Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu

Beheerseenheid van het Mathematisch Model Noordzee

I Z W O
Instituut voor Zeewetenschappelijk Onderzoek (vzw)
Institute for Marine Scientific Research
Prinses Elisabethlaan 69
B - 8450 BREDENE BELGIUM
Tel. + 32 - (0) 59 - 32 37 15 Fax. + 32 - (0) 59 - 32 06 96

ORGANOTINVERBINDINGEN

IN

BELGIE

M. DEVOLDER en Ph. D'HONDT

Augustus 1990

R.

I Z W O
Instituut voor Zeewetenschappelijk Onderzoek (vzw)
Institute for Marine Scientific Research
Prinses Elisabethlaan 69
B - 8450 BREDENE BELGIUM
Tel. + 32-(0) 59 - 32 37 15 Fax. + 32-(0) 59 - 32 06 96

A 9162

INHOUDSOPGAVE

1. INLEIDING 4

2. ORGANOTINVERBINDINGEN 7

2.1 Algemeen 7

2.2 Produktie en gebruik op wereldvlak 7

2.3 Gebruik in aangroeiwerende systemen 9

3. INTRODUKTIE VAN ORGANOTINVERBINDINGEN IN HET MILIEU 18

3.1 Algemeen 18

3.2 Introduktie door het gebruik in houtbeschermingsmiddelen 19

3.3 Introduktie door het gebruik in landbouwbestrijdingsmiddelen 19

3.4 Introduktie door het gebruik in aangroeiwerende verven 20

4. VERDELING VAN ORGANOTINVERBINDINGEN IN HET MILIEU 22

4.1 Algemeen 22

4.2 Verdeling van TPT en TBT 22

4.3 Besluit 23

5. TOXICITEIT VAN TRIORGANOTINVERBINDINGEN 24

5.1 Specificiteit van de soorten 24

5.2 Effekten op zoogdieren 25

5.3 Effekten op de mens 26

5.4 Effekten op mariene mikro-organismen 27

5.5 Effekten op grotere mariene organismen 27

5.6 Voorgestelde "acceptable daily intake" (ADI) voor de mens 27

5.7 Biokoncentratiepotentiaal 28

6. TRANSFORMATIES VAN TIN EN ORGANOTINVERBINDINGEN IN HET MILIEU 30

6.1 Anorganisch tin 30

6.2 Organotinverbindingen 31

7. ALTERNATIEVEN 36

7.1 Aangroeiwerende verven in gebruik 36

7.2 Land- en tuinbouw 41

7.3 Houtverduurzaming 41

7.4 Stabilisatoren in PVC 42

8. OVERZICHT VAN HET GEBRUIK VAN ORGANOTIN-VERBINDINGEN IN BELGIE 43

8.1 Organotinverbindingen in aangroeiwerende verven 43

8.2 Organotinverbindingen in land- en tuinbouw 54

9. BESTAANDE NATIONALE EN INTERNATIONALE VOORZIENINGEN VOOR DE VOORKOMING VAN MARIENE VERONTREINIGING DOOR HET GEBRUIK VAN AANGROEIWERENDE VERVEN OP BASIS VAN ORGANOTINVERBINDINGEN 57

10. MOGELIJKE BELEIDSMAATREGELEN BETREFFENDE HET GEBRUIK VAN ORGANOTINVERBINDINGEN 60

11. GERAADPLEEGDE LITERATUUR 63
12. LIJST VAN DE TABELLEN EN TABELLEN 68
13. LIJST VAN DE FIGUREN EN FIGUREN 81
14. LIJST VAN DE BIJLAGEN EN BIJLAGEN 90
15. GEBRUIKTE AFKORTINGEN 101

SAMENVATTING 103

1. INLEIDING

Het toenemend gebruik van organotinverbindingen op wereldvlak, vooral het gebruik van tributyltin (TBT) in aangroeiwerende verven, samen met de kennis van de toxische eigenschappen ervan, heeft aanleiding gegeven tot een stijgende bezorgdheid over de ekotoxiciteit van deze verbindingen. Dit komt door het leggen van het verband tussen de mislukkingen in de oesterteelt in de Baai van Arcachon (Frankrijk) in 1980 en het gebruik van aangroeiwerende verven op pleziervaartuigen. Uit talrijke onderzoeken blijkt dat bij TBT-koncentraties rond 1 ng/l nadelige toxische effekten kunnen worden waargenomen op sommige mariene organismen. Deze bezorgdheid wordt gereflekteerd in de opname van deze verbindingen op de zwarte lijst van de Overeenkomst van Bonn (3 december 1976) inzake de Bescherming van de Rijn tegen Chemische Verontreiniging en op lijst 1 van de Richtlijn van de Europese Gemeenschap betreffende de verontreiniging veroorzaakt door bepaalde gevaarlijke stoffen die in het akwatische milieu worden geloosd. De organotinverbindingen zijn eveneens opgenomen in Bijlage 1 van het "Protocol for the Protection of the Mediterranean sea against Pollution from Land-Based sources" (UNEP, 1988) en in de "Priority List" van milieuverontreinigers voorbereid onder de "Toxic Substances Control Act" (TOSCA) door het "Environmental Protection Agency" (EPA) van de USA (US EPA, 1982).

Tijdens de 9de vergadering (Cardiff, 1987) heeft de Kommissie van Parijs, het uitvoerend orgaan van het gelijknamig Verdrag ter voorkoming van de verontreiniging van de zee vanaf het land, in het kader van de reduktieprogramma's voor grijze lijst stoffen, een PARCOM AANBEVELING (87/1) op het gebruik van TBT-verbindingen aangenomen (zie bijlage 1). Uitgaande van deze aanbeveling kwamen de deelnemende landen overeen om zonder uitstel effektieve stappen te ondernemen die de verontreiniging door TBT-verbindingen moeten uitschakelen.

De voorgestelde mogelijke maatregelen waren :

- restriktie van het gebruik van organotinverbindingen in aangroeiwerende (of antifouling) verven op zeeschepen en onderwaterstrukturen;
- aannemen van een kwaliteitsstandaard voor TBT-verbindingen in kustwateren en mariene wateren.

De PARCOM AANBEVELING 88/1 (zie bijlage 2) gaat uit van de Parcom Aanbeveling 87/1 en van het gegeven dat een totale ban van het gebruik van organotinverbindingen in aangroeiwerende verven voor zeeschepen momenteel niet realistisch blijkt.

De Verdragsluitende Partijen komen overeen om :

- procedures en technieken op punt te stellen met betrekking tot de reduktie van de hoeveelheid organotinverbindingen die in het akwatische milieu terechtkomen ten gevolge van 'docking activities' (bv. zandstralen van de schepen);
- de toepassing van deze procedures en technieken te stimuleren;
- in 1990 aan de Parijse Kommissie de getroffen maatregelen mee te delen met betrekking tot deze aanbeveling.

Momenteel zijn reeds verschillende maatregelen getroffen in diverse lidstaten van het Verdrag van Parijs (zie hoofdstuk 12).

Tenslotte werd in de loop van 1990 in het kader van de Parijse Kommissie een aanvang genomen met de diskussie over het al of niet opnemen van specifieke biociden - waaronder organotinverbindingen - op de zwarte lijst.

Organotinverbindingen hebben een zeer verscheiden toepassingsgebied. In dit rapport werden enkel het gebruik in aangroeiwerende verven en in landbouwbestrijdingsmiddelen bekeken, omdat uit de literatuur blijkt dat vooral deze toepassingen een nadelige invloed uitoefenen op de kwaliteit van het oppervlaktewater. Tevens werd de aandacht vooral toegespitst op de impakt van deze verbindingen op het mariene milieu.

Het eerste deel van dit rapport is een literatuurstudie die de voornaamste lijnen schetst met betrekking tot het gebruik van TBT-verbindingen in aangroeiwerende verven en van trifenyltin(TPT)verbindingen in de landbouw.

In een tweede deel worden de maatregelen samengebracht die reeds op nationaal en internationaal niveau werden genomen, evenals de mogelijke alternatieven voor het gebruik in aangroeiwerende verven en landbouwbestrijdingsmiddelen.

Daarna wordt in een derde deel de situatie in België nagegaan. Heeft België met dezelfde

problemen te kampen als de andere landen ? Zo ja, welke maatregelen kunnen getroffen worden ? Hoever staan we reeds op dit moment ? Aangezien uit de literatuur blijkt dat vooral afgesloten gebieden waar veel schepen lange tijd stilliggen, bedreigd worden door onaanvaardbare TBT-koncentraties, wordt het gebruik van TBT-bevattende aangroeiwerende verven bij pleziervaartuigen afzonderlijk van de grotere schepen behandeld. Ook het gebruik van aangroeiwerende verven in de marikultuur en de toepassing in koelsystemen in de industrie wordt nagegaan.

Het rapport wordt besloten met mogelijke beleidsmaatregelen en aanbevelingen voor toekomstig onderzoek.

2. ORGANOTINVERBINDINGEN

2.1 ALGEMEEN

Organotinverbindingen behoren tot de klasse der organometaalverbindingen. Deze stoffen hebben alle gemeen dat ze een kovalente binding bezitten tussen één of meer koolstofatomen (C) en vierwaardig tin (Sn). Afhankelijk van het aantal kovalente Sn-C bindingen worden er vier soorten organotinverbindingen onderscheiden, namelijk mono-, di-, tri-en tetra-organotinverbindingen. Zie figuur 1 voor de algemene chemische formules van de organotinverbindingen.

Organotinverbindingen komen niet voor in de natuur. De eerste organotinverbinding werd in 1852 gesynthetiseerd door Löwig.

2.2 PRODUKTIE EN GEBRUIK OP WERELDVLAK

Figuur 2 geeft de chemische formule van een aantal veelgebruikte organotinverbindingen weer.

Het gebruik van organotinverbindingen is wereldwijd gestegen met een faktor vijf tussen 1965 en 1975. Tegenwoordig wordt de wereldproduktie geschat op 50.000-60.000 ton per jaar (Scientific Group on Dumping, 1989). In Europa worden jaarlijks ongeveer 8000 ton tributyltinverbindingen geproduceerd door de firma's Schering, BRD en M&T Chemicals, Nederland. Ook de firma Swebstab, Zweden produceert kleine hoeveelheden TBT-verbindingen. De industriële produktie van butyltinverbindingen start met de produktie van tetrabutyltin en/of tributyltinchloride (TBTCl). De produktie van trifenyltinverbindingen bedraagt ongeveer 2300 ton per jaar, geproduceerd door Hoechst, BRD en M&T Chemicals,

Nederland. De industriële produktie gaat uit van de reaktie van fenylmagnesiumchloride met tintetrachloride (EEG, 1989).

Op het einde van de jaren '40 werden diorganotinverbindingen voor het eerst gebruikt als stabilisatoren voor polyvinylchloride (PVC). In de jaren '50 werden triorganotinverbindingen gebruikt als biociden in de landbouw en tijdens de jaren '60 begon men ze te gebruiken voor de houtbescherming en in aangroeiwerende verven. De industriële gebruiken van de verschillende organotinverbindingen worden weergegeven in tabel 1.

Het gebruik van organotinverbindingen kan globaal ingedeeld worden in 2 hoofdkategorieën :

2.2.1 Niet-biocidaal gebruik

Het niet-biocidaal gebruik staat in voor ongeveer 70 % van het huidig gebruik op wereldniveau van organotinverbindingen (Blunden et al., 1984). Het voornaamste niet-biocidaal gebruik en vooral van diorganotinderivaten, is voor PVC-stabilisatie. Voor de voorkoming van PVC-degradatie geïnduceerd door UV-licht en hitte, volstaan koncentraties van diorganotinverbindingen van 0,5 tot 2 % op polymeer gewichtsbasis (Blunden et al., 1984).

Een andere belangrijke sektor is het gebruik van organotinverbindingen als katalysator. Voor dit doel worden dibutyltin(DBT)derivaten (bv. DBT-dilauraat, DBT-diacetaat) gebruikt bij de produktie van polyurethaanschuim.

Hiernaast bestaan ook nog een aantal minder belangrijke toepassingen in de industrie, zoals hittestabilisatie van andere materialen dan PVC (rubberverven, cellulose acetaat, ...) door diorganotinverbindingen, evenals het waterondoordringbaar maken van textiel of papier.

2.2.2 Biocidaal gebruik

Het biocidaal gebruik van organotinverbindingen vertegenwoordigt de overige 30 % van het totaal wereldgebruik. In de landbouw worden sommige organotinverbindingen gebruikt als fungicide en acaricide (TPT- en tricyclohexyltin-derivaten). Bis-(tri-n-butyltin)oxyde (TBTO) en tributyltinesters (zoals tributyltinbenzoaat, tributyltinnaftenaat, tributyltinfosfaat en tributyltinlinoleaat) worden gebruikt als houtbeschermer. De tributyltinesters worden verkozen omwille van hun lagere dampspanning. Deze geeft een betere en langer durende

houtbescherming. Aangezien het vroeger veel gebruikte pentachloorfenol in bepaalde landen reeds verboden is of sterk beperkt zal worden, kan het gebruik van alternatieven zoals TBT-verbindingen in de nabije toekomst toenemen. De houtbescherming wordt bekomen door het hout onder te dompelen, te verven of onder vacuum te impregneren met een 1 % oplossing van de TBT-verbinding (Evans en Karpel, 1985). Het gebruik van triorganotinverbindingen als aangroeiwerende agent in water is wat de hoeveelheden betreft relatief weinig belangrijk. Verder zal evenwel blijken dat vooral deze toepassing de grootste impakt heeft op het akwatisch milieu.

2.3 GEBRUIK IN AANGROEIWERENDE SYSTEMEN

In het verleden zijn veel soorten systemen gebruikt om de aangroei van organismen te kontroleren. Na het gebruik van koper- en loodplaten werden de aangroeiwerende verven op basis van koper, lood, arseen en kwik geïntroduceerd. Ten gevolge van de hoge toxiciteit van arseen, lood en kwik voor de mens en de korrosieproblemen die veroorzaakt worden door het gebruik van koper (als koperoxyde), werden de triorganotin-bevattende aangroeiwerende verven geïntroduceerd (Evans et al., 1975).

2.3.1 Mariene aangroei

In water bevindt zich een zeer grote verscheidenheid aan levende organismen. Volgens schattingen bevat één milliliter water tussen de duizend en tienduizend levende cellen van bakteriën, algen, zeepokken enz. Het zich vastzetten en de aangroei van dit soort dierlijke of plantaardige organismen op scheepsrompen en min of meer stationaire ondergedompelde konstrukties is zowel in zout als in zoet water een veel voorkomend verschijnsel. In zout water bestaat de aangroei vooral uit zeepokken, wieren en slijm (bakteriën, eencellige planten). Meer dan 4.000 soorten mariene organismen kunnen deelnemen aan de aangroei van ondergedompelde substraten. In zoet water groeien vooral bakteriën, algen en soms zelfs zoetwatermosselen aan (CBS, 1985).

Sommige onder hen hebben een zeer hard uitwendig skelet, andere hebben geen schild. Men spreekt respektievelijk van **harde of zachte aangroei.** Scheepseigenaren onder elkaar spreken van de kraag van het schip.

