgeving voor classificatie van stoffen (Verordening 1272/2008) is tributyltin ingedeeld als toxisch voor het aquatisch milieu (H400 en H410). Om de gevaarlijke eigenschappen van afvalstoffen te kennen, worden rekenregels toegepast. Op Europees niveau zijn nog geen rekenregels (concentratiegrenzen) vastgelegd voor ecotoxische eigenschappen (HP14). Onder HP14 vallen de volgende H-zinnen: H400, H410, H411 en H420. In de EURAL-handleiding (OVAM, 2015b) worden de op Vlaams niveau gehanteerde rekenregels toegelicht. Indien er in het afval stoffen voorkomen met de H-zinnen H400, H410 en H411 dan wordt de som van de concentraties berekend per H-zin. Voor de gevaarseigenschap H400 geldt een concentratielimiet van 25 %, voor de gevaarseigenschap H410 geldt een concentratielimiet van 2,5 %.

De in voorliggend project verzamelde informatie is veel meer gedetailleerd voor de onderbouwing van de ecotoxicologische eigenschappen en zal door OVAM gebruikt worden om een specifieke concentratielimiet voor tributyltin vast te leggen.

HOOFDSTUK 7. BODEMKWALITEITSCRITERIA IN HET BUITENLAND

Hieronder wordt een beknopt overzicht gegeven van bodemkwaliteitscriteria uit het buitenland. Er werd niet gestreefd naar volledigheid. De gegevens voor Nederland worden – gezien de context van deze studie – in meer detail besproken.

7.1. NEDERLAND

Nederland kent een reeks bodemkwaliteitscriteria, die alle een functie hebben in het beleid. De begrippen worden hierna kort toegelicht vooraleer de getalsmatige invulling te geven voor tributyltin (of organotinverbindingen).

- **achtergrondwaarden:** geven de bestaande kwaliteit in ‘schone’ gebieden weer; onder deze waarden wordt geen beheer voorgeschreven; ze vormen ook de ondergrens voor de saneringsdoelstelling bij historische verontreiniging; *grens voor vrij grond- en baggerverzet*;
- **streefwaarden:** geven het verwaarloosbaar risico weer; ze worden gebaseerd op ecologische criteria (onder meer HC_s/100);
- **interventiewaarden:** geven het niveau weer waarboven sprake is van ernstige verontreiniging en bijgevolg mogelijk ernstige vermindering van de functies van de bodem; ze zijn humaan- en ecotoxicologisch onderbouwd; geven de saneringsnoodzaak weer;
- **maximale waarden:** situeren zich tussen de achtergrondwaarde en de interventiewaarde;
 - **landelijke referentiewaarden:** ecologisch en humaan toxicologisch onderbouwde waarden voor 7 bodemfuncties – generieke maximale waarden; dienen als saneringsdoelstelling;
 - **maximale waarden voor wonen en industrie:** clustering binnen het project Grond en Bagger, zie verder.

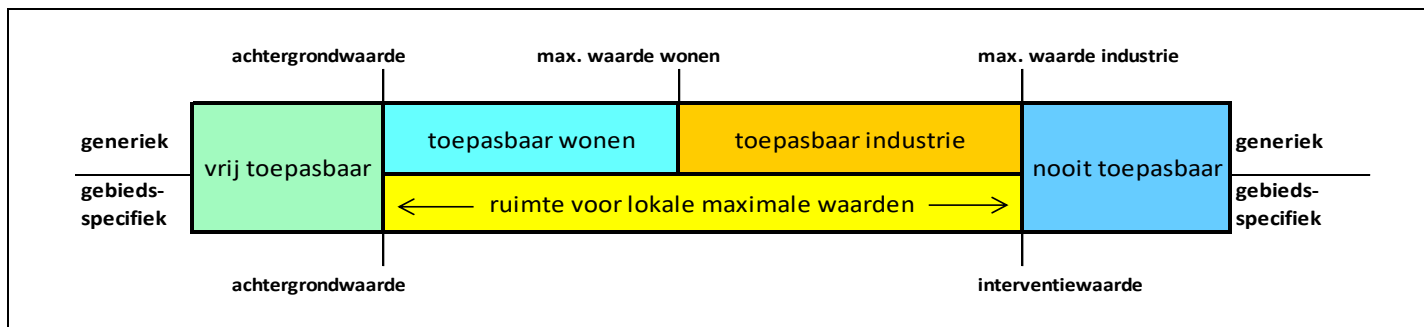
De waarden gelden telkens voor een standaardbodem met 10% organische stof en 25% klei.

Tabel 27: Achtergrondwaarden, streefwaarden, interventiewaarden en maximale waarden voor tributyltin of organotinverbindingen in het Nederlandse beleid

	Achtergrondwaarde (hergebruik bagger en grond) mg Sn/kg ds	Streefwaarde mg organotin/kg ds	Interventiewaarde mg organotin /kg ds	Max. waarde wonen mg Sn/kg ds	Max. waarde industrie
Σ organotin verbindingen ^a	0,15	0,001	2,5	0,5 ^b	2,5 mg organotin / kg ds ^c
TBT	0,065			0,065 ^d	0,065 mg Sn/kg ds ^d

- a) som van TBT en TPT
- b) gebaseerd op door het RIVM afgeleide Landelijke Referentiewaarden, waarbij beleidsmatige keuzes een rol hebben gespeeld
- c) gebaseerd op door het RIVM afgeleide Landelijke Referentiewaarden, waarbij vervolgens de beleidsmatige keuze is gemaakt om de bestaande Interventiewaarde te kiezen als Maximale Waarde Industrie
- d) achtergrondwaarde

Figuur 7 toont de normen voor hergebruik van baggerspecie op of in bodem uit het Besluit bodem (VROM, 2007) (figuur overgenomen met aanpassingen¹³ uit (Osté, 2012)).



Figuur 7: Overzicht van de Nederlandse waterbodemonormen voor hergebruik op of in bodem (Bron: (Osté, 2012), met aanpassingen)

Uit Figuur 7 blijkt dat de kwaliteit van baggerspecie die op of in de bodem wordt toegepast, wordt uitgedrukt in de ‘kwaliteitsklasse wonen’, indien deze: de achtergrondwaarden overschrijdt, en de maximale waarden voor de kwaliteitsklasse wonen niet overschrijdt. De kwaliteit van baggerspecie die op of in de bodem wordt toegepast, wordt uitgedrukt in de ‘kwaliteitsklasse industrie’, indien deze: de maximale waarden voor de kwaliteitsklasse wonen overschrijdt, en de maximale waarden voor de kwaliteitsklasse industrie niet overschrijdt ((VROM, 2007). De achtergrondwaarden vormen de bovengrens voor vrij verspreidbaar en vrij toepasbaar materiaal.

