



Tributyltin: een probleem in de peiling

KARIN DE BEER, RIJKSINSTITUUT VOOR INTEGRAAL ZOETWATERBEHEER EN
AFVALWATERBEHANDELING
OTTO SWERTZ, RIJKSINSTITUUT VOOR KUST EN ZEE

Tributyltin (TBT) wordt gebruikt in anti-foulings, verf waarmee voorkomen wordt dat algen en schelpen zich hechten op een oppervlak (bijvoorbeeld scheepsromp). De gehalten TBT in het oppervlaktewater in Nederland vormen een probleem. Tributyltin wordt gemeten in het zwevende stof op tien locaties in de rijkswateren. Op alle locaties overschrijdt het gemeten gehalte tributyltin het in de vierde Nota waterhuishouding vastgestelde maximaal toelaatbaar risico (MTR). In de Westerschelde is het probleem het grootst; hier wordt het MTR met bijna een factor 250 overschreden. In de Rijn bij Lobith is de overschrijding het geringst, maar ook ligt de concentratie nog op het vijfvoudige van het MTR.

Deze gehalten kunnen aanzienlijke problemen veroorzaken in het ecosysteem. Eén en ander geeft aanleiding om de resultaten van de monitoring van tributyltin eens nader te bekijken. De huidige monitoring in de zoute wateren geeft een goed ruimtelijk beeld, maar er zijn nog onvoldoende metingen om een uitspraak te doen over de trendmatige ontwikkelingen. In de zoete wateren is een goede basis gelegd voor het volgen van de gehalten in de tijd, maar met de huidige monitoring is nog onvoldoende inzicht in de ruimtelijke spreiding van de gehalten.

Effecten in het milieu

Al sinds het eind van de zeventiger jaren is er aandacht voor de milieuhygiënische gevolgen van het gebruik van tributyltin. Mislukkingen van de oesterteelt aan de Franse Atlantische kust (misvormingen en achterblijvende groei) werden toegeschreven aan de verontreiniging van het water met tributyltin. Enkele jaren later bleek dat tributyltin niet alleen bij oesters schade veroorzaakt, maar ook bij andere zeeorganismen, die een belangrijke rol in het voedselweb van mariene systemen spelen. Vrouwelijke purperslakken, andere slakachtigen en wulken in de zuidelijke bocht van de Noordzee en langs de Nederlandse kust, vertonen verschijnselen die door TBT worden geïnduceerd. In Nederland bedreigt het gebruik van TBT-verbindingen in aangroeiwerende verven de gezondheid van purperslakken in het Grevelingenmeer en de

Oosterschelde. In de zwaarst belaste populaties bleken bijna alle vrouwelijke purperslakken steriel te zijn. Deze populaties worden met uitsterven bedreigd. In zout water komen organismen voor die reeds vanaf zeer lage gehalten gevoelig zijn voor TBT. Voor zoogdieren is tributyltin minder toxisch dan voor aquatische organismen zoals zeeslakken (zie kader).

Aangroeiwerende verven

Verreweg de grootste bron van de emissie van tributyltin naar het Nederlandse oppervlaktewater wordt gevormd door het gebruik van deze stof als anti-fouling in de scheepvaart. Tributyltinverbindingen worden al sinds het einde van de jaren zestig gebruikt in anti-foulings waarmee scheepsrompen worden behandeld ter voorkoming van het aangroeien van micro-organismen, planten of dieren. Het overige gebruik van TBT is zeer beperkt in verhouding tot het gebruik in de scheepvaart. De emissies door deze andere toepassingen vormen dan ook maar een zeer beperkt aandeel van de totale emissies. Emissies van TBT naar het oppervlaktewater vinden plaats via verschillende routes. De belangrijkste emissieroute is de uitloging van TBT tijdens het varen en ankeren van schepen (conventionele verf) of het afslijten van de verflaag (zelfslijpende coatings). Afhankelijk van de vaarsnelheid, het type verf, de zuurgraad en het zoutgehalte van het water zal TBT sneller of langzamer uit de verf spoelen.

toen ook emissie optreden tijdens dokactiviteiten, bijvoorbeeld door verwaaiing en afspoeling van de verf tijdens het aanbrengen van een nieuwe laag en bij het schoonmaken van het dok na de behandeling. Ook bij de productie van TBT houdende verven zal emissie naar het oppervlaktewater optreden, zoals bij het schoonmaken van apparatuur, lekkages en calamiteiten. Deze emissies zijn gering in verhouding tot de overige emissiebronnen.

De Noordzee wordt daarnaast ook belast met TBT door stort van met TBT verontreinigde baggerspecie (bijvoorbeeld uit havens). In het baggerspeciebeleid is momenteel geen norm voor TBT opgenomen. Er zijn te veel onzekerheden om een betrouwbare schatting te kunnen maken van de hoeveelheden TBT die via de verschillende routes in de Noordzee terecht komen.