De belangrijkste soorten organismen kunnen naargelang hun afmetingen gegroepeerd worden in 2 kategorieën, respektievelijk **mikro-en makro-aangroei.**
Een ondergedompeld substraat wordt eerst bedekt met mikro-organismen, bakteriën en

sporen van algen, wieren en larven van schaaldieren. Daarna volgt de makro-aangroei. Dit wordt enerzijds verklaard doordat de aanwezigheid van de slijmlaag aan het oppervlak een scherm vormt tegen de vrijstelling van de toxische stof waarmee het ondergedompeld oppervlak eventueel werd behandeld in het water en anderzijds doordat de film een geschikt fysisch vasthechtingssubstraat alsook een voedingselement vormt voor de grote organismen. Er wordt daarom algemeen aanvaard dat een aangroeiwerend systeem, wil het effektief zijn, in de eerste plaats moet verhinderen dat deze slijmlaag gevormd wordt.

Suksessief verloop van de aangroei

1. na 2 à 3 weken : bakteriën, diatomeeën, rotiferen, mikro-algen, protozoa
2. na 3 à 5 maanden : zeepokken, hydroïden, bryozoa
3. na 2 jaar : mosselen, sponzen, anemonen, bruin- en groenwieren
4. later : oesters, amphipoden, kleine crustaceeën

De dikte van de aangroei op een onbehandeld oppervlak ligt tussen 100 en 200 mm maar wordt soms 300 mm (zie figuur 3). Figuur 4 geeft een voorbeeld van de gemiddelde aangroei van de diverse soorten in funktie van tijd en diepte.

Faktoren die de aangroei beïnvloeden (Dawans, 1982)

- temperatuur (geografische ligging, seizoen)

Als de temperatuur stijgt met 10°C, verdubbelt de groeisnelheid van de meeste mariene organismen.
Waar in tropische wateren de korstachtige aangroei enkele tientallen centimeters dik wordt, wordt de laag in gematigde streken meestal niet dikker dan enkele centimeters. In deze gebieden is deze aangroei vooral belangrijk tussen april en september en neemt toe gedurende 2 à 5 jaar. Daarna blijft deze meestal stabiel.

- lichtdoordringbaarheid, turbiditeit

Water met een hoge lichtdoordringbaarheid stimuleert aangroei, voornamelijk van algen.

- kustwateren en estuaria

Aangezien het grootste deel van de aangroei bestaat uit sessiele organismen, speelt de aanvoer van nutriënten een belangrijke rol. De grootste hoeveelheid nutriënten is aanwezig in de estuaria en de kustwateren en dit ten gevolge van de inbreng afkomstig van diverse bronnen, zoals huishoudens, industrie en landbouw. Dit is ook de reden waarom de

aangroei zo belangrijk is in havens.

- regelmatigheid van het oppervlak van het ondergedompelde substraat

Een onregelmatig oppervlak begunstigt de aangroei.

- diepte

Aangroei is mogelijk tot op 500 m maar de meeste organismen bevinden zich op geringere diepte. Met toenemende diepte, stijgt de druk en dalen de temperatuur, lichtdoordringbaarheid en de hoeveelheid nutriënten. Hierdoor vermindert de aangroei. Vooral de aangroei van algen wordt hierdoor sterk beïnvloed.

- zoutgehalte

Als het zoutgehalte laag wordt, is er enkel nog afzetting van algen.

- verontreiniging

Bij toenemende verontreiniging daalt het aantal individuen, evenals de diversiteit van soorten.

- de aanwezigheid van andere organismen

Kompetitie voor voedsel en habitat wordt heviger naarmate er meer en andere organismen aanwezig zijn.

- stroomsterkte, relatieve beweging van het water ten opzichte van het oppervlak

Bij een sterke stroom kunnen de larven zich niet vasthechten, maar eens vastgehecht, is een sterke stroom belangrijk voor de aanvoer van nutriënten.
Aangroei is het sterkst op stilliggende en traag bewegende objekten (snelheid kleiner dan 4 knopen). Bij vaarsnelheden boven 4 knopen kan slechts een beperkt aantal organismen zich vastzetten. Echter, op een schip dat tijdens het stilliggen is geïnfekteerd door larven of zeepokken of sporen van algen, ontwikkelt de aangroei zich onafhankelijk van de snelheid. Een paar uur stilliggen en een niet aktief aangroeiwerend systeem zijn voldoende om het schip te infekteren. Bij hoge snelheden laat wel het slijm los, in tegenstelling tot algen, zeepokken en kokerwormen.

2.3.2 Gevolgen van aangroei

De aangroei :

- verhindert de werking van de sonar;
- schept een gunstig milieu voor een sterke toename van bepaalde mikro-organismen die verantwoordelijk zijn voor de biodegradatie van organische materialen en zelfs beton;
- maakt veelvuldig onderhoud van boeien noodzakelijk;
  (125 kg aangroei per m^2 ondergedompeld substraat per 3 jaar)
  De boeien kunnen zelfs zo zwaar worden dat ze onder water verdwijnen.
- veroorzaakt technische schade aan sluisdeuren en bemoeilijkt de noodzakelijke herstellings- en onderzoekswerkzaamheden
- vermindert het rendement en het debiet van de pompen van koelsystemen van bedrijven en elektrische centrales die zeewater gebruiken
- olieboorplatformen :
  . korrosie van ondergedompelde strukturen
  . aangroei verhindert een goede kontrole van de metaalmoeheid
  . door aangroei vergroot de impakt van het water op de strukturen, zodat metaalmoeheid vlugger optreedt
- boten :
  . afname van de vaarsnelheid, enerzijds door het ontstaan van een onregelmatig oppervlak (grotere weerstand) en anderzijds door de toename van het gewicht van het schip. Beide faktoren hebben een verhoging van het brandstofverbruik tot gevolg. Na enkele jaren heeft een schip 20 à 40 % meer fuel nodig om dezelfde snelheid te behouden. Bv. Een tanker van 250.000 ton met een snelheid van 15 à 16 knopen verbruikt 150 tot 170 ton fuel per dag.
  Zonder effektieve aangroeiwering is er na tien maanden een meerverbruik van 4 ton fuel/dag, terwijl dit na 20 maanden kan oplopen tot 10 ton supplementair per dag.
  . aantasting van de antikorrosieve verflaag
  . belemmering van inspektie- en onderhoudswerkzaamheden
  . het is zelfs al voorgekomen dat de waterinlaat van schepen dichtgroeide zodat de motor geen koelwater meer kreeg (Van Kasteren, 1987)

2.3.3 Hoe aangroei tegengaan ?

Aangroei kan tegengegaan worden door :

- elektrolytische methodes
- elektrische methodes
- gebruik van trillingen en ultrasonen
- UV-straling
- radioaktieve straling
- gekontroleerde vrijstelling van chloor en toxische of tensio-aktieve stoffen
- mechanisch schoonmaken van de romp met harde borstels
- aangroeiwerende verven

Alhoewel al deze technieken uitgetest zijn, is het gebruik van aangroeiwerende verven tot op heden de meest effektieve manier voor de voorkoming van aangroei, zowel voor de beroepsvaart als voor de pleziervaart en dit omwille van ekonomische en technische redenen. Een nadeel is echter dat de bedekking periodisch hernieuwd moet worden. Hierdoor is 70 % van het gebruik van mariene verven voor onderhoud bestemd en 30 % voor nieuwe toepassingen.

2.3.4 Aangroeiwerende verven

In het algemeen bestaat verf uit een oplosmiddel, een bindmiddel, pigmenten en diverse hulpstoffen. De werkzame stof van een aangroeiwerende verf is het biocide dat er voor zorgt dat de organismen zich niet op het behandelde oppervlak afzetten. De afgifte van het biocide door de verf moet gedurende een bepaalde periode op een dusdanig niveau liggen dat de koncentratie in de interfase tussen de verflaag en het zeewater boven de lethale dosis voor de te bestrijden organismen blijft. De snelheid waarmee het biocide ter beschikking komt, is essentieel voor een goede werking van de verf. Komt het gif te snel vrij, dan wordt de beschermingsduur van de verf te kort en komt er onnodig veel gif in het milieu terecht; komt het biocide daarentegen te traag vrij, dan kunnen zich, ondanks het gebruik van de aangroeiwerende verf, organismen afzetten op de onderwaterstrukturen. Een andere vereiste is dat de verf zich goed hecht op de ondergrond maar zich tevens niet al te moeilijk laat verwijderen (CBS, 1985).

De voornaamste organotinverbindingen die gebruikt worden in aangroeiwerende verven zijn zoals eerder vermeld triorganotinverbindingen, namelijk TBTO, tributyltinfluoride (TBTF) en in mindere mate trifenylzouten.

De aangroeiwerende verven vallen uiteen in 3 groepen : de konventionele of zachte, de harde of longlife en de zelfslijpende (of selfpolishing) copolymere verven. Dit onderscheid tussen harde en zachte aangroeiwerende verven is gemaakt om aan te geven binnen hoeveel tijd het schip te water moet na het opbrengen van de verf. De samenstelling van de harde aangroeiwerende verven is meestal zo dat het schip enkele maanden droog (in het droogdok of op de helling) moet blijven staan na het opbrengen van de verf. Bij de zachte verven daarentegen moet het schip, afhankelijk van het fabrikaat, binnen de 8 tot 24 uur terug in het water worden gebracht zoniet zijn de aangroeiwerende stoffen door uitharding zo opgesloten dat ze niet meer kunnen uitlogen (ANWB, 1979).

Zachte of konventionele aangroeiwerende verven (UNEP, 1988)

Het bindmiddel (natuurlijke hars) van de verf bestaat uit een in water oplosbaar en een onoplosbaar deel. In het oplosbare deel zit het aangroeiwerende middel, zeer fijn verdeeld. De oplosbaarheid ervan is zo ingesteld, dat er steeds een beetje aangroeiwerende stof aan het oppervlak in het water oplost. De verffilm blijft dus maar gedeeltelijk bestaan. De afgifte van het biocide is exponentieel en de levensduur van de verf is cirka een half jaar. Deze korte levensduur is één van de belangrijkste redenen waardoor de verven momenteel in België niet meer gebruikt worden.

Harde of longlife aangroeiwerende verven (UNEP, 1988)

De chloorrubber-, vinyl- en epoxyverven zijn op die manier opgebouwd. Het TBT of andere biociden worden fysisch, eerder dan chemisch vastgehouden in een plastiekfilm. Als de verf daarna met het water in aanraking komt, diffundeert TBT uit de film en blijft het bindmiddel (kunsthars) intakt (de verffilm blijft dus behouden). Tijdens de eerste maanden kent de uitlogingssnelheid van de aktieve ingrediënten een exponentieel verloop (idem zachte aangroeiwerende verven) doordat het TBT aan de oppervlakte gemakkelijker in het water diffundeert dan het TBT in de diepere lagen. Dit gaat door tot de koncentratie van het biocide aan de oppervlakte te laag wordt om een signifikant effekt te hebben op de aangroeiende organismen. De gemiddelde levensduur van dit type verf is ongeveer 1,5 jaar.

Voor een goede aangroeiwerende verf is het belangrijk dat de flux (de vrijlatings- of uitlogingssnelheid) van het biocide voldoende hoog is zodat de verf effektief is maar de flux mag ook niet te hoog zijn waardoor de levensduur van de verf te kort wordt.

Faktoren die de uitloging beïnvloeden, zijn (Evans, 1983) :

- koncentratie van het biocide
- oplosbaarheid van het biocide in zeewater

Bij TBTO, een vloeistof, is de uitlogingssnelheid tamelijk groot zodat de bescherming tegen aangroei slechts 18 maanden tot 2 jaar duurt.
TBTF, een vaste stof met een lagere oplosbaarheid in water, heeft een lagere uitlogingssnelheid.

- dikte van de film
- type van hars gebruikt als bindmiddel
  bv. de vrijstellingssnelheid van TBTO is nul in een epoxyfilm, 1 à 2 $\mu g.cm^{-2}.j^{-1}$ in een mengsel van vinyl- en kolofaanhars tegenover 25 $\mu g.cm^{-2}.j^{-1}$ in een polyurethaanfilm (Dawans, 1982)
- karakteristieken van het solvent
- andere additieven (zinkoxyde, organische biociden), bv. zinkoxyde is een vertrager
- adsorptie van het biocide aan de pigmenten
- koncentratie van de pigmenten
- watertemperatuur
- zoutgehalte
- snelheid van het schip

De kritische uitlogingssnelheid is de hoeveelheid biocide die moet uitlogen uit een bepaalde oppervlakte van de coating over een bepaalde periode om de aanhechting van sessiele organismen te verhinderen. Voor TBTO en tributyltinacetaat (TBTAc) is deze respektievelijk 0,4 en 0,7 $\mu g.cm^{-2}.d^{-1}$. TBTF heeft een hoge kritische uitlogingssnelheid en is dus moeilijk te gebruiken in selfpolishing copolymere verven. Dit kan niet verbeterd worden door een dikkere verffilm of een andere verfformulering te gebruiken. Een kombinatie van TBTF en trifenyltinfluoride (TPTF) werkt best omdat TBTF zorgt voor een vroege bescherming, terwijl TPTF door de lage uitlogingssnelheid ervoor zorgt dat de verf effektief is over een lange termijn.

Enkele nadelen van deze harde verven zijn :

- Ze zijn niet lang efficiënt wat betreft de aangroeiwerende kapaciteit (1 à 2 jaar; zie verder selfpolishing copolymere verven) en ze zijn ook schadelijk voor het milieu door de hoge initiële inbreng van TBT in het water.
- Ze moeten verwijderd worden vooraleer de romp kan herschilderd worden (reden : de verffilm blijft bestaan) waardoor weer een hoge koncentratie TBT in het water komt.
- De poreuze matrix die overblijft, veroorzaakt toename van de wrijving van het zeewater langs de romp.
  Bij het gebruiken van een taaiere matrix, zoals rubberlagen, is er het nadeel dat veel van het biocide ongebruikt achterblijft in de coating (Evans, 1983).
- De laagdikte blijft beperkt omdat het vrijkomen van het biocide door uitloging en diffusie wordt bepaald. Het gevolg hiervan is dat de romp vaker moet herschilderd worden. Door de hoge initiële inbreng komt hierbij telkens een onnodig grote

hoeveelheid biocide in het water.

Copolymere verven

= zelfslijpende verven = lange-termijn bescherming

In het verleden werden enkel copolymere verven ontwikkeld op basis van TBT. Momenteel ontwikkelt men ook copolymere verven op basis van koper ('ablatives').

De zelfslijpende aangroeiwerende verven bestaan uit een biocide dat chemisch gebonden is aan het bindmiddel. Het bindmiddel is meestal een acrylaat- of methacrylaat-polymeer. Tegenwoordig wordt uitgegaan van tributyltinacrylaat (TBTA) en vooral van tributyltin-methacrylaat (TBTMA)/methylmethacrylaat (MMA) copolymeersystemen. De biociden TBTA, respektievelijk TBTMA worden via een chemische polymerisatiereaktie gekoppeld aan het MMA.

Door kontakt met het zeewater wordt de tin-esterbinding van het bindmiddel met het biocide gehydrolyseerd en komt het biocide (TBT) vrij. Door het vrijkomen van de carboxylgroepen is het achterblijvende bindmiddelskelet hydrofiel geworden waardoor het oplosbaar wordt in water. Langsstromend water spoelt de bovenste laag weg waardoor een nieuwe, biocide-bevattende laag vrijkomt. Door de verhouding TBTMA/MMA te wijzigen kan de hydrolysesnelheid en dus de afslijtsnelheid gevarieerd worden. Zelfslijpende of copolymere aangroeiwerende systemen bevatten vaak ook nog koperoxyduul en/of andere organotinverbindingen als werkzame stof.