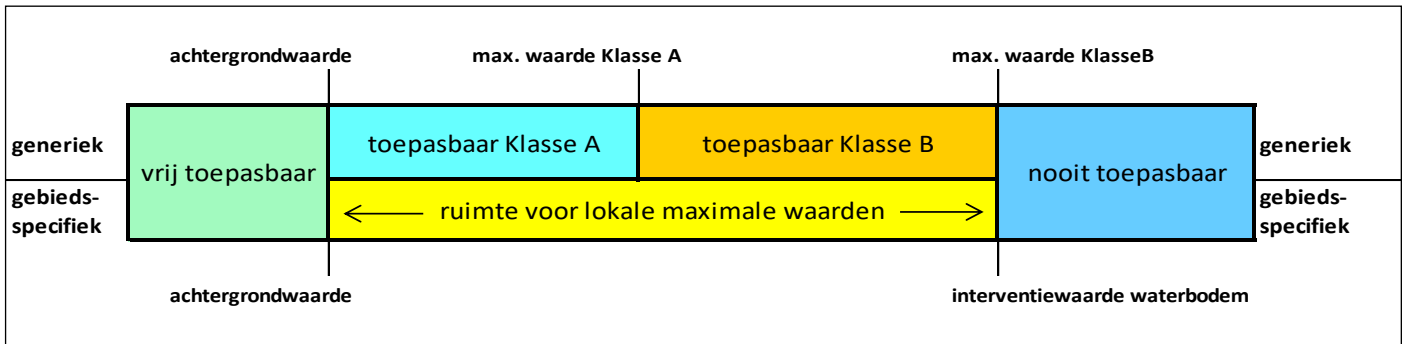
¹³ Het rapport Osté, 2012 handelt over het hergebruik van baggerspecie voor toepassingen in oppervlaktewater. In de figuur werden de termen Maximale waarden klasse A en B uit het rapport die voor toepassingen in oppervlaktewater worden gebruikt, vervangen door respectievelijk Maximale waarden bodemfunctieklasse wonen en industrie.

De Maximale Waarden horen bij een duurzaam geschikte toestand van de bodem, gegeven het gebruik ((VROM, 2008)). Het Besluit bodemkwaliteit ((VROM, 2007)) staat hergebruik van grond en bagger toe als de kwaliteit voldoet aan de Maximale Waarden behorend bij de bodemfunctie, mits de ontvangende bodem een vergelijkbare kwaliteit heeft ((VROM, 2008)). Voor de mens zijn de Maximale Waarden gebaseerd op een veilig beschermingsniveau. Dit niveau is voor stoffen met een drempelwaarde het MTR-humaan rekening houdend met achtergrondblootstelling en voor stoffen zonder drempelwaarde het VR-humaan (verwaarloosbaar risico) ((VROM, 2008)). Voor het ecosysteem is een beschermingsniveau per bodemfunctie beleidsmatig gekozen afhankelijk van de waarde van het betreffende ecosysteem. Er zijn drie beschermingsniveaus: hoog (het niveau van de Achtergrondwaarde), gemiddeld (het Middenniveau tussen HC₅ en HC₅₀ in) en matig (HC₅₀) (VROM, 2008). Voor de invulling van de Maximale Waarden Wonen en Industrie zijn bodemfuncties geclusterd tot bodemfunctieklassen (In Nederland worden 7 bodemfuncties (~bestemmingstypes) gedefinieerd; De clustering is geïllustreerd in Tabel 28). De Maximale Waarde voor de bodemfunctie Ander groen, bebouwing, infrastructuur en industrie is bepalend voor de Maximale Waarde Industrie. De laagste van de Maximale Waarden voor de bodemfuncties Wonen met tuin, Plaatsen waar kinderen spelen en Groen met natuurwaarden is bepalend voor de Maximale Waarde Wonen. Voor de overige functies geldt de Achtergrondwaarde als norm voor de bodemfunctieklassen ((VROM, 2008)).

Tabel 28: Clustering bodemfuncties tot bodemfunctieklassen

Bodemfuncties	bodemfunctieklassen
Moes- en volkstuinen Natuur Landbouw	Voldoet aan achtergrondwaarden, schone grond
Wonen met tuin Plaatsen waar kinderen spelen Groen met natuurwaarden	Wonen
Ander groen, bebouwing, infrastructuur en industrie	Industrie

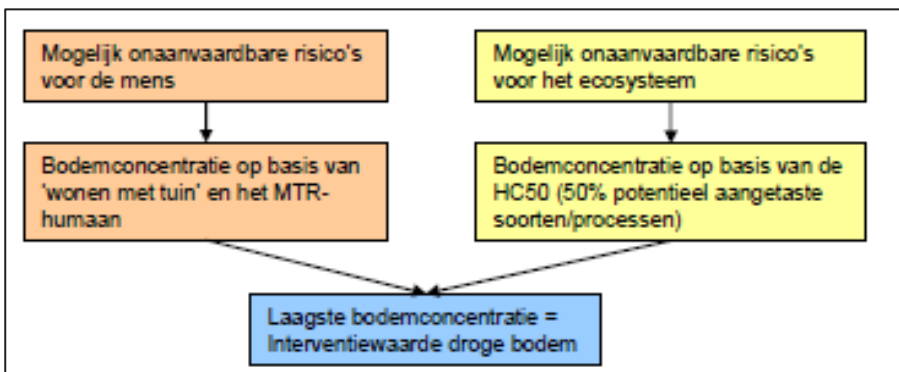
Naast de normen voor hergebruik van baggerspecie op of in bodem leidt men in Nederland eveneens normen af voor hergebruik van baggerspecie in oppervlaktewater (Besluit bodem (VROM, 2007)). Men maakt onderscheid tussen de Maximale waarde Klasse A en Klasse B. Met de Maximale waarde Klasse A wordt de bovengrens voor toepassen van grond en bagger in relatief licht verontreinigd oppervlaktewater aangeduid (~bovengrens voor verspreiden in zoet water) (Osté, 2012). De Maximale waarden Klasse A zijn niet gebaseerd op milieuhygiënische risico's maar op een weloverwogen maatschappelijke keuze. Uitgangspunt is dat tussen de milieuhygiënisch acceptabele bovengrens (max.B; zie verder) en de achtergrondwaarde twee categorieën bagger (klasse A en B) gewenst waren om *stand still* vorm te geven. De essentie van de maximale waarde klasse A is dat dit onderscheid maakt tussen diffuus belaste gebieden en sterker verontreinigde delen (historische belasting/puntbronnen) (zie figuur Figuur 8; overgenomen uit (2012)).



Figuur 8: Overzicht van de Nederlandse waterbodernormen voor hergebruik op of in oppervlaktewater (Bron: (Osté, 2012))

De generieke maximale waarde klasse A is gebaseerd op het herverontreinigingsniveau (HVN) van de Rijn. Dit houdt in dat voor elke stof het 95-percentiel van de HVN Rijntakken is berekend over de periode tussen 1996 en 2005 (CSO, 2005). Dit HVN is gebaseerd op de bij Lobith gemeten gehalten in zwevend stof omgerekend naar standaardbodem (25% lutum en 10% organische stof).

De Maximale waarden Klasse B vormen de bovengrens voor het toepassen van baggerspecie in oppervlaktewater (= interventiewaarde waterbodern). De Interventiewaarden of Maximale waarden klasse B zijn gebaseerd op humane en ecologische risico's. De laagste waarde van de twee geldt als Interventiewaarde voor zowel bodern als waterbodern (Osté, 2012). Het schema ter onderbouwing van de Maximale waarden Klasse B wordt gegeven in fig Figuur 9.



Figuur 9: Schema ter onderbouwing van de Maximale klasse B (Uit: (Osté, 2012))

De gehanteerde waarden voor de Maximale waarden Klasse A en B zijn opgenomen in Tabel 29.