Milieuchemisch gedrag

Tributyltin zal, opgelost in water, stapsgewijs omgezet worden in dibutyltin, monobutyltin en uiteindelijk in het anorganisch tin. De snelheid van deze omzetting is afhankelijk van onder andere de hoeveelheid zonlicht en de temperatuur van het water. In water is de afbraaksnelheid relatief hoog. Tributyltin is echter slecht tot matig oplosbaar in water en zal dan ook sterk sorberen aan zwevende sedimentdeeltjes en algen. Door deze sorptie neemt de afbraaksnelheid van tributyltin sterk af. Tributylverbindingen kunnen daarom nog tientallen jaren in watersystemen aanwezig blijven. Nalevering vanuit het sediment zal jaren na het staken van het gebruik van TBT een belangrijke bron blijven.

Beleid

De milieu-effecten van TBT hebben ertoe geleid dat de stof in veel Europese landen verboden is voor schepen kleiner dan 25 meter, waarmee de recreatievaart TBT-vrij zou zijn. Vanaf 1990 is door de EU een richtlijn uitgevaardigd betreffende het op de markt brengen en gebruik van (onder andere) TBT. In Nederland is vanaf 1991 TBT verboden op schepen kleiner dan 25 meter. Wat betreft het gebruik in scheepswerven zijn in 1987 en 1988 door de Oslo en Parijs Commissies (OSPAR) aanbevelingen gedaan over het gebruik van TBT en over maatregelen om organotinresten uit scheepswerven te verminderen. Vanaf omstreeks 1993 zijn in deze lijn maatregelen in Wvo-kader gerealiseerd. Emissie bij werven is vergunningplichtig geworden en de sector is gesaneerd waarbij een zuiveringstap bij de lozingspunten van werven is ingebouwd.

De grote scheepvaart, een grootverbruiker in vergelijking met de recreatievaart, wordt als belangrijkste oorzaak voor hoge TBT-concentraties gezien. Dit was reden voor de Internationale Maritieme Organisatie (IMO)

in 1998 tot het voornemen het gebruik van butyltinverbindingen op alle schepen te verbieden. Overeengekomen werd om een instrument te ontwikkelen dat voorziet in een wereldwijd verbod op de toepassing van organotinverbindingen vanaf 2003 en een volledig verbod op de aanwezigheid op schepen vanaf 2008. In 2000 is begonnen aan de uitwerking van een verdrag, dat ook een paragraaf over vervangende methoden zal bevatten.

Vooruitlopend op dit verdrag heeft de Nederlandse overheid vorig jaar in overleg met de kustvisserijsector en de verfindustrie een convenant gesloten dat het gebruik van organotinverbindingen en aangroeiwerende verf verbiedt. Er zijn afspraken over alternatieven opgenomen in het convenant (verf gebaseerd op koper).

In Nederland en binnen OSPAR-verband is wat beleid betreft besloten de IMO-maatregelen te volgen. Ook in de vierde Nota waterhuishouding wordt TBT genoemd. Voor de kustwateren en drukke vaartroutes vormen de emissies van tributyltinverbindingen in anti-foulingverven een probleem. Met het voorgestelde beleid wordt ernaar gestreefd in de planperiode de minimumkwaliteit (MTR) te realiseren. Als speerpunten van de aanpak van diffuse bronnen tot 2000 zijn milieu-vriendelijke scheepsverven in het actieprogramma genoemd.

Monitoring in de Nederlandse rijkswateren

Om inzicht te krijgen in de ernst van de TBT-verontreiniging in de Nederlandse rijkswateren, en om de ontwikkelingen van de verontreinigingen in de tijd te volgen is TBT opgenomen in verschillende monitoringprogramma's. Sinds 1996 wordt door het RIZA tributyltin 13 maal per jaar gemeten in het zwevende stof van de Rijnlocaties Lobith en Maassluis. Deze metingen zijn de invulling van afspraken binnen de Internationale Rijn Commissie over de monitoring van tributyltin. Aanleiding voor de afspraken zijn de nega-

tieve milieueffecten van TBT alsmede het grote gebruiksvolume.

Door het RIKZ is TBT sinds 1998 opgenomen in het monitoringprogramma. Er wordt gemeten in het zwevende stof op acht locaties van de zoute rijkswateren. De meetfrequentie is vier maal per jaar met als doel trends op de korte termijn te detecteren. Daarnaast wordt TBT door het RIKZ ook gemeten in het oppervlaktewater van jachthavens en in sediment van een aantal locaties in de zoute wateren.