De levensduur van de coating is evenredig met de dikte van de laag en er is een kontinue vervanging van de aktieve oppervlakte. De vrijstelling van het biocide is groter bij een bewegend voorwerp dan bij een stilstaande struktuur. Om de ionenuitwisselingssnelheid tussen de tinionen en de metaalionen in het zeewater te kontroleren en aldus de levensduur van de coating te verlengen, wordt een waterafstotende vertrager geïnkorporeerd in de verf. Dit is een organische verbinding met een wateroplosbaarheid kleiner dan 5 ppm.

Het MAFF (Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, UK) heeft bepaald dat de uitlogingssnelheid van TBT bij copolymere verven en bij een snelheid van 2 knopen, 4-5 $\mu g.cm^{-2}.dag^{-1}$ is (Waldock, 1987). Deze testen stelden dus een theoretische levensduur van de verf voor van 2 jaar.
Volgens de producenten echter gaan de klassieke harde verven gemiddeld slechts 0,5 tot 2 jaar mee, terwijl de levensduur van de zelfslijpende verven gemiddeld 2,5 tot 5 jaar bedraagt. Die berekening van de levensduur gaat uit van de lineare relatie die bestaat tussen de levensduur en de laagdikte. Om voldoende effekt te bereiken, is volgens de verffabrikanten, bij harde en zachte aangroeiwerende verven een laagdikte van 50 µm nodig

terwijl voor de zelfslijpende soorten slechts de helft nodig zou zijn. Dit verschilt in de hoeveelheid verf die aangebracht wordt en dus ook in de prijs.
Zelfslijpende verven hebben bovendien als voordeel dat de scheepswanden tijdens het varen voortdurend worden gepolijst. Dit effekt geeft een extra brandstofbesparing ten opzichte van niet-zelfslijpende verven.
Een ander voordeel is dat de laag bijna afgesleten is als de boot op de helling of in het droogdok komt voor het aanbrengen van een nieuwe laag. Bij het eventueel zandstralen en afspuiten van deze boten vóór de verfbeurt komen dus minder residuen in het water terecht.

Op dit soort aangroeiwerende verven hebben de fabrikanten enkele jaren geleden hun hoop gezet. Intussen is het biocide dat vroeger een organotinverbinding was, nu al vaak vervangen door koperoxyduul.
International Paint was de eerste fabrikant die zelfslijpende verf voor jachten uitbracht (Martens, 1986). Later volgden Hempels, Sikkens enz.

3. INTRODUKTIE VAN ORGANOTINVERBINDINGEN IN HET MILIEU

3.1 ALGEMEEN

Aangezien organotinverbindingen een grote variëteit aan toepassingen vertonen, zijn er verscheidene manieren waarop deze verbindingen in het milieu kunnen terechtkomen.

In het algemeen zijn er voor organotinverbindingen vier toepassingsgebieden te onderscheiden :

1. in landbouwbestrijdingsmiddelen
2. in warmte-stabilisatoren voor PVC
3. in aangroeiwerende verf
4. overige, zoals houtverduurzamingsmiddel, katalysator, konserveringsmiddel

Tabel 2 geeft de mogelijke introduktiemogelijkheden van organotinverbindingen in het milieu naar Blunden (1984).

Deze tabel vermeldt echter niet de mogelijkheid van introduktie van diverse organotinverbindingen door emissie bij de produktie of bij de verwerking ervan in diverse produkten.

De milieubelasting treedt vooral op als gevolg van het intentioneel gebruik in landbouwbestrijdingsmiddelen en aangroeiwerende verven doordat via deze toepassingen de organotinverbindingen opzettelijk rechtstreeks in het milieu geïntroduceerd worden. Aangroeiwerende verven bijvoorbeeld worden rechtstreeks in het akwatische milieu gebracht. Aangenomen wordt dat - behoudens ongevallen - de produktie en de verwerking van organotinverbindingen slechts van sekundair belang zijn wat de milieubelasting betreft (UNEP, 1988).

Bij de produktie van organotinverbindingen ontstaan organotinhoudende afvalstoffen, bijvoorbeeld in de vorm van filterkoeken. Volgens de meeste literatuurgegevens veroor-

zaakt de produktie dus geen noemenswaardige emissie. Toch werden in Nederland in de buurt van de organotinproducent M&T Chemicals te Vlissingen in 1985 in de Westerschelde gehaltes van 0,62 µg TBTO.l^{-1} en 1-1,6 µg TPT.l^{-1} gemeten (Annema, 1988).

De produktie van organotinverbindingen als dusdanig vindt in België niet plaats.
Een lijst van de Belgische producenten van organotinbevattende landbouwbestrijdingsmiddelen en houtbeschermingsmiddelen bevindt zich respektievelijk in Bijlage 3 en 4.

3.2. INTRODUKTIE DOOR HET GEBRUIK IN HOUTBESCHERMINGSMIDDELEN

Volgens het ITRI (International Tin Research Institute)(informatie EEG, 1989) worden houtbeschermingsmiddelen op basis van TBT enkel toegepast op konstrukties die niet in direkt kontakt staan met water en bodem. Aangezien de TBT sterk geadsorbeerd wordt door het hout, kan rechtstreekse uitloging in het akwatische milieu als onbestaande beschouwd worden.

3.3. INTRODUKTIE DOOR HET GEBRUIK IN LANDBOUWBESTRIJDINGSMIDDELEN

In 1988 bepaalde Luten in Nederland het gehalte TPT en TBT in monsters zoetwatervis (aal, snoekbaars en baars) uit lokaties met intensieve aardappelteelt. De monsters bevatten geen detekteerbare hoeveelheden TPT en TBT. Hieruit zou kunnen opgemaakt worden dat aardappelteeltgebieden waar het gebruik van TPT intensief is, niet als risikogebieden dienen beschouwd te worden voor de kontaminatie van zoetwatervis met TPT. Wellicht dat de diffuse verspreiding van TPT en de binding aan de grond ervoor zorgen dat het gehalte aan TPT in het akwatische milieu (water/zoetwatervis) gering is (Luten, 1988).

Andere metingen in Nederland daarentegen tonen aan dat TPT-verbindingen in aanzienlijke hoeveelheden in het water en het sediment kunnen voorkomen. Het Eems-Dollardgebied in Nederland bevat relatief hoge koncentraties TPT in het sediment. Dit gebied is het afwateringsgebied van Oost-Groningen waar ten behoeve van de aardappelteelt veel met trifenyltinacetaat (TPTAc) wordt gespoten (Annema, 1988). Hieruit blijkt dat de afspoeling van landbouwbestrijdingsmiddelen zeker niet mag worden verwaarloosd als sekundaire polluant (diffuse bronnen).

3.4. INTRODUKTIE DOOR HET GEBRUIK IN AANGROEIWERENDE VERVEN

Aangezien samen met deze aangroeiwerende verven hoge hoeveelheden toxische stoffen, vooral TBT, in het mariene milieu worden gebracht, bestaat er weinig of geen twijfel dat op lokale schaal ernstige verontreinigingsproblemen zouden kunnen optreden. Daarom wordt aangenomen dat het probleem van organotinverbindingen, met de nadruk op TBT, voor het mariene milieu gevormd wordt door hun gebruik in aangroeiwerende verven.

Herhaaldelijk werd aangetoond dat sterke kontaminatie optreedt op plaatsen waar een grote hoeveelheid behandelde oppervlakte ondergedompeld is in ondiepe waters en waar de wateruitwisseling klein is. Vooral in de buurt van jachthavens en plaatsen waar veel pleziervaartuigen komen en het overgrote deel van het jaar liggen, kunnen de gevonden koncentraties zodanig zijn dat toxische effekten voor waterorganismen kunnen optreden. Op plaatsen waar TBT-aangroeiwerende verven worden gebruikt, kan de koncentratie TBT in water de 1.000 $ng.l^{-1}$ overschrijden en de 10.000 $ng.kg^{-1}$ in sedimenten (UNEP, 1988). De TBT-niveau's zijn het laagst in de winter en nemen zeer snel toe in april en mei doordat dan nieuw geschilderde jachten in het water gebracht worden.

Naast de verontreiniging door de uitloging van - vooral nieuwe - scheepshuidkonservering, vormen ook droogdokken een lokale vervuilingsbron door de verwijdering van oude verf en het aanbrengen van nieuwe verf, die aldus in zee kan terechtkomen door winddrift, wash-out of run-off. Gelokaliseerde inbreng is ook mogelijk ten gevolge van de verspilling van ongebruikte verf.

Het is echter moeilijk om de belasting van het akwatische milieu door konserveringswerk-zaamheden in te schatten omdat weinig gekend is over de totale omvang ervan en omdat gebruik wordt gemaakt van een hele waaier verfprodukten. De bestaande situatie in de droogdokken is echter doorgaans zo dat er weinig voorzieningen worden getroffen om de verfresten op te vangen. Hierdoor komen de afgespoten verfresten in het oppervlaktewater terecht. Vooral een bedenkelijke zaak wanneer men nagaat dat de gemiddelde gehaltes aan koper, tin en zink bij de verschillende produkten bepaald zijn op respektievelijk 15 %, 2 % en 6 % in de natte verf, dus hoger in de droge verf (ANWB, 1979).

Bij het beschouwen van het gebruik van aangroeiwerende verven (vooral op basis van TBT) voor de bescherming van koelsystemen is meer informatie nodig met betrekking tot het aantal en de lokatie van de industrieën die deze stoffen gebruiken. De potentiële inbreng van TBT in de Noordzee afkomstig van dit gebruik zou belangrijk kunnen zijn.

Bijvoorbeeld : Als de waterstroom in de buizen van de koelinstallatie varieert tussen 10.000-200.000 $m^3.h^{-1}$, is 7-10 µg TBTO.l^{-1} de effektieve koncentratie voor de bescherming van de buizen tegen aangroei.
Bij rechtstreekse lozing in zee betekent dit dus dat tussen 1,7 en 48 kg TBTO per dag in de zee zou kunnen terechtkomen. Deze hoeveelheid is relatief even signifikant als de inbreng van 100 grote schepen (100 m lang) met 1500 m^2 geschilderde oppervlakte met een verondersteld konstante vrijstellingssnelheid van 10 µg.cm^{-2}.dag^{-1} dwz. 15 kg.dag^{-1} (UNEP, 1988).

Aangezien in dit rapport zal verondersteld worden dat alle grote schepen met zelfslijpende copolymere verf behandeld zijn, wordt deze waarde gerelativeerd. Bij een voor zelfslijpende copolymere verven veronderstelde vrijstellingssnelheid van 3 µg.cm^{-2}.d^{-1} komt voor 100 grote schepen (100 m lang) met 1500 m^2 geschilderde oppervlakte dagelijks 4,5 kg TBTO vrij.

4. VERDELING VAN ORGANOTINVERBINDINGEN IN HET MILIEU

4.1 ALGEMEEN

De verdeling van chemische verbindingen in het milieu wordt bepaald door zowel uitwendige (pH, temperatuur, turbulentie) als intrinsieke faktoren (oplosbaarheid, dampspanning).

Indien de wateroplosbaarheid groot is, zal de verbinding een grote affiniteit vertonen voor de waterige fase, terwijl een lage wateroplosbaarheid leidt tot een migratie weg van het water, bijvoorbeeld naar een apolaire fase zoals olie/vet.

Wateroplosbaarheid wordt ook gekorreleerd met opname door de biota en adsorptie-desorptie aan vaste substraten in het water.

4.2 VERDELING VAN TPT EN TBT

Zoals vermeld in 2.3.4. zijn de voornaamste organotinverbindingen die gebruikt worden in antifouling verven de triorganotinverbindingen, namelijk TBTO, TBTF en in mindere mate TPT-zouten. De TPT-verbindingen (chloride, acetaat en hydroxide) (TPTCl, TPTAc, TPTOH) worden vooral gebruikt in landbouwbestrijdingsmiddelen.

De literatuur zit vol tegenstrijdigheden wat betreft de speciatie van TBT-verbindingen in zeewater. Volgens sommige onderzoekers worden zowel tributyltinchloride (TBTCl) als TBTO in artificieel zeewater omgezet in tributyltinhydroxide (TBTOH) (Eng et al., 1986). Daartegenover vonden Laughlin et al. (1986a) dat TBTO in zeewater omgezet wordt in een mengsel (in evenwicht) van TBTCl, TBTOH, $TBTOH_2$ en een TBT carbonaat. Bij een pH

van ongeveer 8 (typisch voor zeewater) werden TBTCl (60 %), $TBTOH_2$ en het carbonaat-species gevonden.

Op basis van de oplosbaarheid in zeewater van TBT (10 mg/l) en TPT (1 mg/l of minder) blijkt dat beide verbindingen lipofiel zijn (zie tabel 3). De oktanol-water verdelingskoëfficiënt (log K_{ow}) van TPTCl en TBTO is respektievelijk 4,1 en 3,74-3,85 (UNEP, 1988).

4.3 BESLUIT

TBT en TPT derivaten zijn verbindingen waarvan verwacht wordt dat ze in een marien ekosysteem in de sedimenten akkumuleren. Of dit al dan niet gebeurt, hangt af van de degradatiesnelheid in water en in sedimenten (zie hoofdstuk 6).

5. TOXICITEIT VAN TRIORGANOTINVERBINDINGEN

De effekten van de diverse organotinverbindingen wisselen nogal sterk al naar gelang de verbinding in kwestie en het soort organisme dat wordt blootgesteld.
Trialkyltinverbindingen (TAT), zoals TBT, zijn in de regel giftiger dan dialkyltinverbindingen (DAT), zoals dibutyltin (DBT). Er is echter eveneens een opvallend verschil tussen het toxische potentieel van TBT-verbindingen voor zoogdieren, insekten en akwatische organismen. Voor insekten zijn trimethyltinverbindingen (TMT) het giftigst. Voor de mens is triëthyltin (TET) het meest gevaarlijk. Naarmate de koolwaterstofketens langer worden, neemt de giftigheid voor mensen af. Vissen en schimmels hebben de meeste last van TBT-verbindingen. Dit is uiteraard de reden voor de ontwikkeling van deze verbindingen als baktericide, molluscide en antifoulant. Fytoplankton is het meest gevoelig voor TPT. Tin zelf is voor zover bekend een weinig giftige stof (Pereboom, 1986).

Figuur 5 geeft een schematisch overzicht van de biologische aktiviteit van de belangrijkste TAT-verbindingen ten opzichte van diverse soorten.

5.1 SPECIFICITEIT VAN DE SOORTEN (BLUNDEN, 1984)

De soorten specificiteit van organotinverbindingen is weergegeven in tabel 4.

Aangezien de verontreiniging van het water met organotinverbindingen hoofdzakelijk toe te schrijven is aan de uitloging van landbouwbestrijdingsmiddelen (TPT) en het gebruik van aangroeiwerende verven (TBT), is de hoge toxiciteit van deze verbindingen vooral belangrijk voor vissen en de andere akwatische organismen.

5.2 EFFEKTEN OP ZOOGDIEREN

Tabel 5 geeft de akute orale LD 50-waarden voor ratten weer.

TMT- en TET-verbindingen hebben een hogere akute toxiciteit dan TBT-verbindingen, met name het veel gebruikte TBTO, en TPT-verbindingen.

Het brede spektrum van akute toxiciteit van triorganotinverbindingen is waarschijnlijk toe te schrijven aan de verstoring van de mitochondriale funkties. Bij hoge dosissen treedt een onomkeerbare aantasting van het zenuwstelsel op.

Belangrijker zijn de chronische toxische effekten (Annema, 1988). Deze worden hier vooral besproken voor de TBT- en de TPT-verbindingen.