Tabel 29: Normwaarden voor toepassen van grond en baggerspecie in oppervlaktewater (Bron: (VROM, 2007))

	Max. waarde Klasse A mg Sn/kg ds	Max. waarde Klasse B mg organotin/kg ds
Σ organotin verbindingen ^a		2,5 ^b
TBT	0,25 ^c 0,115 ^d	

a som van TBT en TPT

b mg organotin (som)/kg.ds

c toepassing in zoet oppervlaktewater, Waddenzee en Zeeuwse Delta

d toepassing in de Noordzee langs de Noordzeekust

7.2. OVERIGE WAARDEN

Denemarken (humaan)

bodemkwaliteitscriterium: 1 mg Sn/kg ds (TBT)

(<http://mst.dk/media/131857/kvalitetskriterier-jord-og-drikkevand-juni-2015.pdf>)

Verenigde Staten (Regional Screening Levels, humaan)

residentieel: 1,9 mg/kg (TBT verbindingen)

industrieel: 25 mg/kg (TBT verbindingen)

HOOFDSTUK 8. REFERENTIES

- Airaksinen R, Rantakokko P, Turunen A, Vartiainen T, Vuorinen P, Lappalainen A, Vihervuori A, Mannio J, Hallikainen A. Organotin intake through fish consumption in Finland. *Environmental Research* 2010; 110: 544-547.
- Arnold CG, Weidenhaupt A, David MM, Schwarzenbach RP. Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: effect of pH and ion composition. *Environ Sci Technol* 1997; 31: 2596-2606.
- Avia, D, Diamantis, C, Neudecker, T, Berkenhagen, J, and Müller, M. The North Sea Brown Shrimp Fisheries. Study requested by the European Parliament. IP/BPPECH/IC/2010_102. 2011.
- Bangedphol S, Keenan HE, Davidson C, Sakultantimetha A, Songsasen A. The partition behavior of tributyltin and prediction of environmental fate, persistence and toxicity in aquatic environments. *Chemosphere* 2009; 77: 1326-1332.
- Blunden SJ, Hobbs LA, Smith PJ. The environmental chemistry of organotin compounds. Environmental Chemistry. Royal Society Chemistry, London, 1984, pp. 49-77.
- Brand, E, Bogte, J, Baars, B-J, Janssen, P, Tiesjema, G, van Herwijnen, R, van Vlaardingen, P, and Verbruggen, E. Proposal for Intervention Values soil and groundwater for the 2nd, 3rd and 4th series of compounds. 2012114. 2012. National Institute for Public Health and the Environment/Ministry of Health, Welfare and Sport .
- Brändli RC, Breedveld GD, Cornelissen G. Tributyltin sorption to marine sedimentary black carbon and to amended activated carbon. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2009; 28: 503-508.
- Brandsch, R. Risikobewertung für eine Landablagerung von Tributylzinnkontaminiertem Hafensediment: Struktur-Wirkungsbetrachtungen und Mechanismen des biologischen Abbaus. PhD Thesis. 2001. Bremen, Universiteit Bremen.
- Burton ED, Phillips IR, Hawker DW. Sorption and desorption behavior of tributyltin with natural sediments. *Environmental Science and Technology* 2004; 38: 6694-6700.
- Burton ED, Phillips IR, Hawker DW. Tributyltin partitioning in sediments: Effect of aging. *Chemosphere* 2006; 63: 73-81.
- Chamorro-Garcia R, Blumberg B. Transgenerational effects of obesogens and the obesity epidemic. *Curr Opin Pharmacol* 2014; 19: 153-158.
- Cooke GM, Tryphonas H, Pulido O, Caldwell D, Bondy GS, Forsyth D. Oral (gavage), in utero and postnatal exposure of Sprague-Dawley rats to low doses of tributyltin chloride. Part 1: Toxicology, histopathology and clinical chemistry. *Food Chem Toxicol* 2004; 42: 211-220.
- Cornelis, C, Bierkens, J, Goyvaerts, M P, Joris, I, Nielsen, P, and Schoeters, G. Framework for quality assessment of organotin in sediments in view of re-use on land. 2005. Mol, België, VITO.

- Cornelis, C and Touchant, K. Werkwijze voor het opstellen van bodemsaneringsnormen en -waarden, richtwaarden en streefwaarden - ontwerp eindrapport 14/09/2015. 2015. VITO - OVAM.
- Dai SG, Sun HW, Wang YQ, Chen WP, Li N. Sorption behavior of butyltin compounds in estuarine environments of the Haihe river, China. In: Cai Y, Braids OC, editors. ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, 2002, pp. 370-387.
- Danish EPA. Tributyltin compounds (TBT) Evaluation of health hazards and proposal of health based quality criteria for soil and drinking water. Environmental Project No. 1524. 2013. Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency.
- EFSA. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs. *The EFSA Journal* 2004; 102: 1-119.
- EFSA. Scientific Opinion on the hazard assessment of endocrine disruptors: scientific criteria for identification of endocrine disruptors and appropriateness of existing test methods for assessing effects mediated by these substances on human health and the environment. *EFSA Journal* 2013; 11: 3132.
- FSA. Survey of organotins in shellfish. 81/05 (Oct. 2005). FSIS 8105, 1-24. 2005. Food Safety Agency.
- Fuhrmann V, Tal A, Arnon S. Why endocrine disrupting chemicals (EDC) challenge traditional risk assessment and how to respond. *Journal of Hazardous Materials* 2015; 286: 589-611.
- Grün F, Watanabe H, Zamanian Z, Maeda L, Arima K, Cubacha R, Gardiner D, Kanno J, Iguchi T, Blumberg B. Endocrine-disrupting organotin compounds are potent inducers of adipogenesis in vertebrates. *Mol Endocrinol* 2006; 20: 2141-2155.
- Grün F. Obesogens. *Curr Opin Endocrinol Diabetes Obes* 2010; 17: 453-459.
- Guéguen M, Amiard J, Arnich N, Badot P, Claisse D, Guérin T, ernoux J. Shellfish and residual chemical contaminants: hazards, monitoring, and health risk assessment along French coasts. *Rev Environ Contam Toxicol* 2011; 213: 55-111.
- Guérin T, Sirot V, Volatier J-L, Leblanc J-C. Organotin levels in seafood and its implications for health risk in high-seafood consumers. *Science of the Total Environment* 2007; 388-77: 66-77.
- Harada S, Hiromori Y, Nakamura S, Kawahara K, Fukakusa S, Maruno T, Noda M, Uchiyama S, Fukui K, Nishikawa J, Nagase H, Kobayashi Y, Yoshida T, Ohkubo T, Nakanishi T. Structural basis for PPAR gamma transactivation by endocrine-disrupting organotin compounds. *Scientific Reports* 2015; 5, DOI: 10.1038/srep08520.
- Hartmann, E, Bischoff, W. A, and Kaupenhohann, M. Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 298 33 757, UBA-FB 000495, Texte 20-04. 2004.

- HGR. Hormoonontregelaars: lage-dosis effecten, niet-monotone dosis-respons curves en kritische perioden van verhoogde gevoeligheid. Publicatie van de Hoge Gezondheidsraad nr 8915. 2013. Hoge Gezondheidsraad.
- Hoch M, Alonso-Azcarate J, Lischick M. Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environmental Pollution* 2003; 123: 217-227.
- Huang JH, Matzner E. Adsorption and desorption of organotin compounds in organic and mineral soils. *European Journal of Soil Science* 2004; 55: 693-698.
- Hund-Rinke K, Simon M, Herrechen M, Nagel R. Terrestrial ecotoxicity - can aquatic toxicity data give a clue? SETAC Europe 2003 Conference Proceedings, 2003.
- Inaba K, Shirashai H, Soma Y. Effects of salinity, pH and temperature on aqueous solubility of four organotin compounds. *Water Research* 1995; 29: 1415-1417.
- Kirchner S, Kieu T, Chow C, Casey S, Blumberg B. Prenatal exposure to the environmental obesogen tributyltin predisposes multipotent stem cells to become adipocytes. *Mol Endocrinol* 2010; 24: 526-539.
- Langston WJ, Pope ND. Determination of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Marine Pollution Bulletin* 1995; 31: 32-43.
- Leblanc, J C, Sirot, V, Volatier, J-L, and Bemrah-Aouachria, N. CALIPSO Fish and seafood consumption study and biomarker of exposure to trace elements, pollutants and omega 3. 2006. AFSSA/DERNIS French Food and Safety Agency.
- Lespes G, Marcic C, Le Hecho I, Denaix L. Tributyltin and triphenyltin uptake by lettuce. *Journal of Environmental Management* 2009; 90: S60-S68.
- Lespes G, Marcic C, Le Hecho I, Mensch M, Potin-Gautier M. Speciation of organotins in french beans and potatoes cultivated on soil spiked with solutions or amended with a sewage sludge. *Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry* 2003; 2.
- Meylan WM, Howard PH. Bond contribution method for estimating henry's law constants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1991; 10: 1283-1293.
- Novak J, Trapp S. Growth of plants on TBT-contaminated harbour sludge and effect on TBT removal. *Environ Sci & Pollut Res* 2005; 12: 332-341.
- Osté, L. Uitgangspunten waterbodernormen in Nederland. 1206111.006, 1-33. 2012. Deltares.
- OVAM. Afleiding en onderbouwing gemeenschappelijk normenkader voor grondstoffen en uitgegraven bodem in Vlaanderen. 2015a. Mechelen, België, OVAM.
- OVAM. Europese afvalstoffenlijst – EURAL handleiding. 2015b. Mechelen, België, OVAM