Resultaten

Voor toetsing van de monitoringresultaten aan de in de vierde Nota waterhuishouding opgenomen MTR's worden de gemeten gehalten eerst omgerekend naar standaard sediment. In tabel 3 worden de resultaten van de toetsing aan het MTR uit de vierde Nota waterhuishouding weergegeven. In de laatste kolom is het overschrijdingsquotiënt weergegeven. Dit getal geeft aan met welke factor het MTR wordt overschreden. De streefwaarde voor TBT, de in de vierde Nota waterhuishouding opgenomen norm voor de lange termijn, ligt voor zoet water op 0,02 µg TBT/kg droge stof en voor zout water op 0,007 µg TBT/kg droge stof.

Afbeelding 2 geeft een ruimtelijk beeld van de gehalten van TBT in het zwevende stof van de rijkswateren. Uit deze afbeelding blijkt dat de gehalten het hoogst zijn in de wateren met een intensieve zeescheepvaart (Nieuwe Waterweg en Westerschelde). Hoe verder van deze locaties af, hoe lager de gehalten TBT.

In de Rijn en de Nieuwe Waterweg is ongeveer maandelijks gemeten over een periode van drie jaar (1996-1998). In de meetwaarden zijn geen uitschieters aanwezig. De gegevens zijn niet-normaal verdeeld, maar relatief gezien zijn meer hoge dan lage concentraties gemeten. Gecontroleerd is of een seizoensfluctuatie bestaat in de meetwaarden. Die is slechts in één geval aangetoond. Van een werkelijke seizoensfluctuatie is dus geen sprake. Zowel in Lobith als Maassluis is geen significante stijgende of dalende trend

Toxische effecten van tributyltin

Het algemeen toxisch werkingsmechanisme van TBT berust op remming van het energiemetabolisme. De zeer kenmerkende effecten en verschijnselen die optreden bij tweepeppigen en zeelslakken, zoals schelpverdikking en verstorving van het hormonale systeem (imposen) berusten op specifieke mechanismen. Vissen, grote kroefachtigen en zeezoogdieren zijn minder gevoelig voor TBT dan mollusken, fytoplankton en kleine kroefachtigen. Vooral jonge levensstadia van tweepeppigen zijn zeer gevoelig voor TBT.

Gevonden effecten van TBT op aquatische organismen zijn oog- en huidaandoeningen, effecten op spier-, nier- en zenuwweefsel en effecten op het immuno- en hormonale systeem (vorming van mannelijke geslachtskenmerken bij vrouwtjes). In brak en zoutwater zijn al effecten van TBT waarneembare vanaf gehalten van 1 ng/l TBT.

Effecten op in zoet water voorkomende organismen treden bij deze lage gehalten nog niet op. Bij gehalten van 10-100 ng/l TBT worden wel verschillende toxische effecten op zoetwater organismen waargenomen.

Schatting van de emissies van TBT in Nederland (exclusief de Nederlandse binnenkomende riviervrachten):

productie TBT	0,01 ton (in 1997)
scheepswerven	5 ton (in 1997)
scheepen in havens	9,4 ton (in 1997)
scheepvaart op binnenwateren	0,9 ton (in 1990)
scheepvaart op zee	43,2 ton (in 1990)

Tabel 1: Emissies TBT in Nederland

aantoonbaar (zie afbeelding 3).

Naast TBT wordt in het zwevende stof ook de omzettingen producten dibutyltin (DBT) en monobutyltin (MBT) gemeten. Een hoog aandeel DBT en MBT geeft aan dat op de betreffende locatie is een relatief groot deel van het oorspronkelijke TBT is omgezet. In afbeelding 4 wordt de verhouding tussen TBT, DBT en MBT weergegeven. In Lobith is de verhouding duidelijk afwijkend van de overige locaties. Dit geeft aan dat daar vooral veront-

1991	verbod toepassing op schepen kleiner dan 25 m
rond 1993	vergunning/sanering bij scheepswerven (Wvo)
1999	convenant met kustvisserij
2000?	wereldwijd verbod toepassing op scheepstrompen (IMO)

Tabel 2: Overzicht TBT in het Nederlandse beleid.

reinigingen vanuit het verleden worden teruggevonden, terwijl relatief weinig 'nieuw' TBT aanwezig is. Op de overige locaties is het aandeel TBT steeds het hoogst. Op deze locaties is de aanvoer van TBT groter dan de afbraak van TBT naar DBT en MBT. Dit zijn ook de locaties waar intensieve zeescheepvaart plaats vindt.

Conclusies en aanbevelingen

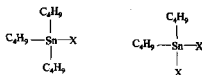
Gezien de hoge gehalten TBT en de hoge toxiciteit is het noodzakelijk om het TBT-probleem goed in kaart te hebben. Monitoring is daarbij van essentieel belang.