- Bij opname van 32-100 ppm via het voedsel gedurende 30 dagen, treedt verminderde groei op bij ratten;

- TAT- en TPT-verbindingen zijn immunotoxisch voor ratten. Niettegenstaande de middelmatige toxiciteit van TBTO in akute en subchronische testen, kunnen sublethale effekten voorkomen bij lage orale opname. Bij ratten treden reeds effekten aan het immuniteitssysteem op bij 20 mg TBTO/kg voedsel;

- TBT-verbindingen kunnen ook leveraandoeningen veroorzaken;

- TPT-verbindingen oefenen weinig negatieve werking uit op de huid van kavia's en konijnen, maar blijken extreem irriterend voor de ogen van konijnen, resulterend in verminderde doorschijnendheid van het hoornvlies;

- De genetische en embryotoxische effekten van TBTO werden nagegaan : het belangrijkste resultaat was dat deze verbinding mutageen bleek in één bakterietest; andere testen (op bakteriën en zoogdiercellen) waren negatief (Wood, 1986);
  In baarmoedercellen van de Chinese hamster veroorzaakte TBTO negatieve chromosomale effekten en in beenmergcellen van muizen in vivo veroorzaakte TBTO mikronukleï. Daarnaast vertoonde TBTO bij hoge doses teratogene effekten bij muizen en bleek de verbinding in staat in vitro in te grijpen in morfogenetische processen (orgaanvorming bij embryo's).
  Karcinogeniteitsstudies van TPTAc, TPTOH, TBTF en tricyclohexyltinhydroxyde waren negatief (Blunden, 1984).

5.3 EFFEKTEN OP DE MENS

Het menselijk lichaam kan op verschillende manieren in kontakt komen met triorganotinverbindingen :

1. direkt :
   - bij de produktie (antifouling verven, landbouwbestrijdingsmiddelen)
   - bij de toepassing van organotinbevattende produkten (verspuiten van bestrijdingsmiddelen, verduurzamen van hout, werken met aangroeiwerende verven). Het gebruik van houtbeschermingsmiddelen is voor de mens de belangrijkste opnamefaktor van triorganotinverbindingen.

     Deze direkte opname kan zowel oraal, door inademing als dermaal gebeuren.

2. indirekt :
   - residus in behandeld voedsel (bespoten groenten en fruit, drank in PVC flessen), (TPT, cyhexatin)
   - vervuild zeevoedsel (TBT)

Op deze manier kunnen blootstellingsniveaus bereikt worden waarbij akute schade kan optreden. Alle TBT-verbindingen veroorzaken bij minutenlang huidkontakt brandwonden op huid van mensen. Andere mogelijke effekten zijn oog- en huidirritatie, hoofdpijn, buikpijn, misselijkheid, duizeligheid, overmatig zweten, benauwdheid, dysurie en mogelijk ook leverschade (Pereboom, 1986).

Ook schade bij herhaalde blootstelling aan kleine hoeveelheden organotin is bekend. Waar echter de grens ligt tussen veilige en onveilige blootstelling is niet precies gekend. Bij gezonde proefdieren zijn duidelijke negatieve effekten gesignaleerd bij TBT-toedieningen van 0,1 mg per dag per kilo lichaamsgewicht. Het is echter zeer goed mogelijk dat bepaalde mensen al schade kunnen oplopen bij veel kleinere hoeveelheden. Daarom worden bij het aanbrengen van antifouling verf in scheepswerven hoge eisen gesteld aan de arbeidshygiëne. De MAC-waarde (de maximaal aanvaardbare koncentratie waaraan de werknemers gedurende een werkdag mogen worden blootgesteld) voor organotinverbindingen is laag, nl. 0,1 mg/m^3 ingeademde lucht (als tin).
De negatieve effekten die bij langdurige inname van aanmerkelijke hoeveelheden triorganotinverbindingen kunnen optreden zijn onder andere (Pereboom, 1986):

- een minder goed funktioneren van de immune afweer tegen infektieziekten
- chromosomale afwijkingen
- tekort aan rode bloedlichaampjes
- stoornissen in het funktioneren van de hersenen, zoals aanvallen van woede en depressiviteit

5.4 EFFEKTEN OP MARIENE MIKRO-ORGANISMEN

In tabel 6 is de toxiciteit van triorganotinverbindingen voor mikro-organismen weergegeven.

Triorganotinverbindingen zijn zeer giftig voor fyto- en zoöplankton. Voor aangroeiwerende verven is dit uiteraard de bedoeling.

5.5 EFFEKTEN OP GROTERE MARIENE ORGANISMEN

De toxiciteit van triorganotinverbindingen voor grotere waterorganismen is opgenomen in tabel 7.

Vooral jonge ontwikkelingsfasen van weekdieren (voornamelijk de larven van mollusken) en vissen blijken zeer gevoelig voor TBT-verbindingen. Bij TBT-koncentraties in de orde van enkele tienden van een mikrogram tot enkele mikrogrammen per liter water treedt reeds sterfte op. Volwassen vissen en schelpdieren zijn relatief meer resistent tegen akute effekten, maar blijken toch ook op sublethaal niveau extreem gevoelig voor de triorganotinverbindingen. Deze sublethale effekten zijn in bepaalde gevallen omkeerbaar. Als bijvoorbeeld misvormde oesters terug in zuiver water (zonder TBT) worden geplaatst, wordt in vele gevallen hun groei terug normaal.

Ook TPT blijkt zeer toxisch te zijn voor bepaalde waterdieren. Blootstelling aan enkele tienden van een µg TPT per liter water kan bijvoorbeeld bij vissen het funktioneren van enzymen verstoren. Zulke koncentraties komen voor in sloten van akkerbouwgebieden waar aardappelen worden verbouwd. Deze verbindingen stapelen zich op in de dunne oppervlaktelaag van het water. In deze laag zijn de koncentraties van deze tinverbindingen een faktor 10.000 hoger dan in de rest van het water en vormen vooral een gevaar voor die waterdieren die veelvuldig met deze laag in kontakt komen (Pereboom, 1986).

5.6 VOORGESTELDE ACCEPTABLE DAILY INTAKE (ADI) VOOR DE MENS

Voor het vaststellen van de ADI is een bepaling nodig van de maksimale dosis die, over een mensenleven toegediend, als veilig kan beschouwd worden. Een komitee van het Japanse Ministerie van Volksgezondheid heeft een waarde voorgesteld van 1,6 µg $TBTO.kg^{-1}$ lichaamsgewicht (UNEP, 1988).

In 1971 stelde de FAO/WHO een ADI voor van 0,5 $\mu g.kg^{-1}$ lichaamsgewicht voor TPTAc, TPTOH en TPTCl. Hierbij werd een veiligheidsfaktor van 100 gehanteerd.

5.7 BIOKONCENTRATIEPOTENTIAAL

Een biokoncentratiefaktor is een vermenigvuldigingsfaktor die de koncentratie in het weefsel vergelijkt met de koncentratie in het water waarin een organisme zich bevindt (Annema, 1988).

Sommige waterbakteriën zijn resistent ten opzichte van triorganotinverbindingen. Ze zijn in staat om triorganotinverbindingen te akkumuleren (3,7-7,7 mg tin per gram drooggewicht). Dit is een adsorptieproces en geen detoxifikatie. Het gevolg hiervan is dat TBT via deze bakteriën in de voedselketen kan akkumuleren (Blair, 1982).

Enkele literatuurgegevens voor wat betreft de akkumulatie in zee-organismen :

- Voor zoutwater fytoplankton werd een biokoncentratiefaktor van maximaal 90 voor verbindingen als monomethyltin-, dimethyltin- en trimethyltinchloride (MMTCl, DMTCl, TMTCl) gevonden. Zoöplankton bleek TBTO zeer snel te akkumuleren (Hall, 1985).

- De blauwe mossel (Mytilus edulis) akkumuleert TBTO. De belangrijkste akkumulatie treedt op door de ingestie van fytoplankton afkomstig van met TBT verontreinigd water. Wanneer deze mossels terug in zuiver water worden gebracht is de zuiverings-halveringstijd ongeveer 14 dagen (Laughlin et al., 1986b).

- Bij de jonge Pacifische oester (Crassostrea gigas) en de Europese platte oester (Ostrea edulis) die in "flow-through"-experimenten behandeld werden met 0,15 μg $TBT.l^{-1}$ werd na 5-10 dagen een evenwicht bereikt. De biokoncentratiefaktor was 1.000-5.000 voor de Europese platte oester en ongeveer 6.000 voor de Pacifische oester (Waldock et al., 1983). De zuivering van TBT uit de oesters gaat snel (ongeveer 50 % in 6 dagen).

- In een gekontamineerd estuarium koncentreerden Pacifische oesters TBT tot een koncentratie die meer dan 16.000 keer groter was dan de koncentratie in het zeewater. De zuivering van deze oesters duurde langer dan de verwijdering van organotin uit het water.

- Voor slakken, krabben en andere weekdieren werd aangetoond dat ook akkumulatie via de voedselketen een belangrijke faktor is naast de direkte opname uit water. Krabben die door middel van direkte opname uit water organotinverbindingen kregen toegediend, hadden reeds na 2 dagen een evenwicht bereikt met een biokoncentratiefaktor variërend van 50 tot 250, afhankelijk van het weefsel. Wanneer voedsel werd toegediend waarin organotinverbindingen geakkumuleerd waren, was na vier dagen nog geen evenwicht bereikt (biokoncentratiefaktor 500-4.400, afhankelijk van het weefsel) (Ham, 1987).

TBT-verbindingen degraderen in vivo in vissen tot DBT-, MBT-verbindingen en uiteindelijk tot anorganische tinprodukten (Blunden, 1984). Van de geakkumuleerde TBTO is in vissen na 58 dagen nog 80 % als TBT aanwezig (Ham, 1987).

In een studie naar de uitscheiding en akkumulatie van TBTO in muizen bleek dat van de opgenomen organotinverbindingen meer wordt uitgescheiden dan geakkumuleerd (Ham, 1987).
TPT-verbindingen bleken een week na toediening bij ratten voor 88 % via de faeces uitgescheiden te worden; voor 3 % via de urine. TBTO wordt preferentieel geakkumuleerd in de nieren, de lever en de lipiden.

6. *TRANSFORMATIES VAN TIN EN ORGANOTINVERBINDINGEN IN HET MILIEU*

6.1 ANORGANISCH TIN

Het tinion in anorganische tinverbindingen wordt in zuurstofrijk water gemakkelijk omgezet van Sn^{2+} tot Sn^{4+} in ongeveer 2 dagen. Sn^{4+} is thermodynamisch stabieler dan Sn^{2+} zodat kan verwacht worden dat de anorganische tin in het milieu zal aanwezig zijn in de geoxydeerde vorm, Sn^{4+}. In het akwatisch milieu zijn dit vooral de hydroxyoxydes $Sn(OH)_4$, $SnO(OH)_2$ en $SnO(OH)_3$ (UNEP, 1988).

De mogelijkheid dat anorganisch tin kan gemethyleerd worden is ekotoxikologisch zeer belangrijk. Door methylatie worden meer toxische en meer mobiele species gevormd. Het tin wordt gemethyleerd onder invloed van mikro-organismen in het slib. Hoewel hierover nog weinig bekend is, kan dit resulteren in MMT-, DMT- en TMT-verbindingen. Dit wordt ook reeds vermeld voor wat betreft zeewater en estuaria (UNEP, 1988). Jackson et al. (1982) bijvoorbeeld vonden dat zuivere Pseudomonaskulturen Sn^{4+} omzetten naar TMT-verbindingen.

Naast biomethylering van anorganisch tin zijn er ook (omstreden) aanwijzingen dat butyltinverbindingen gebiomethyleerd worden.

6.2 ORGANOTINVERBINDINGEN

6.2.1 Algemeen

De **degradatie** van een organotinverbinding kan worden gedefinieerd als de progressieve verwijdering van organische groepen van het tinatoom (Blunden, 1984). Degradatie houdt dus in dat de Sn-C binding breekt.

$$R_4Sn \text{ ---> } R_3SnX \text{ ---> } R_2SnX_2 \text{ ---> } RSnX_3 \text{ ---> } SnX_4$$

De degradatieprodukten van TBT zijn dus DBT, MBT en anorganische tin.

Dit stapsgewijs verlies van organische groepen van het tinatoom is een aantrekkelijk aspekt van organotinverbindingen omdat dit gepaard gaat met een geleidelijke daling van de potentiële toxiciteit.

Algemeen is er overeenstemming omtrent de waarnemingen dat TBT- en TPT-verbindingen onder normale omstandigheden eerder traag afbreekbaar zijn in water en sedimenten.

Processen aan de grondslag van de degradatie zijn :

- ultraviolet (U.V.)-straling
- biologische splitsing - biodegradatie
- chemische splitsing
- gamma-straling
- thermische splitsing

6.2.2 U.V.-straling

U.V.-licht is dit deel van het elektromagnetisch spektrum met een golflengte tussen 10 nm en 400 nm.

Wat betreft de U.V.-straling werden reeds talrijke studies uitgevoerd die dezelfde resultaten geven, namelijk hoe korter de golflengte (hogere energie), hoe sneller de degradatie (Barnes et al., 1973). Een golflengte lager dan 200 nm geeft echter geen degradatie ten gevolge van de absorptie door de lucht. In de praktijk is het echter zo dat het zonlicht dat het aardoppervlak bereikt meestal samengesteld is uit golflengten die hoger zijn, namelijk boven de 290 nm.

U.V.-licht met een golflengte van 200 nm bezit een energie van 600 $kJ.mol^{-1}$ en blauw licht met een golflengte van 400 nm bezit een energie van 300 $kJ.mol^{-1}$. Aangezien de gemiddelde dissociatie-energie voor de Sn-C-binding ongeveer 210 $kJ.mol^{-1}$ bedraagt, is de energie van het zonlicht dat het aardoppervlak bereikt voldoende om de binding te breken, op voorwaarde uiteraard dat het licht geabsorbeerd wordt.

Hieronder zijn de belangrijkste punten opgesomd die over de fotolyse in de literatuur werden teruggevonden :

- de experimenteel gemeten halveringstijden onder invloed van zonlicht voor TBT, variëren tussen 18 en meer dan 89 dagen;

- onderzoeken uitgevoerd door M&T Chemicals (Nederland) hebben echter aangetoond dat de fotolytische degradatie van TBT een snel proces is (2-3 dagen halveringstijd) bij intense U.V.-straling;

- gemeten halveringstijden van TBTCl onder artificieel U.V.-licht van 350 nm variëren tussen meer dan 18 dagen in de afwezigheid van fulvozuren en 6 dagen in de aanwezigheid van fulvozuren (Maguire et al., 1983);

- wanneer gegevens van laboratoriumexperimenten geëxtrapoleerd worden naar in het milieu voorkomende fotolytische en fotochemische processen, moet er rekening mee worden gehouden dat deze reakties enkel kunnen optreden in de bovenste 2 m van het water (EEC, 1988). Op grotere diepte is de lichtintensiteit te gering. Volgens Maguire (1986) is zelfs al bij een diepte groter dan 0,5-1 m de degradatie door fotolyse verwaarloosbaar en overheersen andere degradatieprocessen.

De studies van de U.V.-degradatie van organotinverbindingen in water kregen minder aandacht, waarschijnlijk doordat hun lage wateroplosbaarheid de analyse bemoeilijkt. Het schijnt echter mogelijk dat in ondiep en proper water de splitsing van de Sn-C binding gebeurt ten gevolge van fotolyse. Dit is in overeenstemming met de bevindingen van Maguire et al. (1983) dat TBT-verbindingen geen butylgroepen verliezen in het donker.