- Penza M, Jeremic M, Marrazzo E, Maggi A, Ciana P, Rando G, Grigolato P, Di Lorenzo D. The environmental chemical tributyltin chloride (TBT) shows both estrogenic and adipogenic activities in mice which might depend on the exposure dose. *Toxicol Appl Pharmacol* 2011; 255: 65-75.
- Rantakokko P, Kuningas T, Saastamoinen K, Vartiainen T. Dietary intake of organotin compounds in Finland: A market-basket study. *Food Additives and Contaminants* 2006; 23: 749-756.
- Rantakokko P, Main K, Wohlfart-Veje C, Kiviranta H, Airaksinen R, Vartiainen T, Skakkebaek N, Toppari J, Virtanen H. Association of placenta organotin concentrations with growth and ponderal index in 110 newborn boys from Finland during the first 18 months of life: a cohort study. *Environ Health* 2014; 13: 45.
- Römbke J, Jänsch S, Junker T, Pohl B, Scheffczyk A, Schallnas H. The effect of tributyltin-oxide on earthworms, springtails, and plants in artificial and natural soils. *Arch Environ Contam Toxicol* 2007; 52: 525-534.
- Rüdel H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2003; 56: 180-189.
- Sadiki A, Williams D. A study on organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes. *Chemosphere* 1999; 38: 1541-1548.
- Santos M, Enes P, Reis-Henriques M, Kuballa J, Filipe L, Castro C, Vieira M. Organotin levels in seafood from Portuguese markets and the risk for consumers. *Chemosphere* 2009; 75: 661-666.
- SCHER. Revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of the four organotin compounds TBT, DBT, DOT and TPT - Opinion adopted by the SCHER during the 14th plenary of 30 November 2006. 2006. Health and Consumer Protection Directorate, European Commission.
- SCOEL. Recommendations from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for tributyltin chloride. SCOEL/SUM/138. 2011. SCOEL, European Commission.
- Sharan S, Nikhil K, Roy P. Disruption of thyroid hormone functions by low dose exposure of tributyltin: an in vitro and in vivo approach. *Gen Comp Endocrinol* 2014; 206: 155-165.
- Silva P, Silva A, Mendo S, Loureiro S. Toxicity of tributyltin (TBT) to terrestrial organisms and its species sensitivity distribution. *Science of the Total Environment* 2014; 466-467: 1037-1046.
- Sternbeck, J, Fäldt, J, and Österås, AH. Screening of organotin compounds in the Swedish environment. 2006. WSP Environmental.
- Sun H, Huang G, Dai S. Adsorption behaviour and QSPR studies of organotin compounds on estuarine sediment. *Chemosphere* 1996; 33: 831-838.
- TGD. Technical Guidance Document on Risk Assessment — Part II. 2003. European Commission Joint Research Centre, Institute for health and consumer protection.

- Tryphonas H, ooke G, aldwell D, ondy G, aenteau M, ayward S, ulido O. Oral (gavage), *in utero* and post-natal exposure of Sprague-Dawley rats to low doses of tributyl chloride: Part II: effects on the immune system. *Fd Chem Toxicol* 2004; 42: 221-235.
- Tsuda T, Nakanishi H, Aoki S, Takebayashi J. Bioconcentration of butyltin compounds by round crucian carp. *Toxicological & Environmental Chemistry* 1986; 12: 137-143.
- Tsuda T, Aoki S, Kojima M, Harada H. The influence of pH on the accumulation of tri-n-butyltin chloride and triphenyltin chloride in carp. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology* 1990; 95: 151-153.
- Unger MA, MacIntyre WG, Huggett RJ. Equilibrium sorption of tributyltin chloride by Chesapeake bay sediments. 1987, pp. 1381-1385.
- van Herwijnen, R. Environmental risk limits for organotin compounds. RIVM report 607711009/2012. 2012. Bilthoven, Nederland, RIVM.
- van Vlaardingen, PLA and Verbruggen, EMJ. Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of 'International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands' (INS) Revision 2007. RIVM report 601782001/2007, 1-146. 2007. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven.
- Vandenberg LN, Colborn T, Hayes TB, Heindel JJ, Jacobs DR, Jr., Lee DH, Myers JP, Shioda T, Soto AM, vom Saal FS, Welshons WV, Zoeller RT. Regulatory decisions on endocrine disrupting chemicals should be based on the principles of endocrinology. *Reprod Toxicol* 2013; 38: 1-15.
- Vandenberg L, Colborn T, Hayes T, Heindel J, Jacobs D, Lee D, Shioda T, Soto A, vom Saal F, Welshons W, Zoeller R, Myers J. Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses. *Endocr Rev* 2012; 33: 378-455.
- Verhaegen Y, Monteyne E, Eudecker T, Tulp I, Magghe G, Ooreman K, Oose P, Parmentier K. Organotins in North Sea brown shrimp (*Crangon crangon* L.) after implementation of the TBT ban. *Chemosphere* 2012; 86: 979-984.
- Vos J, DeKlerk A, Krajnc E, Van Loveren V, Rozing J. Immunotoxicity of bis(tri-n-butyltin)oxide in the rat: effects on thymus-dependent immunity and on nonspecific resistance following long-term exposure in young versus aged rats. *Toxicology and Applied pharmacology* 1990; 105: 144-155.
- VROM. Regeling bodemkwaliteit. 247, -67. 2007. Staatscourant.
- VROM. NOBO: Normstelling en bodemkwaliteitsbeoordeling. Onderbouwing en beleidsmatige keuzes voor bodemnormen in 2005, 2006 en 2007. 2008. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke ordening en Milieubeheer.
- Wenzel, A, Müller, J, and Ternes, T. Study on endocrine disruptors in drinking water. Final Report . ENV.D.1/ETU/2000/0083 . 2003. Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology (IME), Germany.