De metingen in het zwevende stof op de zoute locatie geven een goed beeld van de ruimtelijke spreiding van TBT in de zoute kustwateren. Het is duidelijk dat het MTR sterk overschreden wordt. Om effecten van genomen, en nog te nemen, maatregelen te volgen is het belangrijk om het verloop van de gehalten in de tijd te volgen. Een van de doelstellingen van het meetprogramma van het RIKZ is dan ook trenddetectie op korte termijn. De huidige meetfrequentie lijkt te laag om op termijn van de planperiode van het beleid (vier jaar) een trend te kunnen vaststellen met voldoende betrouwbaarheid. Aanbevelen wordt dan ook om een hogere meetfrequentie (op een beperkt aantal locaties) voor trenddetectie te overwegen. Aanvullend is het zinvol een aantal locaties te gebruiken voor ruimtelijke survey die eens in de twee tot drie jaar uitgevoerd moet worden om veranderingen in de ruimtelijke spreiding in kaart te brengen.

Maassluis en Lobith zijn in de zoute wateren de enige locaties waar TBT is opgenomen in het meetprogramma van Rijkswaterstaat. Uit de toetsing van de resultaten aan de MTR's uit de vierde Nota waterhuishouding blijkt dat tributyltin zowel in Lobith als in Maassluis niet voldoet aan de normen. Bij Maassluis liggen de gehalten een factor 10 hoger liggen dan bij Lobith. Een goed beeld van de ruimtelijke spreiding van tributyltin in de zoute rijkswateren wordt hiermee echter niet verkregen. Om een ruimtelijk beeld van de concentraties en vrachten TBT te krijgen is een integratiestudie nodig van projectmatige metingen eventueel aangevuld met een landelijke survey. Op basis van deze studie kan besloten worden of de opname van een of meerdere extra locaties in het meetprogramma zinvolle informatie oplevert. Voor het signaleren van mogelijke trends en het evalueren van het beleid is de periode waarin gemeten wordt in de zoute wateren (sinds 1996) nog te kort. Wel biedt de huidige meetfrequentie (13 keer per jaar) een goede uitgangspositie voor het betrouwbaar en krachtig vaststellen van trends. Aanbevelen wordt dan ook om dit meetprogramma voort te zetten. ☛

Afbraak en sorptie

Omzetting van TBT in water vindt zowel plaats onder invloed van zonlicht (fotochemisch) als onder invloed van micro-organismen (microbiologische afbraak). Zowel de microbiologische als de fotochemische afbraak verloopt via een stapsgewijze de-alkylering van het TBT-molekuul (zie afbeelding 1). Ook een andere omzetting van TBT in water, een methylering, is mogelijk. Deze kan echter alleen plaatsvinden onder specifieke omstandigheden (sulfaatrijke sedimenten). In helder water is de fotochemische afbraak het belangrijkste proces; in slibrijk water is microbiologische afbraak belangrijker. De snelheid van de microbiologische afbraak is sterk afhankelijk van de beschikbaarheid van zuurstof. In zuurstofloze sedimenten zal de afbraaksnelheid van TBT laag zijn.



Afb. 1: Structuur van TBT en DBT

De oplosbaarheid van TBT-verbindingen varieert van 1,0 tot 20 mg/l. De oplosbaarheid wordt beïnvloed door de zuurgraad en het zoutgehalte. TBT-verbindingen zijn in zout water slechter oplosbaar dan in zoetwater. De invloed van de temperatuur en de tegengroep (anionen) in het betreffende water lijkt verwaarloosbaar. Vervluchtiging van tributyltinverbindingen speelt nauwelijks een rol van betekenis.

Tributyltinverbindingen komen, vanwege de mogelijkheid anionen uit te wisselen, in natuurlijk water in verschillende specievormen voor. Naast hydrofobe sorptie van het neutrale zout, bijvoorbeeld tributyltinchloride, kan ook kation-uitwisseling met ionen op kleimineralen, waaruit sediment voor een belangrijk deel is opgebouwd, bijdragen aan de hoeveelheid geadsorbeerd TBT. Dit effect is voor MBT en DBT belangrijker dan voor TBT. Voor TBT is de hydrofobe sorptie veel belangrijker dan andere interacties. Tributyltinverbindingen adsorberen in water met een verhoogde saliniteit sterk aan organisch materiaal. De partitioefficient ligt rond de 4,6 (log K_{oc} , l/kg organisch carbon).

Uit laboratoriumexperimenten blijkt dat in een water/sediment-systeem (sediment met tien procent organische stof) slechts 0,01 procent van het TBT opgelost zal zijn in water; de rest van het TBT is dan gesorbeerd. In de praktijk zal de verdeling in dezelfde orde van grootte liggen, mede afhankelijk van de aanwezigheid van zwevende stof.