Fotolyse is duidelijk minder belangrijk als degradatiemechanisme in situaties waar er geen blootstelling is aan direkt zonlicht, zoals in de subbodems en mariene sedimenten en in de "subsurface" van water (d.w.z. meer dan 0,5-1 m diep) (Maguire, 1986) door de geringe penetratie van U.V.-licht in het water. In deze omstandigheden worden de andere degradatieprocessen belangrijker.

Bij het vergelijken van laboratoriumresultaten met het gedrag in het milieu, moet onthouden worden dat :

- voor in situ gedragingen bij een golflengte van 300 nm de intensiteit van het zonlicht klein is, zodat een halveringstijd van ongeveer 1 dag waargenomen in het labo voor de fotolyse van TBTCl bij deze golflengte, niet representatief is (Maguire et al., 1983)

- fulvozuren die in de meeste oppervlaktewateren aanwezig zijn, de fotolysesnelheid bij 300 en bij 500 nm verhogen met een faktor 2 tot 3;

6.2.3 Biologische degradatie

Biologische degradatie is vooral belangrijk als de organotinverbindingen niet direkt aan licht worden blootgesteld, bijvoorbeeld in de sedimenten.

De belangrijkste bevindingen uit de literatuur zijn :

- Barnes et al (1973, geciteerd door Blunden en Chapman, 1982) vonden dat TPTAc in bodems gedegradeerd wordt tot anorganisch tin met vrijstelling van CO_2. Daar deze degradatie niet optrad in steriele bodems en eveneens door de vrijstelling van CO_2, besloten ze dat de degradatie zou kunnen veroorzaakt zijn door mikro-organismen;

- eenzelfde resultaat werd waargenomen door Blunden en Chapman (1982) voor de degradatie van TBTO in bodems;

- biodegradatie van organotinverbindingen door mikro-organismen is vooral belangrijk in situaties waar de verbindingen niet direkt aan licht worden blootgesteld, bv. in de sedimenten (zeebodem);

- de biodegradatie van TPTF, TBTO en TBTF in de bodem, verloopt sneller onder aërobe dan anaërobe kondities (Sheldon, 1978);

- transformatie door mikro-organismen in estuaria en kustwateren is mogelijk maar verloopt traag tot middelmatig traag. De biodegradatie halveringstijden bedragen enkele weken;

- de degradatie van TBT door grote hoeveelheden algen schijnt ook een effektief biodegradatieproces te zijn met een halveringstijd van 25 dagen (Maguire et al.,

1984). Dit proces resulteert meestal in de vorming van DBT. In water met chlorofylkoncentraties van 3 en 12 $\mu g.l^{-1}$ is de halveringstijd van TBT respektievelijk 9 en 4 dagen (Lee et al., 1987);

- door Olson en Brinckman (1986) werd aangetoond dat de biodegradatie van TBT in estuaria tijdens de winter een traag proces is, terwijl bij 23 °C de halveringstijden variëren tussen 2 en 4 weken in het donker en tussen 1 tot 2 weken onder artificieel licht.

Organismen van hogere trofische niveaus spelen waarschijnlijk geen rol in de degradatie van organotinverbindingen.

6.2.4 Chemische degradatie

Chemische degradatie zou een onbelangrijke rol spelen onder normale omstandigheden.

6.2.5 Gamma-straling

Gamma-straling heeft weinig effekt op de degradatie in het milieu door de geringe intensiteit van de natuurlijke straling aan het aardoppervlak.

6.2.6 Thermische splitsing

Ook thermische splitsing is weinig belangrijk in het milieu doordat de Sn-C binding stabiel is tot temperaturen van meer dan 200 °C (Blunden, 1984). Toch kan deze thermische degradatie een signifikante rol spelen bij het reduceren van de input van organotinverbindingen in het milieu, meer bepaald bij de verbranding van PVC-bevattend afval en andere met organotin behandelde materialen (WHO, 1989).

6.2.7 Besluit

Momenteel is het moeilijk het relatief belang te onderzoeken van de fotolytische en biologische mechanismen voor de degradatie van TBT. Toch blijken deze 2 mechanismen het belangrijkste deel van de degradatie voor hun rekening te nemen. In estuaria spelen

vooral de mikrobiële aktiviteit en grote aantallen mikro-algen een signifikante rol bij de TBT degradatie.

Onder voor afbraak relatief gunstige omstandigheden (zomerse temperaturen, oplossing in het oppervlaktewater) duurt de afbraak van een verbinding als TBTO toch nog enkele maanden.
Bij "kamertemperatuur" wordt de koncentratie TBTO in de bodem in 15-20 weken gehalveerd. Organotinverbindingen zijn derhalve in bodem en oppervlaktewater bij zomerse temperaturen waarschijnlijk matig afbreekbaar.

Er zijn aanwijzingen dat de in het bodemslib aanwezige organotinverbindingen zeer langzaam afbreken, terwijl ook onder koude omstandigheden en bij afwezigheid van mikro-organismen weinig afbraak optreedt.

Dit alles maakt het waarschijnlijk mogelijk dat bij aanhoudend gebruik van deze middelen in het bodemslib van oppervlaktewater en in het grondwater sprake kan zijn van geleidelijk stijgende koncentraties organotinverbindingen.

7. ALTERNATIEVEN

Door de problemen met TBT en de recente Europese Richtlijn 89/677/EEG (achtste wijziging van Richtlijn 76/769/EEG betreffende de onderlinge aanpassing van de wettelijke en bestuursrechterlijke bepalingen der Lidstaten inzake de beperking van het op de markt brengen en van het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen en preparaten) houdt de industrie rekening met een totaalverbod op het gebruik van aangroeiwerende verven die deze stoffen bevatten en kijkt reeds jarenlang uit naar mogelijke alternatieven.

Het tegenwoordig meest gebruikte alternatief is de koperhoudende zelfslijpende copolymere aangroeiwerende verf.

7.1 AANGROEIWERENDE VERVEN IN GEBRUIK

7.1.1 Koperhoudende (koperoxyde) antifoulings

Deze koperoxyde-bevattende aangroeiwerende verven zijn niet zeer populair bij de scheepseigenaars omwille van enkele belangrijke nadelen. Momenteel is dit, naar ons weten, de enige alternatieve aangroeiwerende verf die in België wordt toegepast.

Doorgeest van het Verfinstituut TNO in Delft vermoedde in 1987 dat weer zal teruggegrepen worden naar het traditionele koperoxyduul ter vervanging van de organotinbevattende antifouling verven. Uit onze kontakten met verfproducenten, vooral in Nederland, kan hetzelfde worden gekonkludeerd. Sommigen zijn ervan overtuigd dat het onmogelijk is om een selfpolishing copolymere aangroeiwerende verf op basis van

koperoxyduul te produceren die even effektief is als diegene gebaseerd op TBT. In de praktijk is het dus zo dat een groot deel van de alternatieve koperhoudende zelfslijpende copolymere verven een klein percentage TBT bevatten teneinde de effektiviteit te verhogen. Toch blijft dat, zelfs indien geen TBT in de verf gebruikt wordt, dit alternatief niet echt bevredigend is op ekologisch vlak omwille van de hoge koperkoncentratie die vereist is om een effektieve verf te bekomen (25-50 %). Dit betekent dat de hoeveelheid organotinverbinding nodig om aangroei te voorkomen 5 tot 10 maal lager is dan de benodigde hoeveelheid koperoxyde.

Tegenwoordig bestaan ook koperhoudende antifoulings met teflon als hulpmiddel. Deze hebben als voordeel dat slechts heel dunne lagen gebruikt worden. Die hoeven dus niet afgeschuurd te worden voor het herschilderen.

Algemene voordelen van koperhoudende antifouling :

- het gebruik van koperoxyduul in antifoulings is minder schadelijk voor het mariene milieu dan TBT-verbindingen doordat koper minder toxisch is dan TBT. Beaumont en Budd (1984) bijvoorbeeld vonden dat TBT tenminste 1.000 keer toxischer is voor mossellarven dan koper (Beaumont, 1984);

- bij een onderzoek uitgevoerd door de ANWB (1979) werd besloten dat koper reeds in zeewater voorkomt in zulke koncentraties dat het niet waarschijnlijk is dat door het gebruik van antifoulings zoveel wordt toegevoegd dat schade optreedt;

- koperoxyde is effektief voor een breed spektrum van mariene organismen (bakteriën, diatomeeën, algen, grassen, hydroïden, sponzen, manteldieren, ringwormen, mosdiertjes, zeepokken, schelpdieren en eventueel andere).

Algemene nadelen :

- het gebruik van koperhoudende antifoulings is duurder voor de gebruiker doordat de boten vaker in dok moeten aangezien koperoxyduul minder geleidelijk wordt afgegeven dan TBT waardoor de effektieve levensduur van de verf korter wordt (2 jaar, vergelijkbaar met klassieke harde aangroeiwerende verven);

- het afbikken van de verflaag leidt plaatselijk toch tot zeer hoge koncentraties in het water en het havenslib. De reden is dat in jachthavens geen opvang plaatsvindt van het verontreinigd spoelwater (Annema, 1988);

- koperhoudende antifoulings kunnen niet gebruikt worden op stalen schepen omdat er anders onder water elektrolyse ontstaat waardoor het metaal van de scheepshuid zwaar wordt aangetast. Toch varen momenteel een paar vrachtschepen op de

wereldzeëen die onder water voorzien zijn van dunne lagen koper-nikkel op de scheepshuid gelijmd of gelast. Door gebruik te maken van goede verfsystemen en speciale lastechnieken schijnt het elektrolysegevaar bezworen te kunnen worden. Ook op polyesterboten is het heel goed mogelijk het onderwaterschip met een dunne koperplaat te bekleden (Martens, 1986);

- veel koperhoudende antifouling verven bestaan voor meer dan 55 % uit biociden. Slechts enkele bevatten minder dan 25 %. Deze laatste werken echter minder effektief (Van der Luit, 1987).

Het ideaal is natuurlijk een romp die nooit aangroeit waardoor het schoonmaken of het aanbrengen van een aangroeiwerende laag overbodig wordt. Deze ideale romp zou moeten gemaakt zijn van een materiaal dat de aangroei verhindert of dat enkel een zwakke binding van de aangroei toelaat, waardoor deze door relatief zwakke mechanische krachten (zoals het gewicht van de aangroei of de beweging van het schip door het water) zou loslaten. Indien nodig zou de romp van het schip routinematig kunnen worden schoongemaakt.

Alhoewel een coating die niet aangroeit nog geen realiteit is, zijn toch al stappen genomen om coatings met een lage oppervlaktespanning (eenvoudig schoon te maken) te formuleren. De belangrijkste zijn de fluoropolyurethaan aangroeiwerende laag en de silikonenelastomeren. Deze beide alternatieven zijn niet toxisch voor het milieu en de mariene organismen.

7.1.2 Niet-toxische aangroeiwerende systemen (Brady et. al., 1987)

Fluoropolyurethaan-coating

Gefluoreerde polyurethaan coating waaraan poly(tetrafluoroëthyleen) (PTFE) in poedervorm is toegevoegd, werden reeds met sukses getest op het terrein gedurende een tiental jaar. Deze coatings, die aangebracht worden op één of meerdere lagen grondverf, vormen een oppervlak dat de aanhechting van aangroeiende organismen weerstaat.

De coating wordt harder door de koncentratie PTFE te verminderen van 38 % naar 24 %. Hierdoor wordt ondergraving en beschadiging van de coating door zeepokken verhinderd.

Hoewel deze coating een lage oppervlaktespanning heeft, is toch nog een regelmatige schoonmaak van de scheepsromp vereist.

Silikonenelastomeren

De studie van deze aangroeiwerende coating is nog in een beginstadium.

Het opbrengen van een silikonenrubber op het onderwaterschip (experimenten van Shell, International Paint) maakt dat de aangroei zeer gering is (behandelde oppervlakken weerstaan aangroei gedurende tien jaar) en de adhesie van de aangroeiende organismen zeer laag. De adhesie wordt nog verlaagd door de toevoeging van 5 % fenylmethylsilikonen-vloeistof.

Een andere niet-toxische silikonen aangroeiwerende coating is op basis van methyl-trimethoxysiloxaan. Deze verf geeft ongeveer dezelfde resultaten als de cellulose-acetaatlakken. Uit testen in Alexandria (Egypte) en Miami (Florida) bleek dat wanneer deze verven werden aangebracht op met een zinkchromaatgrondlaag behandelde panelen, de aangroei 40 dagen weerstaan wordt.

Over de levensduur van de silikonenelastomeren-coating en het schoonmaken van de behandelde oppervlakken is geen informatie beschikbaar.

De fluoropolyurethaan- en silikonenelastomeren-coatings bieden goede vooruitzichten voor de toekomst als aangroeiwerende coatings die geen schadelijke effekten hebben op het milieu. Het is echter nog onduidelijk wanneer deze verven in de handel komen.

Chloorrubber

Coatings op basis van chloorrubber hebben last van kalkaanslag (fosfaten) die de laag afsluiten waardoor het schip aangroeit (Martens, 1986).

Veranderen van de (mikro)oppervlaktestruktuur

Een ander alternatief is het veranderen van de (mikro)oppervlaktestruktuur van de bovenste verflaag zodat de zeeorganismen zich er minder makkelijk kunnen op hechten. Daarbij moet gedacht worden aan een plastiek coating met een bepaalde struktuur of een coating waarin kontinu een lichte elektrische lading aanwezig is (Van Kasteren, 1987).

Afbreekbare biociden

Het gebruik van afbreekbare biociden in de verf heeft als nadeel dat het biocide maar tegen

één of enkele organismen werkzaam is (Van Kasteren, 1987).

7.1.3 Onderhoud

Jaarlijks *borstelen en schrobben* van het schip is verreweg het milieuvriendelijkste alternatief. Voor de pleziervaarder is dit mogelijk want eventuele aangroei betekent enkel dat het schip gedurende het vaarseizoen wat langzamer gaat varen. Dit kan verholpen worden door de boot regelmatig te laten schoonspuiten.

Voor grote schepen is dit alternatief momenteel ekonomisch niet haalbaar door het buiten gebruik zijn van het schip, de achterstand op het vaarschema en de kostprijs van de operatie.

Hierdoor is het meest efficiënt en goedkoop alternatief het onderwaterschoonmaken van de romp. Een Belgische firma heeft recent een niet-toxische en schijnbaar effektieve techniek ontwikkeld voor het onder water schoonmaken van de romp van schepen. Deze methode heeft enkele belangrijke voordelen, zoals preventief effekt, geen onnodige immobilisatie van het schip, eenvoudige infrastruktuur en geen gebruik van toxische aangroeiwerende stoffen.

Aangezien het momenteel nog onmogelijk blijkt om een schip te laten varen zonder een aangroeiwerende coating, moet rekening gehouden worden met het feit dat aangroei soms slechts op bepaalde delen van de romp optreedt (bv. aan de waterlijn en een klein stuk eronder). Het heeft dus weinig zin om aangroeiwerende verven te gebruiken op die gedeelten waar nooit aangroei voorkomt. Het is ook zinloos om een aangroeiwerende verf aan te brengen die in korte tijd veel aangroeiwerende stoffen vrijgeeft in een gebied met weinig of geen aangroei.

Voor jachten zou het *slechts tweejaarlijks hernieuwen van de aangroeiwerende verf* naast de financiële besparing aan verf en de flinke vermindering van de onderhoudswerkzaamheden eveneens een halvering van de huidige vervuiling van de winterberging tot gevolg hebben.