-
- Wester PW, Krajnc EI, van Leeuwen FXR, Loeber JG, van der Heijden CA, Vaessen HAMG, Helleman PW. Chronic toxicity and carcinogenicity of bis(tri- n-butyltin)oxide (TBTO) in the rat. *Food and Chemical Toxicology* 1990; 28: 179-196.
- Wester, PW, Krajnc, EI, van Leeuwen, FXR, Loeber, JG, van der Heijden, CA, Vaessen, HAMG, and Helleman, PW. Two year feeding study in rats with bis(tri-n -butyltin)oxide (TBTO). Unpublished report. 1988. National Institute of Public Health and Environmental Hygiene. Bilthoven.
- WHO. Guidelines for drinking-water quality. 4rd edition. 2011. Genève, Zwitserland, World Health Organization.
- Willemsen, F, Wegener, JW., Morabito, R., and Pannier, F. Sources, consumer exposure and risks of organotin contamination in seafood. Final report of the European Commission Research Project "OT-SAFE" (QLK1-2001-01437) . 2004. Institute for Environmental Studies, Vrije Universiteit, Amsterdam .
- Xiao X, Sheng GD, Qiu Y. Improved understanding of tributyltin sorption on natural and biohcar-amended sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2011; 31: 2682-2687.
- Zuo Z, Chen S, Wu T, Zhang J, Su Y, Chen Y, Wang C. Tributyltin causes obesity and hepatic steatosis in male mice. *Environ Toxicol* 2011; 26: 79-85.
- Zuo Z, Wu T, Lin M, Zhang S, Yan F, Yang Z, Wang Y, Wang C. Chronic exposure to tributyltin chloride induces pancreatic islet cell apoptosis and disrupts glucose homeostasis in male mice. *Environ Sci Technol* 2014; 48: 5179-5186.

BIJLAGE A – S-RISK STOFFENFICHE MET OVERNAME VAN GEGEVENS UIT 2005 (CORNELIS ET AL., 2005) EN AANVULLINGEN

Parameter	Eenheid	Waarde	Bron
CAS nr.		1461-22-9	
Type		organisch	
Dissociërend		neen	
Molmassa	g/mol	325,59 (TBTCl) 290,03 (TBT)	
Oplosbaarheid	mg TBT/l	2,44 (20 °C)	rapport 2005 – opgenomen als 1 mg Sn/l; omgerekend naar TBT via M 118,71 g Sn/mol
Dampdruk	Pa	1,2 (25 °C)	rapport 2005
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	142 (25 °C)	rapport 2005
log Kow	g/g	3,6	geometrisch gemiddelde uit tabel hieronder
log Koc	dm ³ /kg	4,71	geometrisch gemiddelde van waarden uit rapport 2005 - tabel 25, projectexperimenten
log Koa	g/g	-	te berekenen in S-Risk
BCF		zie hieronder	
Dpe	m ² /d	5.10 ⁻⁷	
Dpvc	m ² /d	-	
Diffusiecoëfficiënt lucht (Da)	m ² /d		
Diffusiecoëfficiënt water (Dw)	m ² /d		
Kp	[cm/h]		
FA	-		
ABS dermaal bodem/stof	-	0,1	
BTF rundsvlees	d/kg		
BTF schapenvlees	d/kg		
BTF lever	d/kg		
BTF nier	d/kg		
BTF melk	d/kg		
BTF bodem – ei	d/kg		
BTF voeder - ei	d/kg		
Carcinogeniteit			
Systemische effecten drempel			
TDI oraal	mg/kg.d	2,5.10 ⁻⁴	EFSA (2004)
TCL inhalatoir	mg/m ³	8,75.10 ⁻⁴	(omgerekend uit orale TDI)
TDI dermaal	mg/kg.d	2,5.10 ⁻⁴	gelijk aan orale waarde
uitmiddeling		kind/volwassene apart	
Limiet in lucht	mg/m ³	8,75.10 ⁻⁴	omgerekend uit orale TDI (fout in rapport 2005)
Limiet in drinkwater	mg/m ³	7,5.10 ⁻¹	10 % TDI
Gewasnorm	mg/kg vg		
Vleesnorm			
Rundsvlees	mg/kg vg		
Schapenvlees	mg/kg vg		
Lever	mg/kg vg		
Nier	mg/kg vg		

Bijlage A – S-Risk stoffenfiche met overname van gegevens uit 2005 (Cornelis et al., 2005) en aanvullingen

Parameter	Eenheid	Waarde	Bron
Melk	mg/kg vg		
Boter	mg/kg vg		
Ei	mg/kg vg		
Achtergrond voeding volwassene	mg/kg dag	$8,9 \cdot 10^{-6}$	berekend op basis van concentraties en consumptie (zie rapport)
Achtergrond voeding kinderen	mg/kg.dag	$1,53 \cdot 10^{-5}$ (1-3 jr) $1,65 \cdot 10^{-5}$ (3-6 jr) $1,39 \cdot 10^{-5}$ (6-10 jr) $1,08 \cdot 10^{-6}$ (10-15 jr) $9,4 \cdot 10^{-6}$ (15-21 jr) $8,8 \cdot 10^{-6}$ (21-31 jr)	omgerekend cfr Cornelis en Touchant (2014a)
Achtergrond aardappel	mg/kg vg	0	
Achtergrond wortelgewassen	mg/kg vg	0	
Achtergrond bolgroenten (ui, ...)	mg/kg vg	0	
Achtergrond vruchtgroenten	mg/kg vg	0	
Achtergrond kool	mg/kg vg	0	
Achtergrond bladgroenten	mg/kg vg	0	
Achtergrond peulvruchten	mg/kg vg	0	
Achtergrond rundsvlees	mg/kg vg	0	
Achtergrond orgaanvlees	mg/kg vg	0	
Achtergrond melk	mg/kg vg	0	
Achtergrond boter	mg/kg vg	0	
Achtergrond eieren	mg/kg vg	0	
Achtergrond buitenlucht	mg/m ³	0	
Achtergrond binnenlucht	mg/m ³	0	
Achtergrond drinkwater	mg/m ³	0	

BCF uit rapport 2005 (mg/kg ds per mg/kg ds)

wortel	25	Lespes (2003)
	1,1	Brandsch (2001)
	f(Kow)	
stengel	12	Lespes (2003)
	1,1	Brandsch (2001)
	f(Kow)	

BCF omgezet naar mg/kg ds per mg/m³ voor invoer in S-Risk

wortel	14,9	Lespes (2003)
	0,66	Brandsch (2001)
	f(Kow)	
stengel	7,14	Lespes (2003)
	0,66	Brandsch (2001)
	f(Kow)	

Literatuurgegevens uit rapport 2005: Tributyltinchlorostannane

Parameter	unit	value	reference
chemical formula	C ₁₂ H ₂₇ ClSn		Syracuse
name	TRIBUTYLCHLOROSTANNANE		HSDB Chemfinder

Parameter	unit	value	reference
		Chlorotributyltin; Chlorotri-n-butylstannane; tributylchlorostannane; Tributyltin chloride; Tri-n-butylchlorotin; Tri-n-butyltin chloride;	
IUPAC name		tributylchlorostannane	
CAS number		1461-22-9	HSDB
molecular weight	g/mol	325.49 325.4883	Syracuse Chemfinder
solubility	mg/l	Insoluble in cold water but hydrolyzes in hot water (20 °C) 17 (20°C) 5-17	HSDB(9) Syracuse(16) Hoch(2001)
vapour pressure	Pa	1.733 (25°C) 1.236 (25°C)	HSDB Syracuse(27)
Henry's coefficient	Pa m ³ /mol	7721 (25 °C)	Syracuse(28)
K _{ow}	g/g	10 ⁴ .76 3.11 3.19 3.2-4.1	HSDB(8) Fent(1996)
K _{oc}	(-) dm ³ /kg	(geometrisch gem.)	
K _D	(-) dm ³ /kg		
diffusion coefficient air	m ² /h		
diffusion coefficient water	m ² /h		