7.2 LAND- EN TUINBOUW

7.2.1 Een vermindering van de introduktie van organotinverbindingen in de ***geïntegreerde akkerbouw*** is mogelijk door :

- het gebruik van fentin in de aardappelteelt af te bouwen door een geforceerde introduktie van Phytophtora-resistente aardappelvariëteiten; thans zijn reeds diverse Phytophtora-resistente variëteiten voorhanden; zoals Irene, Eba, Pimpernel, Hertha en Kondor (Pereboom, 1986);

- een ruimere vruchtwisseling toe te passen;

- de bedrijfshygiëne te verbeteren.

7.2.2 In de ***tuinbouw*** bestaan voor veel tinhoudende pesticiden reeds tinvrije alternatieven. Een veel gebruikte organotinverbinding, cyhexatin, is op basis van giftigheidsgegevens onlangs verboden in Nederland (Annema, 1988).

7.2.3 De spint- en luisbestrijding met organotinverbindingen vervangen door ***biologische bestrijding***. Deze is overigens reeds operationeel in de kastuinbouw (Pereboom, 1986).

7.3 HOUTVERDUURZAMING

- Toepassing van zinknaftenaat (bv. Tencosol, Zinknaftenaat) en eventueel polyboraat is in dit geval een voor de mens minder schadelijk alternatief (Pereboom, 1986) in vergelijking met andere houtverduurzamingsmiddelen als men het hout chemisch wil konserveren.

- Een ander alternatief is de jaarlijkse kontrole van het hout en het regelmatig bijhouden van het schilderwerk. Op die manier moet het hout niet noodzakelijk behandeld worden met houtverduurzamingmiddelen.

7.4 STABILISATOREN IN PVC

De betrokken industrie verwacht een grote groei van het gebruik van organotinverbindingen voor de stabilisatie van PVC. De voorhanden zijnde alternatieve stabilisatoren (calcium/zink-, cadmium-, lood-, antimoonstabilisatoren, ...) zijn over het algemeen nog milieu-onvriendelijker dan de stabilisatoren op basis van organotin (Annema, 1988).

Als voorbeeld worden de Cd-stabilisatoren aangehaald waarvoor omwille van de negatieve ekologische effekten op internationaal vlak (EEG, Parijse Kommissie) voorstellen bestaan om hun gebruik te verbieden.

Het voorstel van een richtlijn van de Raad van de Europese Gemeenschappen houdende tiende wijziging van richtlijn 76/769 verbiedt het gebruik van Cd en Cd-verbindingen als stabilisator in een aantal eindprodukten die uit PVC en copolymeren daarvan zijn vervaardigd. Hun gebruik is enkel nog toegelaten wanneer dit om veiligheidsredenen vereist is.

In de Parijse Kommissie werd een voorstel van een PARCOM Aanbeveling uitgewerkt waardoor tegen 1992 het gebruik van Cd als stabilisator moet uitgebannen zijn (PARCOM 12/5/4). Uitzondering zijn de toepassingen waarvoor nog geen effektieve alternatieven bestaan, zoals PVC raam- en deurprofielen, bouwpanelen, ...

8. OVERZICHT VAN HET GEBRUIK VAN ORGANOTINVERBINDINGEN IN BELGIE

Hiervoor werden uit de literatuur tal van gegevens verzameld betreffende de triorganotinverbindingen. Hieruit blijkt dat de TBT-verbindingen de meest toxische zijn waaraan de meeste aandacht moet besteed worden. Uit metingen in Nederland blijkt dat TPT-verbindingen in aanzienlijke hoeveelheden in het water en het sediment kunnen voorkomen ten gevolge van hun gebruik in bestrijdingsmiddelen in de aardappelteelt.

Voor de toestand in België wordt, in analogie hiermee, naast het beschrijven van het voor het milieu meest schadelijke gebruik van de TBT-verbindingen in aangroeiwerende verven ook de toepassing van TPT-verbindingen in de landbouw onderzocht.

8.1 ORGANOTINVERBINDINGEN IN AANGROEIWERENDE VERVEN

Met het oog op de geplande maatregelen op internationaal vlak om aangroeiwerende verven op basis van TBT-verbindingen te verbieden of aan sterke beperkingen te onderwerpen, werd nagegaan wat de toestand is in België.

Ook werd gepoogd na te gaan wat het effekt zou zijn van een algemeen verbod op het gebruik van TBT-bevattende aangroeiwerende verven. Daartoe is het uiteraard belangrijk te weten wat het gebruik of het potentieel gebruik is. Verder is het ook belangrijk om een idee te hebben van de hoeveelheden die in onze Belgische wateren en de Noordzee kunnen terechtkomen.

Door een gebrek aan koncentratiemetingen van triorganotinverbindingen in water, en meer specifiek TBT-verbindingen, werd de studie beperkt tot benaderende berekeningen op basis

van het aantal schepen, de verkoop en het gebruik van aangroeiwerende verven, de koncentratie aan TBT-verbindingen in verf, de gemiddelde uitlogingssnelheid van het biocide, enz.

8.1.1 Gebruik

- Aangroeiwerende verven worden gebruikt op alle soorten schepen die met het zeewater in aanraking komen, d.w.z. op pleziervaartuigen, vissersschepen, pakketboten, car-ferrys, draagvleugelboten, hydrografische schepen, politie- en douaneschepen, bebakeningsschepen, koopvaardijschepen, tankers, enz.

- Ook onderwaterstrukturen, zoals boeien, worden behandeld.

- In het buitenland gebruikt men eveneens aangroeiwerende verven op de koel-installaties van elektriciteitsbedrijven en de industrie.
  Volgens de verfproducenten zijn de koeltorens (ruwe beton) en de recirkulatiesystemen van de elektriciteitscentrales in België niet met aangroeiwerende verf behandeld.

  Biologen van de Katholieke Universiteit van Leuven onderzoeken het gebruik van aangroeiwerende verven in het koelwater van de kerncentrale van Doel. Dit onderzoek staat uitsluitend in het teken van de marikultuur die bedreven wordt in het koelwater (brakwater). Aanleiding voor deze studie waren aangroeiproblemen in het recirkulatiesysteem van de koeltoren.

  Vragen waarop deze studie een antwoord zoekt, zijn :

  - Kan het gebruik van aangroeiwerende verf op de koeltoren de reproduktie van de gekweekte soorten beïnvloeden ?
  - Wat is de indirekte invloed van het gebruik van aangroeiwerende verven op schepen ?

  Om hierop een antwoord te vinden, wordt nagegaan welke coating hier het best kan toegepast worden. Momenteel probeert men allerhande verven en biociden uit, zoals verven op basis van koperoxyduul, vrijhouden van aangroei door behandeling met chloor. Verven op basis van TBT worden niet uitgetest.

8.1.2 Produktie en verkoop

In België worden, volgens de informatie van buitenlandse verfproducenten, verfverdelers en hun federatie, geen aangroeiwerende verven op basis van TBT geproduceerd. Dit betekent zeker niet dat deze verven niet in België te verkrijgen zijn. Ze worden voornamelijk ingevoerd uit Denemarken, Nederland en Groot-Brittannië.

Jammer genoeg zijn er geen cijfers beschikbaar over de in- en uitvoer van aangroeiwerende verven. De rubricering van verfprodukten voor de kontrole aan de grens is onvoldoende gedetailleerd. Bijgevolg konden de cijfergegevens omtrent de verkoop enkel bekomen worden door kontaktname met de verfproducenten en -verdelers.

In België is de markt van organotinbevattende aangroeiwerende verven verdeeld over een 5-tal belangrijke verffabrikanten. Op basis van hun verkoopscijfers in België werd een schatting gemaakt van het gebruik van triorganotinhoudende aangroeiwerende verven.

Pleziervaartuigen

In 1988 werden in België ongeveer 3.500 liter TBT-houdende zelfslijpende copolymere verven voor jachten verkocht. De verkoop van klassieke harde TBT-bevattende aangroeiwerende verven voor jachten is verwaarloosbaar.

Aan de hand van deze verkoopscijfers van jachtverf kan geschat worden dat 30 % van de jachten (op een totale schatting van 4.000 jachten, zie tabel 8) zijn behandeld met TBT-bevattende zelfslijpende copolymere aangroeiwerende verf.

Voor de overige jachten (70 %) worden alternatieve verven gebruikt, vooral klassieke harde verven op basis van koperoxyduul.

Bij pleziervaartuigen is het relatief gemakkelijk om over te schakelen op alternatieve verven daar de jachten toch meestal jaarlijks herschilderd worden, waardoor de doeltreffendheid minder belangrijk is. Volgens de belangrijkste verdeler van TBT-bevattende aangroeiwerende verven voor jachten in België (3/4 van de verkoop), zullen aangroeiwerende verven voor jachten op basis van TBT geheel verdwijnen. Ze zullen vervangen worden door kombinaties van koperoxyde met andere biociden, zoals koperthiocyanaat en ziram. In Nederland werd de ban op tinhoudende aangroeiwerende verven voor jachten reeds van kracht op 1 januari 1990. Aangezien 3/4 van de in België gebruikte TBT-houdende aangroeiwerende verven voor jachten uit Nederland afkomstig zijn, zal deze maatregel waarschijnlijk ook in België een impakt hebben. Bij ongewijzigd beleid zullen na deze datum wel nog restanten die bij de verdelers staan, verkocht worden.

Grotere schepen

Hieronder worden vissersschepen, pakketboten, car-ferrys, draagvleugelboten, hydrografische schepen, politie-en douaneschepen, bebakeningsschepen, koopvaardijschepen, tankers, enz verstaan.

Voor deze schepen werd in 1988 in ons land ongeveer 165.000 l TBT-houdende aangroeiwerende verf verkocht waarvan 60.000 l klassieke harde verf en 105.000 l zelfslijpende copolymere verf.

Volgens de verffabrikanten worden de grootste schepen uitsluitend met zelfslijpende copolymere verf behandeld. Alhoewel algemeen blijkt dat het tinpercentage bij copolymere verven hoger ligt dan bij klassieke harde verven komen de organotinverbindingen in de copolymere verven meer gespreid in de tijd vrij waardoor de verven minder vaak moeten vernieuwd worden (drogedokintervallen van 3 à 5 jaar voor zelfslijpende copolymere verven en van 2 jaar voor klassieke harde verven).

De meeste fabrikanten beschikken reeds over TBT-vrije alternatieven, meestal op basis van koperoxyduul. Deze alternatieve verven, die meestal toch een klein percentage TBT bevatten, hebben volgens de meeste verffabrikanten echter nog altijd niet de kwaliteit van de tegenwoordig veel gebruikte zelfslijpende copolymere verven op basis van TBT. Als deze alternatieve verven op bredere basis gekommercialiseerd worden, zouden de reders in problemen kunnen komen. Enerzijds omdat de huidige drogedokintervallen van 5 jaar tot minder dan de helft (2 jaar) zouden gereduceerd worden, waardoor de beschermingsduur ongeveer dezelfde is als voor de klassieke harde verven, en anderzijds omdat er meer verf zal moeten gebruikt worden. Dit zal dus meer kosten voor de reders tot gevolg hebben. Slechts 1 verfleverancier zegt een effektieve tinvrije zelfslijpende copolymere aangroeiwerende verf op de markt te hebben gebracht. Deze firma gebruikt een hardere kopersamenstelling, namelijk copper-flakes. Copper-flakes beschermen namelijk beter tegen fouling dan de gewone koperoxyde.

8.1.3 Milieubelasting

Schilderen

Bij de binnenschepen, pleziervaartuigen en soms ook de vissersschepen wordt de verf meestal aangebracht met een borstel of roller. Voor schepen die op de kant of in het droogdok gebracht zijn, is bij toepassing van deze techniek het risiko voor waterverontreiniging zeer klein.

Bij grote schepen wordt de verf meestal aangebracht met behulp van een "airless spray"-systeem. Volgens de verffabrikanten is de milieubelasting (atmosfeer) hiervan als minimaal te beschouwen (kleiner dan 1 %). Volgens het CUWVO (1988) kunnen echter door verwaaien en overspray aanzienlijke spuitnevelverliezen optreden bij het verfspuiten, wat waterverontreiniging tot gevolg heeft. In een EEG-studie (1989) wordt melding gemaakt van 2-20 % emissie van verf door drift als de verf in openlucht "airless" wordt aangebracht.

Uitloging

Er bestaat geen twijfel over het feit dat de uitloging van triorganotinverbindingen uit aangroeiwerende verven lokaal problemen kan veroorzaken. Dit is vooral het geval voor jachthavens omwille van de aanwezigheid van veel schepen in een ondiep gebied met weinig wateruitwisseling. Hierbij is het voor ons land echter belangrijk op te merken dat alle jachthavens (uitgezonderd het Mercatordok te Oostende) aan de getijdenwerking onderhevig zijn, met verdunning van de toxische stoffen tot gevolg.

Stralen

d.w.z. het verwijderen van uitwendige aangroei en/of oude verflagen

Bij een schip dat met zelfslijpende copolymere verf behandeld is, moet de oude verflaag in theorie niet eerst verwijderd worden vooraleer het schip kan herschilderd worden, aangezien de verflagen afslijten door de wrijving van het water langs de romp. In dit geval is waterreinigen meestal voldoende. Hierdoor is de meest toegepaste techniek, vóór het herschilderen, de hogedruk waterreiniging (150/200/250 bar) gevolgd door een touch-up van de beschadigde gedeelten. Deze techniek is zeker de milieuvriendelijkste maar verwijdert de verflagen niet.

Als het toch nodig is om de oude verflagen te verwijderen, zijn de meest gebruikte technieken :

- afbijtmiddel
- solvent (voor 1-komponent verven)
- mechanisch : * schuurpapier (voor 2-komponent verven)
  * zand- of gritstralen
  * afbranden - afföhnen (400 - 500 °C)
  * afsteken met messen

Deze technieken kunnen zowel voor pleziervaartuigen als voor grote schepen toegepast worden. Voor **grote schepen** wordt naargelang de verf, de romp ofwel afgewassen met hogedruk waterreiniging, ofwel lichtjes gegritstraald om de bodem ruw te maken, ofwel volledig gezandstraald om de oude laag te verwijderen. Een andere soms gebruikte techniek voor grote schepen is het mechanisch afsteken van de romp met messen. U.S. Navy studies toonden aan dat per cm^2 60 mg TBT kan afgewassen worden door hoge druk waterreiniging (cfr. Waldock, 1988).

Gritstralen wordt door de verffabrikanten en de scheepsherstellingswerven als de meest milieuonvriendelijke techniek beschouwd. Toch wordt er op gewezen dat de milieuvriendelijkheid vooral afhankelijk is van de behandeling van de oude verfresten (bv. het vernietigen van straalmiddel en verfresten). Hierbij komt dat zand- en gritstralen niet alleen als nadeel hebben dat de oude aangroeiwerende verf wordt verwijderd, maar ook de onderliggende antikorrosieve lagen. Een ander nadeel is dat veel stof vrijkomt zodat het schip met een zeil omgeven moet worden om te verhinderen dat het stof (+biocides) in het water terechtkomt.

Voor **jachten**, die vaker worden herschilderd, worden andere technieken toegepast. De belangrijkste verdeler van aangroeiwerende verf voor jachten raadt zijn klanten een afbijtmiddel aan. Dit zou het meest vriendelijke alternatief zijn met betrekking tot het akwatische milieu, aangezien geen water gebruikt wordt en er dus geen run-off is. Bij het gebruik van deze techniek moet extra zorg gedragen worden voor een veilige vernietiging van de afvalstoffen die moeten beschouwd worden als chemisch afval. Ze kunnen bijvoorbeeld samengesteld zijn uit biocides, afbijtmiddel en mogelijk verbindingen als methylisoamylketon, trimethylbenzeen en methylethylketon.

Bij klassieke harde aangroeiwerende verven worden de oude verflagen meestal verwijderd vóór het herschilderen. De meest gebruikte technieken zijn zand-gritstralen en hogedruk waterreiniging.

Zowel voor de reiniging van schepen behandeld met klassieke harde aangroeiwerende verf als met zelfslijpende copolymere verf is het een must dat het afval afgeleverd wordt aan erkende verwervers en gestort op daartoe voorziene en erkende plaatsen.

Afhankelijk van de grootte van de schepen gebeurt het schoonmaken op een helling (slip) of in een droogdok.

8.1.4 Schatting van de hoeveelheid triorganotinverbindingen die in het mariene milieu terechtkomt

Momenteel is nog onvoldoende informatie verzameld om een nauwkeurige berekening uit te voeren van de hoeveelheid triorganotinverbindingen die vrijkomt ten gevolge van het aanbrengen van nieuwe en het verwijderen van oude verf.

Voor het schatten van de hoeveelheid triorganotinverbindingen die in het mariene milieu terechtkomt door uitloging, werden 3 verschillende benaderingen gebruikt :

1. Belgische bijdrage tot de totale triorganotin-input in het mariene milieu, gebaseerd op de hoeveelheid TBT-bevattende aangroeiwerende verf verkocht in 1988.
2. Belgische bijdrage tot de totale triorganotin-input in het mariene milieu, gebaseerd op de samenstelling van de Belgische vloot.
3. Mogelijke input van triorganotinverbindingen in de Belgische wateren.

Bij elke benadering werd uitgegaan van een aantal hypothesen.

Belgische bijdrage tot de totale triorganotin-input in het mariene milieu gebaseerd op de hoeveelheid TBT-bevattende aangroeiwerende verf verkocht in 1988

Jachten

Uitgaande van de verkoop van cirka 3.500 l TBT-bevattende zelfslijpende copolymere jachtverf in 1988, een gemiddelde koncentratie van 1 % TBTO, 18 tot 25 % TBTKop (TBTKop = 50 % Kop en 50 % TBT) en een gemiddelde dichtheid van 1,3 voor triorganotinverbindingen, werd geschat dat in 1 jaar tussen 450 en 620 kg triorganotinverbindingen in de Noordzee kunnen terechtkomen door het gebruik van TBT-houdende aangroeiwerende verf voor jachten.

Als men er evenwel rekening mee houdt dat het vaarseizoen voor jachten slechts 7 maanden duurt, waarna de meeste jachten op het droge worden gebracht, wordt de jaarlijkse input teruggebracht op een hoeveelheid triorganotinverbindingen die varieert tussen 260 en 360 kg.

Aangezien eventueel een deel van deze aangroeiwerende verf kan gebruikt zijn op schepen die in zoetwater varen, is het mogelijk dat zelfs deze lage waarde een overschatting is.

Grotere schepen

Met ongeveer 60.000 l TBT-bevattende klassieke harde en 105.000 l zelfslijpende copolymere verf verkocht in 1988 in België, werd berekend dat tussen 1.600 en 6.200 kg triorganotinverbindingen kunnen vrijkomen in het mariene milieu door het gebruik van deze klassieke harde verven en tussen 13.700 en 18.400 kg door het gebruik van de zelfslijpende copolymere verven. Voor beide types verf geeft dit een totale hoeveelheid die varieert tussen 15.300 en 24.600 kg triorganotinverbindingen.

Evenals bij de jachten is deze berekening gebaseerd op de gemiddelde densiteit (1,3) van triorganotinverbindingen en op de koncentratie van deze verbindingen in de verf. Deze koncentraties zijn respektievelijk 2 tot 8 % TBT-verbindingen (TBTO en TBTF) voor klassieke harde verven en 1 % TBTO en 18 tot 25 % triorganotincopolymeerverbindingen voor zelfslijpende copolymere verven.

Besluit

De totale input in het mariene milieu afkomstig van de Belgische vloot kan geschat worden op 15.750 tot 25.220 kg triorganotinverbindingen per jaar.

Belgische bijdrage tot de totale triorganotin-input in het mariene milieu gebaseerd op de samenstelling van de Belgische vloot

Uitgaande van het aantal Belgische schepen, hun onderwateroppervlakte, de uitlogingssnelheid van triorganotinverbindingen uit de verf en de koncentratie van de triorganotinverbindingen enerzijds, en de onderstaande hypothesen anderzijds, werd de hoeveelheid triorganotinverbindingen geschat die jaarlijks in het mariene milieu zou kunnen vrijkomen door het gebruik van aangroeiwerende verven op de Belgische schepen.

Hypothesen **(opgemaakt aan de hand van informatie van de verffabrikanten, de scheepswerven en de literatuur)**

a. De onderwateroppervlakte van schepen (uitgezonderd jachten en vissersschepen) werd bepaald met de volgende formule :

   lengte van de onderwaterlijn . (breedte + diepgang)

Met behulp van de cijfergegevens voor de gemiddelde afmetingen van de schepen die de havens van Gent en Antwerpen aandoen en het gekende "Bruto Registered Tonnage" (BRT), werd de verhouding berekend tussen de BRT en de onderwateroppervlakte. Deze werd gebruikt om de gemiddelde onderwateroppervlakte te bepalen van de schepen die Zeebrugge aandoen.

b. De onderwateroppervlakte van jachten is :

(0,8 x lengte) x (breedte + diepte)

Een gemiddelde van 18 m^2 werd genomen.

c. De onderwateroppervlakte van vissersschepen werd op 200 m^2 geschat.

d. Alle schepen zijn behandeld met triorganotin-bevattende aangroeiwerende verf. Schepen met een BRT lager dan 5.000 (4 % van de koopvaardijvloot, de vissersvloot, ...) zijn geschilderd met klassieke harde verf. De grotere schepen zijn met zelfslijpende copolymere verf behandeld.

e. De droge filmdikte van klassieke harde verven is 150 µ voor een levensduur van 2 jaar (1 l verf voor 3,5 m^2 oppervlakte). De uitlogingssnelheid[1] is gemiddeld 50 $mg.m^{-2}.dag^{-1}$ tijdens het eerste jaar en 20 $mg.m^{-2}.dag^{-1}$ tijdens het tweede jaar. Aangezien vissersboten elk jaar herschilderd worden, is de droge filmdikte op 100 µ genomen (1 l verf voor 5,3 m^2 oppervlakte) en de gemiddelde uitlogingssnelheid op 50 $mg.m^{-2}.dag^{-1}$.

f. Voor zelfslijpende copolymere verven is de droge filmdikte 450 µ voor een levensduur van 5 jaar (1 l verf voor 1,2 m^2 oppervlakte) en de uitlogingssnelheid wordt konstant verondersteld op 40 $mg.m^{-2}.dag^{-1}$. Voor jachten, die jaarlijks herschilderd worden, is de droge filmdikte 75 µ (1 l verf voor 6,9 m^2 oppervlakte).

Koopvaardijvloot

De totale BRT voor de Belgische koopvaardijvloot is 2.270.000.

Gebaseerd op de droge filmdikte en de uitlogingssnelheid van het biocide enerzijds en de hoeveelheid gebruikte verf en de koncentratie van het biocide in de verf anderzijds, werd berekend dat jaarlijks respektievelijk 13.100 en 19.000 tot 26.000 kg triorganotinverbindingen vrijkomen.

---

[1] de gebruikte uitlogingssnelheden voor de klassieke harde en de zelfslijpende copolymere verven werden berekend aan de hand van figuur 6 (UNEP, 1988).

Andere schepen

Voor de andere types schepen werden, door toepassing van dezelfde berekeningswijze, de volgende hoeveelheden bepaald :

- jachten :	400 - 600 kg triorganotinverbindingen op 12 maanden
	200 - 350 kg triorganotinverbindingen op 7 maanden (vaarseizoen)
- vissersvloot :	200 - 800 kg triorganotinverbindingen per jaar
- Antwerpse Zeedienst :	40 - 70 kg triorganotinverbindingen per jaar
- andere :	geen informatie

Besluit

Op deze manier werd berekend dat gedurende 1 jaar minimaal 13.500 kg (14 ton) en maximaal 27.500 kg (28 ton) triorganotinverbindingen kunnen vrijkomen in het mariene milieu door het gebruik van TBT-bevattende aangroeiwerende verven op de Belgische vloot. Op wereldschaal wordt de jaarlijkse input van organotinverbindingen door het gebruik in aangroeiwerende verven op 3.000 -4.000 ton geschat.

Mogelijke input van triorganotinverbindingen in de Belgische wateren

De berekening van de mogelijke input van triorganotinverbindingen in de Belgische wateren werd gebaseerd op dezelfde hypothesen als hiervoor en uitgaande van de veronderstelling dat de koopvaardijschepen 3 dagen in de Belgische wateren (waarvan 2 in de haven) verblijven.

Voor alle buitenlandse en Belgische koopvaardijschepen die de Belgische havens aandoen, kan jaarlijks ongeveer 14.000 - 20.000 kg triorganotin vrijkomen, waarvan 9.300 - 13.300 kg in de havens.

Rekening houdend met de Belgische niet-koopvaardijvloot (jachten, vissersvloot, Antwerpse Zeedienst, ...) wordt een mogelijke vrijstelling van 14.500 tot 22.000 kg triorganotinverbindingen per jaar bekomen.

8.1.5 Gevonden koncentraties TBT in sedimenten

In het kader van een kwaliteitsonderzoek van baggerspecie in de belangrijkste Belgische havens, jacht- en vissershavens en de toegangsgeulen tot de havens werden de TBT-koncentraties gemeten (BMM, Diensten van de Vlaamse Executieve, Openbare Werken en Verkeer, Bestuur der Waterwegen en van het Zeewezen, oktober 1989). Deze zijn weergegeven in tabel 9. Om vergelijking mogelijk te maken, werden in de literatuur een aantal koncentraties TBT in water en in sedimenten opgezocht. Deze waarden zijn weergegeven in tabel 10. Hierbij is het belangrijk op te merken dat uit de literatuur blijkt dat de TBT-koncentratie minimaal is in de winter. Aangezien het kwaliteitsonderzoek van de baggerspecie in de herfst werd uitgevoerd is het mogelijk dat in april en mei hogere waarden zouden gevonden zijn door het in het water brengen van nieuw geverfde jachten.

Analysemethode

De butyltins worden uit het slibmonster geëxtraheerd door komplexering van alle tinverbindingen met tropoloon (een hydroxy-cycloheptatriënone). Door toevoeging van het Grignard reagens worden alle gekomplexeerde butyltinverbindingen gemethyleerd. Tributyltin wordt vervolgens geëxtraheerd door toevoeging van ether waarna dit extrakt gaschromotografisch geëxtraheerd wordt en massaspektrografisch bepaald.

Bij deze bepalingsmethode bedraagt de detektielimiet 10 ppb en de nauwkeurigheid 1 ppb.

Gevonden koncentraties

De meest opvallende koncentraties TBT in de sedimenten zijn die gevonden voor de metingen in de haven van Zeebrugge. In en nabij de vissershaven en de scheepsherstellingsplaats bij de Oude Zeesluis, waarlangs tot vòòr 1,5 tot 2 jaar dagelijks de volledige afwatering naar zee plaatsvond, worden de hoogste koncentraties teruggevonden. Tevens blijkt dat deze plaatsen gekenmerkt zijn door een sterke organische verontreiniging, namelijk met polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK). Mogelijke bronnen zijn teerresidu's afkomstig van scheepsbehandelingen en industriële lozingen in oppervlaktewaters (PAK's komen van nature voor in steenkoolteer). Deze abnormaal hoge PAK-waarden vereisen nader onderzoek naar herkomst en grootte van de betrokken zone.

De hoge TBT-waarden kunnen het gevolg zijn van de uitloging van TBT uit de verven aangebracht op de vissersschepen en van de behandeling van scheepsrompen op deze plaats. Nader onderzoek hierover is echter vereist.

Konklusies

De bij het kwaliteitsonderzoek van baggerspecie gevonden koncentraties TBT in de sedimenten, zelfs de hoge waarden voor Zeebrugge, zijn laag in vergelijking met waarden teruggevonden in het buitenland (zie tabel 10).

8.2 ORGANOTINVERBINDINGEN IN LAND- EN TUINBOUW

8.2.1 Gebruikte aktieve stof

Ook door het gebruik van organotin in bestrijdingsmiddelen komen deze verbindingen in het milieu terecht.

In bijlage 3 werd een lijst opgenomen van alle firma's in België die dergelijke landbouwbestrijdingsmiddelen produceren (Ministerie van Landbouw, 1988).

- De meest gebruikte verbindingen zijn trifenyltinhydroxyde en trifenyltinacetaat. Deze worden gebruikt voor de bestrijding van de aardappelziekte veroorzaakt door Phytophtera infestans en Alternaria op aardappelen na de bloei en van bladvlekkenziekte bij knolselder.

  Dosis : - bij aardappelen : 0,3 - 0,4 kg a.s. (aktieve stof)/ha
  - bij selder : 0,2 - 0,3 kg a.s./ha

  Giftigheid : LD 50 = 100 - 136 mg/kg voor ratten (oraal)

- Ook fenbutatinoxyde wordt gebruikt. Deze verbinding werkt progressief door kontakt en wordt gebruikt voor de bestrijding van mijten in de fruitteelt (appel en peer) en de groententeelt onder glas (augurken, komkommers, meloenen, tomaten, paprika's en eierplanten).

  Dosis : 25 g a.s./100 l water

- Azocyclotin wordt gebruikt als akaricide in Peropal SC 500 en Peropal WP 25 %. Dit akaricide wordt gebruikt voor de bestrijding van rode spin en roestmijt in de fruitteelt, bij rozen en bij aardbeien. Azocyclotin is een nog relatief nieuw produkt en neemt dus een minder belangrijke plaats in op de markt dan fentinacetaat en fentinhydroxyde.

Dosis : - fruitteelt : 50 ml produkt/100 l water
- rozen : 75 ml produkt/100 l water
- aardbeien : 5 ml produkt/are

8.2.2 Verkoopscijfers

Fentinacetaat : 1985 - 30.636 kg
1987 - 29.661 kg

Fentinhydroxyde : 1985 - 29.000 kg
1987 - 40.000 kg

Azocyclotin : 1988 - 1.089 kg
1989 - deze cijfers zullen ongeveer 2 maal hoger zijn dan in 1988

Totaal 1985 : Fentinacetaat : 30.636 kg
Fentinhydroxyde : 29.000 kg
59.636 kg = 60 ton

In 1985 werd ook nog cyhexatin verkocht, een stof die zou kunnen teratogeen zijn. Momenteel is deze verbinding om deze reden niet meer op de markt.

Totaal 1987 : Fentinacetaat : 29.661 kg
Fentinhydroxyde : 40.000 kg
Azocyclotin (1988) : 1.089 kg
70.750 kg = 71 ton

Vergeleken met de 60 ton verkocht in 1985, lijkt er in 1987 een lichte stijging te zijn.

8.2.3 Milieubelasting

Gegevens over de belasting van de lucht door het spuiten ontbreken volledig. De kans op emissies naar de atmosfeer door toepassing en verdamping wordt echter gering geacht.

Volgens een Nederlands rapport over emissies uit de landbouw naar de bodem (1980), blijken die weinig of niet te bestaan. Wel kan maximaal 1 % van de bestrijdingsmiddelen door drift (verwaaiing) in het water komen.