BIJLAGE B – S-RISK STOFFENFICHE MET GEACTUALISEERDE GEGEVENS

Parameter	Eenheid	Waarde	Bron
CAS nr.		1461-22-9	
Type		organisch	
Dissociërend			
Molmassa	g/mol	325,59 (TBTCI) 290,03 (TBT)	
Oplosbaarheid	mg TBT/l	17 (20 °C)	Blunden et al. (1984)
Dampdruk	Pa	0,26 / 30 (20 °C)	ECHA databank / Epiwin berekend
Henry-coëfficiënt	Pa m ³ /mol	500 / 4,4 (20 °C)	berekend uit oplosbaarheid en dampdruk
log Kow	g/g	4,25	berekend (vermeld in van Herwijnen (2012)), Kow = 17782
log Koc	dm ³ /kg	4,4	geometrisch gemiddelde van beschikbare waarden (zie bijlage C), Koc = 25118 dm ³ /kg
log Koa	g/g	-	
BCF	(ds)	1,1	zelfde waarde als 2005
BCF (2 % OM)	m ³ /kg ds	0,32	zie tekst in rapport
BCF (1 % OM)	m ³ /kg ds	0,16	zie tekst in rapport
Dpe	m ² /d	5.10 ⁻⁷	
Dpvc	m ² /d	-	
Diffusiecoëfficiënt lucht (Da)	m ² /d	-	
Diffusiecoëfficiënt water (Dw)	m ² /d	-	
Kp	[cm/h]	-	
FA	-	1	
ABS dermaal bodem/stof	-	0,1	
BTF rundsvlees	d/kg	-	
BTF schapenvlees	d/kg	-	
BTF lever	d/kg	-	
BTF nier	d/kg	-	
BTF melk	d/kg	-	
BTF bodem – ei	d/kg	0,89	Cornelis en Touchant (2014b)
BTF voeder - ei	d/kg	0,89	Cornelis en Touchant (2014c)
Carcinogeniteit		geen indeling	
Systemische effecten drempel			
TDI oraal	mg/kg.d	8.10 ⁻⁵	EFSA (2004)/3
TCL inhalatoir	mg/m ³	2,9.10 ⁻⁴	(omgerekend uit orale TDI)
TDI dermaal	mg/kg.d	8.10 ⁻⁵	gelijk aan orale waarde
uitmiddeling		kind/volwassene apart	
Limiet in lucht	mg/m ³	2,9.10 ⁻⁴	omgerekend uit orale TDI
Limiet in drinkwater	mg/m ³	2,4.10 ⁻¹	10 % TDI
Gewasnorm	mg/kg vg	0,01	
Vleesnorm			
Rundsvlees	mg/kg vg	0,01	EU - MRL
Schapenvlees	mg/kg vg	0,01	EU - MRL
Lever	mg/kg vg	0,01	EU - MRL
Nier	mg/kg vg	0,01	EU - MRL

Parameter	Eenheid	Waarde	Bron
Melk	mg/kg vg	0,01	EU - MRL
Boter	mg/kg vg	0,01	EU - MRL
Ei	mg/kg vg	0,01	EU - MRL
Achtergrond voeding	mg/kg dag	1,12.10 ⁻⁶ (1 - < 3 jaar) 1,11.10 ⁻⁶ (3 - < 10 jaar) 0,65.10 ⁻⁶ (10 - < 21 jaar) 0,99.10 ⁻⁶ (21 jaar en ouder)	berekeningen op basis van FAVV-data en Verhaegen et al. (2012)
Achtergrond aardappel	mg/kg vg	0	
Achtergrond wortelgewassen	mg/kg vg	0	
Achtergrond bolgroenten (ui, ...)	mg/kg vg	0	
Achtergrond vruchtgroenten	mg/kg vg	0	
Achtergrond kool	mg/kg vg	0	
Achtergrond bladgroenten	mg/kg vg	0	
Achtergrond peulvruchten	mg/kg vg	0	
Achtergrond rundsvlees	mg/kg vg	0	
Achtergrond orgaanvlees	mg/kg vg	0	
Achtergrond melk	mg/kg vg	0	
Achtergrond boter	mg/kg vg	0	
Achtergrond eieren	mg/kg vg	0	
Achtergrond buitenlucht	mg/m ³	0	
Achtergrond binnenlucht	mg/m ³	0	
Achtergrond drinkwater	mg/m ³	0	

BIJLAGE C – KOC-WAARDEN UIT DE LITERATUUR ZOALS OPGELIJST IN VAN HERWIJNEN (2012) EN AANVULLENDE GEGEVENS

Log K _{oc}	species	brief summary	Ri *	ref
Aanvullende gegevens				
4.4	TBTCl	<i>determined on marine coastal sediment and freshwater sediment using 'standard barch equilibration method in 50 ml Teflon tubes' using seawater TBT solutions. Sorption isotherms were linear. Equilibrium time 120 h (suitable to reach equilibrium). OC was 0.73 % in coastal marine and 1.02 % in freshwater sediment. Measurements at salinity of 35 and 5 psu, pH of 3.56, 6.25 and 8.00. Separate results of K_d and K_{oc} in main report, GM of 6 Koc values calculated</i>		Xao et al. (2011)
4.2	TBTCl	Determined on sediment from potentially polluted area according to ASTM method. K _d determined from intercept of the adsorption isotherm based on the Freundlich equation. Standard Freundlich parameters (K _f and 1/n) not reported. Equilibrium time 12 h. Equilibrium time shown to be suitable with initial test. Log K _d 3.3; %oc = 12.1 (<u>solid-liquid ratio 1:100</u>).	2	Bangedphol et al. (2009)
4.1	TBTCl	Determined on sediment from potentially polluted area according to ASTM method. K _d determined from intercept of the adsorption isotherm based on the Freundlich equation. Standard Freundlich parameters (K _f and 1/n) not reported. Equilibrium time 12 h. Equilibrium time shown to be suitable with initial test. Log K _d 3.2; %oc = 12.1 (<u>solid: liquid ratio 1:50</u>).	2	Bangedphol et al. (2009)
2.1	TBT?	Sediment partitioning on natural pristine sediment. Spiked to 10 mg TBT/kg and stored in filled jars for time periods ranging 1 – 84 days. Pore-water in sediment removed by shaking 10 g sediment with 20 ml art. seawater and centrifugation, %oc: 0.2; log K _d (mean of all contact times) = -0.65.		Burton et al. (2006)
3.9	TBT?	Sediment partitioning on natural pristine sediment. Spiked to 10 mg TBT/kg and stored in filled jars for time periods ranging 1 – 84 days. Pore-water in sediment removed by shaking 10 g sediment with 20 ml art. seawater and centrifugation, %oc: 2.6; slight trend of increasing sorption with increasing contact time; log K _d (mean of all contact times) = 2.3.		Burton et al. (2006)
3.4	TBT?	Sediment desorption on natural pristine sediment. Spiked to 10 mg TBT/kg and stored in filled jars for 1 and 84 days. Desorption in 5 consecutive steps. Each step shaking 10 g with 40 ml art. seawater and centrifugation, %oc: 0.2; log K _d (mean of d ₁ and d ₈₄ , 2 values) = 0.67.		Burton et al. (2006)
4.6	TBT?	Sediment desorption on natural pristine sediment. Spiked to 10 mg TBT/kg and stored in filled jars for 1 and 84 days. Desorption in 5 consecutive steps. Each step shaking 10 g with 40 ml art. seawater and centrifugation, %oc: 2.6; log K _d (mean of d ₁ and d ₈₄ , 4 values) = 3.0.		Burton et al. (2006)
4.9	TBT?	Sediment desorption on natural pristine sediment. Spiked to 10 mg TBT/kg and stored in filled jars for 1 and 84 days. Desorption in 5 consecutive steps. Each step shaking 10 g with 40 ml art. seawater and centrifugation, %oc: 4.8; log K _d (mean of d ₁ and d ₈₄ , 4 values) = 3.6.		Burton et al. (2006)
4.1	TBT?	Sediment partitioning on natural pristine sediment. Spiked to 10 mg TBT/kg and stored in filled jars for time periods ranging 1 – 84 days. Pore-water in sediment removed by shaking 10 g sediment with 20		Burton et al. (2006)

		ml art. seawater and centrifugation, %oc: 4.8; increasing sorption with increasing contact time; log K _d (mean of all contact times) = 2.8.		
4.5	TBTCl	Determined on natural pristine sediment with varying salinity (5 and 30‰) and pH (4, 6 and 8) of the water; the reported values are the geometric mean for six scenarios; sediment:water ratio = 1:10; equilibrium time 24 h at 20°C; %oc: 4.8; analysis of water only; log K _d = 3.2.	2	Burton et al. (2004)
waarden uit van Herwijnen (2012)				
4.6	TBTCl	Determined on sediment from potentially polluted area according to ASTM method. K _d determined from intercept of the adsorption isotherm based on the Freundlich equation. Standard Freundlich parameters (K _f and 1/n) not reported. Equilibrium time 12 h. Equilibrium time shown to be suitable with initial test. Log K _d 3.63; %oc = 12.1.	2	Bangkedphol et al. (2009)
4.2	TBTCl	Determined on sediment from potentially polluted area according to ASTM method. K _d determined from intercept of the adsorption isotherm based on the Freundlich equation. Standard Freundlich parameters (K _f and 1/n) not reported. Equilibrium time 12 h. Equilibrium time shown to be suitable with initial test. Log K _d 3.48; %oc = 17.42.	2	Bangkedphol et al. (2009)
5.5	?	Determined from desorption from a natively contaminated marine sediment using a sediment:water ratio of 1:18 (based on wet weight sediment) and an equilibrium time of 42 days + 1 day for settling before analysis; pH 7.7; analysis in water and sediment. Log K _d = 4.07 %oc = 3.7.	2	Brändli et al. (2009)
5.1	?	Determined on marine sediment using a sediment:water ratio of 1:25 and an equilibrium time of 42 days + 1 day for settling before analysis; pH 7.7 analysis in water and sediment. Log K _d = 3.35; %oc = 1.98.	2	Brändli et al. (2009)
4.5	TBTCl	Determined on natural pristine sediment with varying salinity (5 and 30‰) and pH (4, 6 and 8) of the water; the reported values are the geometric mean for six scenarios; sediment:water ratio = 1:10; equilibrium time 24 h at 20°C; %oc: 4.8; analysis of water only; considered unreliable because of high fraction sorbed in most cases and lack of analysis in sediment; log K _d = 3.19.	3	Brändli et al. (2009)
4.1	TBTCl	Determined on natural pristine sediment with varying salinity (5 and 30‰) and pH (4, 6 and 8) of the water; the reported values are the geometric mean for six scenarios; sediment:water ratio = 1:10; equilibrium time 24 h at 20°C; %oc: 2.6; analysis of water only; log K _d = 2.48.	2	Burton et al. (2004)
3.8	TBTCl	Determined on natural pristine sediment with varying salinity (5 and 30‰) and pH (4, 6 and 8) of the water; the reported values are the geometric mean for six scenarios; sediment:water ratio = 1:10; equilibrium time 24 h at 20°C; %oc: 0.2; analysis of water only; log K _d = 1.09.	2	Burton et al. (2004)
3.2	TBTCl	Determined on natural pristine sediment with varying salinity (5 and 30‰) and pH (4, 6 and 8) of the water; the reported values are the geometric mean for six scenarios; sediment:water ratio = 1:10; equilibrium time 24 h at 20°C; %oc: 2.2; analysis of water only; log K _d = 1.56.	2	Burton et al. (2004)
4.7	TBTCl	Geometric mean of K _{oc} based on desorption for six treated contaminated sediments obtained using a sediment:water ratio of 1:2 and an equilibrium time of 6 h; analysis in water only; pH unknown. Considered unreliable because of the short equilibrium time and lack of analysis in sediment	3	Cornelis et al. (2005)
4.7	TBTCl	Value based on K _f for Freundlich sorption on marine sediment; sediment:water ratio of 1:50; equilibrium	2	Dai et al. (2002)

Bijlage C – Koc-waarden uit de literatuur zoals opgelijst in van Herwijnen (2012) en aanvullende gegevens

		time of 24 h; pH 7.57; analysis in water and sediment; %oc = 1.23; log K _f = 2.76 and 1/n = 0.90.		
4.9	TBTCl	Value based on K _f for Freundlich sorption on marine sediment; geometric mean for two different water phases tested (salinity/pH: 22.6‰/7.24 and 30.8‰/7.57); sediment:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis in water and sediment; %oc = 2.54; log K _f = 3.29 and 1/n = 0.92 for both tests.	2	Dai et al. (2002)
5.0	TBTCl	Value based on K _f for Freundlich sorption on marine sediment; geometric mean for two different water phases tested (salinity/pH: 3.0‰/6.58 and 30.8‰/7.57); sediment:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis in water and sediment; %oc = 2.62; log K _f = 3.37 and 1/n = 0.90 for both tests.	2	Dai et al. (2002)
5.0	TBTCl	Experiment performed with sediment and artificial seawater with salinity of 32‰ and pH 8; sediment:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis in water only; fraction sorbed 60%. %oc = 0.06; log K _d = 1.80. The fraction of OC in the soil is considered too low to determine a reliable K _{oc} .	3	Hoch et al. (2003)
4.3	TBTCl	Experiment performed with sediment and artificial seawater with salinity of 32‰ and pH 8; sediment:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis in water only; fraction sorbed 36%. %oc = 0.16; log K _d = 1.46.	2	Hoch et al. (2003)
5.0	TBTCl	Experiment performed with sediment and artificial seawater with salinity of 32‰ and pH 8; sediment:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis in water only; fraction sorbed 59%. %oc = 0.06; log K _d = 1.77. The fraction of OC in the soil is considered too low to determine a reliable K _{oc} .	3	Hoch et al. (2003)
4.4	TBTCl	Experiment performed with sediment and artificial seawater with salinity of 32‰ and pH 8; sediment:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis in water only fraction sorbed 63%. %oc = 0.25; log K _d = 1.85.	2	Hoch et al. (2003)
4.5	?	Experiment performed with soil with pH 4.7; soil:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis of water only; fraction sorbed 99.6%. %oc = 44.3; log K _d = 4.18. Considered unreliable because fraction sorbed very high while no analysis of solid phase	3	Huang and Matzner (2004)
4.3	?	Experiment performed with soil with pH 3.7; soil:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis of water only; fraction sorbed 99.1%. %oc = 31.4; log K _d = 3.75. Considered unreliable because fraction sorbed very high while no analysis of solid phase	3	Huang and Matzner (2004)
4.4	?	Experiment performed with soil with pH 3.9; soil:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis of water only; fraction sorbed 96.5%. %oc = 4.82; log K _d = 3.12. Considered unreliable because fraction sorbed very high while no analysis of solid phase	3	Huang and Matzner (2004)
3.1	?	Experiment performed with soil with pH 5.50; soil:water ratio of 1:50; equilibrium time of 24 h; analysis of water only; fraction sorbed 37.2%. %oc = 1.55; log K _d = 1.33.	2	Huang and Matzner (2004)
4.2	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500; equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log K _d = 4.09; OC = 6.9%; K _{oc} recalculated from K _d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.0	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500; equilibrium time 24 h;	2	Langston and Pope (1995)

		analysis in both water and sediment; log $K_d = 3.42$; OC = 4.0%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC		
4.1	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 3.92$; OC = 6.2%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.4	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 2.39$; OC = 0.8%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
5.0	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 3.91$; OC = 2.2%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.6	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 3.92$; OC = 3.5%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.6	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 4.22$; OC = 4.7%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.5	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 4.25$; OC = 5.8%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.5	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 4.23$; OC = 5.5%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.5	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 4.07$; OC = 4.6%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
5.0	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 4.03$; OC = 2.6%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.2	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 3.95$; OC = 5.9%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.9	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 3.71$; OC = 2.0%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.7	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 4.39$; OC = 5.2%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.6	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT; sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 4.23$; OC = 5.2%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC	2	Langston and Pope (1995)
4.7	TBTCl	Experiment performed with marine sediment, natural filtered seawater and 14C labelled TBT;	2	Langston and Pope (1995)

Bijlage C – Koc-waarden uit de literatuur zoals opgelijst in van Herwijnen (2012) en aanvullende gegevens

		sediment:water ratio 1:500;equilibrium time 24 h; analysis in both water and sediment; log $K_d = 4.30$; OC = 4.8%; K_{oc} recalculated from K_d and fraction OC		
3.2	TBTCl	Experiment performed with sediment and artificial seawater with salinity of 15‰ and pH 8.0; sediment:water ratio of 1:45; equilibrium time of 18-24 h; analysis in water only. %oc = 0.84; log $K_f = 1.07$ and $1/n = 0.359$; study considered unreliable because of low $1/n$.	2	Sun et al. (1996)
5.3	TBTCl	Experiment performed with sediment and artificial seawater; sediment:water ratio 1:33 and 1:333; equilibrium time of 24 h; analysis in water only. %oc = 4.2; log $K_d = 3.91$.	2	Unger et al. (1987)
4.7	TBTCl	Experiment performed with sediment and artificial seawater; sediment:water ratio 1:33 and 1:333; equilibrium time of 24 h; analysis in water only. %oc = 2.9; log $K_d = 3.11$.	3	Unger et al. (1987)
5.3	TBTCl	Experiment performed with sediment and artificial seawater; sediment:water ratio 1:33 and 1:333; equilibrium time of 24 h; analysis in water only. %oc = 0.34; log $K_d = 2.78$.	3	Unger et al. (1987)
4.1	TBTCl	Experiment performed with sediment and artificial seawater; sediment:water ratio 1:33 and 1:333; equilibrium time of 24 h; analysis in water only. %oc = 0.90; log $K_d = 2.04$.	2	Unger et al. (1987)

*: Ri: reliability index gebruikt door van Herwijnen, gebaseerd op Klimisch criteria: RI =1: betrouwbaar zonder beperkingen; RI = 2: betrouwbaar met beperkingen; RI = 3: niet betrouwbaar; bij de studies of datapunten, die we aanvullend opgenomen hebben, is geen reliability index bepaald waardoor de cel blanco is

BIJLAGE D: AFLEIDEN VAN DE MPC EN SRC VOOR DOORVERGIFTIGING VOOR TBT

Doorvergiftiging wordt voor het afleiden van de Nederlandse MRL in rekening gebracht omdat de beschikbare BCF voor TBT hoger zijn 100 l/kg.

De procedure voor het afleiden van de $MPC_{\text{bodem, doorv}}$ en $SRC_{\text{bodem, doorv}}$ wordt in detail besproken in van Vlaardingen en Verbruggen (2007) en omvat samengevat volgende stappen:

- Bepalen van een MPC_{oraal} (maximale inname via voeding) voor vogels en/of zoogdieren uit alle beschikbare $NOEC_{\text{ingestie}}$ en eventuele toepassing van veiligheidsfactoren;
- Berekenen van de $MPC_{\text{bodem, doorv}}$ op basis van de MPC_{oraal} , de beschikbare BCF voor bodemorganismen en BMF_1 (biomagnificatiefactor; default waarde gebaseerd op BCF-waarde; details in van Vlaardingen en Verbruggen, 2007):

$$MPC_{\text{bodem, doorv}} = MPC_{\text{oraal}} / BCF \cdot BMF_1 \quad (1)$$

Toegepast op TBT krijgen we volgende afleiding:

De MPC_{oraal} van 0,004 mg/kg_{voeding} wordt bepaald op basis de laagste NOAEL van < 0,45 µg/kg bw voor muizen en toepassing van veiligheidsfactoren (details van Herwijnen, 2012). Omdat geen BCF voor regenwormen beschikbaar is wordt een BCF voor vissen als beste benadering toegepast. Omdat geen experimentele data voor doorvergiftiging in bodem beschikbaar zijn, wordt de generieke formule (1) wanneer corresponderende data beschikbaar zijn, als volgt aangepast met conversiefactoren:

$$MPC_{\text{sp,soil,TGD}} = \frac{MPC_{\text{oral,min}} \times (1 + F_{\text{gut}} \times CONV_{\text{soil}})}{BCF_{\text{earthworm}} \times \frac{RHO_{\text{soil}}}{K_{\text{soil-water}} \times CONV_{\text{soil}} \times 1000} + F_{\text{gut}}}$$

$$CONV_{\text{soil}} = \frac{RHO_{\text{soil}}}{F_{\text{solid,soil}} \times RHO_{\text{solid}}}$$

$MPC_{\text{sp,soil,TGD}}$	Maximum Permissible Concentration voor bodemorganismen volgens de TGD
$MPC_{\text{oral,min}}$	
F_{gut}	fractie darm in de worm
$BCF_{\text{earthworm}}$	regenworm bioconcentratiefactor
$K_{\text{soil-water}}$	verdelingscoëfficiënt bodem-water
RHO_{soil}	bulkdichtheid van de natte bodem
$F_{\text{solid,soil}}$	fractie vaste deeltjes in de bodem
RHO_{solid}	dichtheid van de vaste deeltjes
$CONV_{\text{soil}}$	conversiefactor van natte naar droge bodem

Op deze wijze wordt door toepassing van een log K_{oc} waarde van 4,5 en een conservatieve BCF-waarde voor vissen van 6000 l/kg een $MPC_{\text{bodem, doorv}}$ bepaald van 1,4 ng/kg ds. Omdat er gebruik wordt gemaakt van een conservatieve BCF-waarde beschouwen van Herwijnen (2012) deze MPC als een *worst case* MPC. Ze stellen een meer realistische benadering voor door gebruik te maken van de BCF voor TPT waarvan men weet dat het een hoger bioaccumulatiepotentieel heeft dan TBT. Met een BCF_{vis} van 3500 l/kg voor TPT wordt een $MPC_{\text{bodem, doorv}}$ bepaald van 2,3 ng/kg ds voor een Nederlandse standaardbodem. Deze laatste waarde wordt weerhouden.

Op een gelijkaardige manier wordt ook de $SRC_{\text{bodem, doorv}}$ bepaald:

De $SRC_{\text{oraal}} = 0,09$ mg/kg_{voeding} wordt bepaald op basis van het geometrisch gemiddelde van experimentele LOAEL/NOAEL-waarden voor ratten, muizen en vogels. Op basis van een BCF van

6000l/kg voor TBT wordt een $SRC_{\text{bodem, doorv}}$ berekend van $31 \mu\text{g}/\text{kg ds}$. Opnieuw wordt deze waarde als *worst case* beschouwd, en wanneer men naar analogie van de afleiding voor de MPC gebruik maakt van de BCF van 3500 l/kg voor TBT komt men een $SRC_{\text{bodem, doorv}} = 52 \mu\text{g}/\text{kg ds}$ voor een Nederlandse standaardbodem.