Toegepast op de verkoopscijfers van 1987 zou dit neerkomen op cirka 700 kg organotinverbindingen die in het water zouden kunnen terechtkomen door het gebruik in landbouwbestrijdingsmiddelen. Deze waarde is waarschijnlijk te verwaarlozen ten opzichte van de hoeveelheden die erin kunnen terechtkomen ten gevolge van het afspoelen van gereedschap en dergelijke in oppervlaktewater (bv. sloot). Gegevens hierover zijn echter niet voorhanden. Toch mag gesteld worden dat TPT-verbindingen die via deze weg in het milieu terechtkomen nooit de Noordzee zullen bereiken. Wel bestaat het gevaar voor een lokale impakt, bijvoorbeeld in gebieden met aardappelteelt waar deze bestrijdingsmiddelen worden toegepast.

9. *BESTAANDE NATIONALE EN INTERNATIONALE VOORZIENINGEN VOOR DE VOORKOMING VAN MARIENE VERONTREINIGING DOOR HET GEBRUIK VAN AANGROEIWERENDE VERVEN OP BASIS VAN ORGANOTINVERBINDINGEN*

Vanaf het begin van de jaren '80 werd duidelijk dat de organotinverbindingen die gebruikt werden in aangroeiwerende verven schadelijke effekten hadden. Toen in de Baai van Arcachon het verband werd gelegd tussen de mislukkingen in de oesterteelt en het gebruik van TBT-bevattende aangroeiwerende verven op de pleziervaartuigen, werd overgegaan tot het nemen van maatregelen. Deze maatregelen hadden enkel betrekking op de pleziervaartuigen aangezien de vrachtschepen de meeste tijd op de open zee doorbrengen, niet lang stilliggen in de havens en niet in de jachthaven van de Baai van Arcachon komen.

In januari 1982 verbood Frankrijk als eerste land het gebruik van antifouling verven die meer dan 3 gewichtsprocent organotinverbindingen bevatten voor de bescherming van de romp van schepen kleiner dan 25 ton. Dit verbod was geldig voor de Franse Atlantische kust en voor het Kanaal. Een tweede dekreet van 16 september 1982 zorgde voor de afschaffing van alle organotin bevattende verven voor de hele Franse kust. Momenteel (vanaf februari 1987) is het gebruik van organotin bevattende antifouling verven verboden voor alle schepen kleiner dan 25 meter. Door deze regel treft men vooral jachteigenaars en in mindere mate binnenvissers.

Ook in Groot-Brittannië, verontrust geworden door Franse berichten en zelf gekonfronteerd met verontreinigingsproblemen, nam de overheid maatregelen. In februari 1985 kondigde de overheid aan dat alle antifoulings met meer dan 0,4 gram tinverbinding in 100 l verf, verboden werden. De georganiseerde watersport en de verenigde verfindustrie organiseerden daarop een zeer effektieve lobby en verweten de overheid onder meer deze maatregel te baseren op onvolledige onderzoekingen. Het resultaat hiervan was dat de maatregel niet in die vorm werd aangenomen.
Eveneens in 1985 werd een milieukwaliteitsstandaard vooropgesteld van 20 ng TBT/dm^3

water. Deze koncentratie was niet bindend maar was toch een hulp voor de verfproducenten om de verven te verbeteren wat betreft de koncentratie TBT. De partijen sloten een kompromis: met ingang van één januari 1986 werden alle organotinhoudende antifoulings verboden waarbij er meer dan 0,1 µg tin per cm^2 per dag uittreedt, als het schip in het water ligt. Dit cijfer is min of meer gebaseerd op onderzoekingen van de milieudienst van de US Navy. Onder dit verbod vielen onder andere International TBT (uit de handel genomen), Clear 25, Blakes Tiger en Hempels Hard Racing antifouling.
In januari 1986 verbood de Engelse regering ook de verkoop in de kleinhandel van organotin bevattende antifoulings als de koncentratie organotin de 7,5 % overschrijdt van de totale hoeveelheid tin in een gedroogde copolymere verf en de 2,5 % tin in andere antifouling verven.
Met de Britse overheid kwam de verfindustrie overeen dat in de copolymere verfsoorten de hoeveelheid organotin verminderd zou worden.
In 1987 werd een nieuwe regeling ingevoerd die de maximaal toelaatbare tinkoncentratie in copolymere verven reduceerde van 7,5 tot 5,5 %. Deze zeer populaire copolymere verven worden zeer veel gebruikt. Aan de toelating van de overige antifoulings verbond de overheid twee beperkingen : de toelating geldt voor twee jaar en gedurende die twee jaar moet er zorgvuldig onderzoek gedaan worden naar de milieu-invloeden van de organotinverbindingen (Martens, 1986). Door een monitoring van het mariene milieu werd nagegaan in hoeverre deze maatregelen effektief waren. Het doel was de koncentratie in het milieu te verminderen tot onder de waterkwaliteitsstandaard van 20 ng/l. Het resultaat van deze monitoring was dat het gebruik van triorganotinverbindingen op schepen kleiner dan 25 m en op strukturen gebruikt bij vis- en schelpdierkwekerijen verboden werd. In het kader van de werkzaamheden van de Kommissie van Parijs stelde Groot-Brittannië tijdens de 14de vergadering van de Technical Working Group (TWG) voor, een milieukwaliteitsstandaard voor TBT van 2 ng/l te introduceren.

In Nederland is de vraag aan de orde of in navolging van Engeland en Frankrijk de toepassing op kleine schepen niet moet worden verboden, namelijk op plezierboten kleiner dan 25 m. In Nederland vallen de antifoulings onder de Bestrijdingsmiddelenwet.

Zwitserland en Duitsland verboden het gebruik van TBT in antifouling verven voor zoetwater.

In Italië werden de organotin biociden verboden vanaf mei 1985 voor gebruik in industriële koelwaterinstallaties die lozen in schelpdierkweekgebieden.

Naast de nationale maatregelen in diverse landen staat het gebruik van organotinverbindingen in antifouling verven ook op internationaal vlak in de belangstelling. Zoals reeds in de inleiding vermeld, werden door de Kommissie van Parijs twee aanbevelingen (Bijlagen I en II) aangenomen omtrent deze materie. Tijdens haar twaalfde vergadering besliste de Parijse Kommissie "to keep under review the use of TBTs on large

ships, possible alternatives and a possible ban on paints containing TBTs".

De EEG-Raad nam op 21 december 1989 Richtlijn 89/677 aan inzake de beperking van het op de markt brengen en van het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen en preparaten. Met deze richtlijn worden aangroeiwerende verven op basis van organotinverbindingen verboden op schepen kleiner dan 25 m, fuiken, drijvers, netten, alsmede alle overige apparatuur of uitrusting die bij de teelt van vissen en schaal- en schelpdieren wordt gebruikt en op alle apparatuur of uitrusting die zich geheel of gedeeltelijk onder water bevindt. Deze verbindingen worden door de Richtlijn ook niet toegelaten als verbindingen en bestanddelen van preparaten die bestemd zijn om te worden gebruikt bij de behandeling van industrieel water, ongeacht het gebruik daarvan. Sinds 1976 staan organotinverbindingen op de zwarte lijst van de EEG waardoor ze niet geloosd mogen worden in het oppervlaktewater, tenzij met expliciete toestemming van de overheid.

De Kommissie van het Verdrag voor de Bescherming van het Mariene Milieu van de Baltische Zee (Verdrag van Helsinki) heeft recent de volgende aanbeveling gedaan (februari 1988) :

Aanbeveling dat de regeringen van de deelnemende landen :

- zo vlug mogelijk, maar niet later dan 1991 effektieve maatregelen nemen om deze verontreiniging uit te schakelen
- daartoe als eerste stap het verbod op de detailverkoop en het gebruik van organotinverven voor pleziervaartuigen overwegen
- rekening houden met de noodzaak om elk ander gebruik van organotinverbindingen in antifouling verven te beperken bv. bij grote zeeschepen en onderwaterstrukturen.

Tijdens de 27ste samenkomst van het Marine Environment Protection Committee (MEPC) of the International Maritime Organisation (IMO) te Londen (13-17 maart 1989) werd besloten om in de toekomst het gebruik van TBT-verbindingen te bestuderen. Deze verbindingen werden bijgevolg opgenomen in het werkprogramma van de MEPC (MEPC 27/16).

10. MOGELIJKE BELEIDSMAATREGELEN BETREFFENDE HET GEBRUIK VAN ORGANOTINVERBINDINGEN

	MAATREGELEN	IMPLEMENTATIE	KONTROLE
PRODUKTIE	geen produktie in België, wel formulering van houtbeschermings- en landbouwbestrijdingsmiddelen		
INVOER IN DE HANDEL BRENGEN	- toelatingsverplichting voor aangroeiwerende middelen als bestrijdingsmiddelen voor niet-landbouwkundig gebruik - weren van klassieke "harde" aangroeiwerende verven - verbod van organotinhoudende middelen voor industriële waterbehandeling en van aangroeiwerende verven op basis van organotinprodukten op fuiken, drijvers, netten en apparatuur en uitrusting die bij de teelt van vissen en schaal- en schelpdieren worden gebruikt en op alle apparatuur of uitrusting die zich geheel of gedeeltelijk onder water bevindt.	- via aanpassing van KB van 5 juni 1975 - via het hanteren van de vrijstellingssnelheid als toelatingskriterium - instellen van een verbod via een KB, ad hoc, op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen.	kontrole van de op de markt gebrachte produkten door het Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu.
VERKOOP	- verbod op de verkoop van organotin-bevattende aangroeiwerende verven aan het grote publiek - verbod op de verkoop van aangroeiwerende verven in verpakkingen met een inhoud minder dan 20 liter - etiketteringsverplichting met vermelding van het toelatingsnummer - vergunning voor verkoop van organotinbevattende aangroeiwerende verven met verplichte aangifte van ingevoerde, verkochte en gestockeerde hoeveelheden	- KB "ad hoc" op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen - KB "ad hoc" op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen - KB "ad hoc" op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen - KB "ad hoc" op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen	kontrole door het Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu.

	MAATREGELEN	IMPLEMENTATIE	KONTROLE
TOEPASSING	- verbod op het gebruik van organotinhoudende aangroeiwerende verven op schepen kleiner dan 25 meter	- via een KB "ad hoc" op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen	kontrole door het Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu
	- verbod op het gebruik van organotinhoudende aangroeiwerende verven op fuiken, drijvers, netten alsmede alle apparatuur of uitrusting die bij de teelt van vissen en schaal- en schelpdieren wordt gebruikt	- via een KB "ad hoc" op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen	
	- verbod op het gebruik van organotinhoudende aangroeiwerende verven op alle apparatuur of uitrusting die zich geheel of gedeeltelijk onder water bevindt	- via een KB "ad hoc" op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen	
	- vergunning voor de gebruikers van aangroeiwerende verven op basis van organotinverbindingen en aangifteplicht van verbruikte en gestockeerde hoeveelheden teneinde het gebruik te lokaliseren	- via een KB "ad hoc" op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen	
	- toepassing van "best beschikbare technieken" (BAT) of "beste beschikbare middelen" (BPO) ter reduktie van de kontaminatie van het (mariene) milieu door organotinverbindingen als gevolg van het aanbrengen of verwijderen van aangroeiwerende verven op grotere schepen * aanbrengen van aangroeiwerende verf (met kwast, rol of spuit) : gebruik van afdekkings- en opvangmateriaal tegen overspray en morsen * verwijderen van aangroeiwerende verf op droge wijze (schuren, afsteken, droog zand- of gritstralen, ...) : gebruik van afschermingsmateriaal ter verhindering van stofverspreiding evenals van afdekkings- en opvangmateriaal * verwijderen van aangroeiwerende verf op natte wijze (zand- of gritstralen, hogedrukreiniging) : . recyclage van waswater . afgescheiden opvang en behandeling van waswater . vermijden van natte verwijdering op scheepstiften en -hellingen	- een sektoriële norm uitvaardigen voor scheepswerven, waarbij het organotingehalte (uitgedrukt in mg tin/l) lager moet zijn dan 1 ppm (impliceert zuivering met de "best beschikbare middelen") EN/OF - het formuleren van immissiewaarden (waterkwaliteits-standaarden) voor de bescherming van de mens, het mariene milieu en andere oppervlaktewateren (door de nationale overheid en de gewesten)	- toezicht op de lozingsvergunningen door de gewesten EN/OF - toezicht op de naleving van de immissiewaarden door het Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu en de gewesten

	MAATREGELEN	IMPLEMENTATIE	KONTROLE
		- ontwikkelen en verspreiden van richtlijnen inzake leefmilieuvriendelijke technieken en systemen voor het aanbrengen en verwijderen van organotinhoudende aangroeiwerende verven ("code of good shipyard practice") - een informatiekampagne voeren naar de scheepseigenaars en werven toe.	
	- organotinbevattende verfresten en -verpakkingen als giftig afval behandelen	- uitbreiden van de Belgische wetgeving (algemeen reglement giftig afval KB 09.02.76; KB van 05.06.75 betreffende bewaren, verkopen, gebruiken van bestrijdingsmiddelen en fytofarmaceutische produkten) met organotinverbindingen in het algemeen	- kontrole door de gewesten
VERDER ONDERZOEK	onderzoeken van de aanwezigheid van organotin-verbindingen in oppervlaktewateren, hun koncentratie en hun verdeling in het milieu, teneinde mogelijke nadelige gevolgen op te sporen en te beoordelen, en op deze manier de wetenschappelijke basis te leggen voor het uitvaardigen van verdere maatregelen op lange termijn	- de huidige analytische technieken voor de bepaling van triorganotinverbindingen, en meer specifiek TBT-verbindingen, in water en sedimenten, verder uitbouwen - nader bekijken van de kwaliteit van het water en de sedimenten (slib) van jacht- en vissershavens, gebieden waar scheepsherstelling plaatsvindt en andere plaatsen waar vaak schepen komen en in gebieden met aardappelteelt - eventueel opname van enkele punten in de bestaande monitoringsprogrammas (IHE, gewesten)	
	mogelijke lange termijn maatregelen zijn : - totaalverbod op de verkoop en het gebruik van organotin-bevattende aangroeiwerende verven - verbod op de verkoop en het gebruik van houtkonserverings-en landbouwbestrijdingsmiddelen die organotinverbindingen bevatten.	De implementatie van deze maatregelen wordt momenteel overwogen.	

11. GERAADPLEEGDE LITERATUUR

- ANNEMA, J.A.; Milieuaspekten van organotin, Stichting Natuur en Milieu, Utrecht, 1988

- ANNEMA, J.A.; Gebruik van organotin moet beperkt worden, Natuur en Milieu, 12/10, 1988

- ANWB; Konsumentenvoorlichting, Aangroeiwerend op het schip of in de portemonnee ? Onderzoek naar 24 antifoulings, 1979

- BARNES, R.D., BULL, A.T. en POLLER, R.C.; Studies on the persistence of the organotin fungicide fentin acetate (triphenyltin acetate) in the soil and on surfaces exposed to light, Pestic. Sci., 4, p. 305 - 317, 1973

- BRADY, R.F. Jr. en GRIFFITH, J.R., Nontoxic alternatives to Antifouling Paints, Journal of Coating Technology, vol. 59, 755, december 1987

- BEAUMONT, A.R. en BUDD, M.D.; High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin, Mar. Pollut. Bull., 15, 1984

- Beheerseenheid van het Mathematisch Model van de Noordzee en het Scheldeëstuarium, Ministerie van Openbare Werken en Verkeer; Ekologische impakt van baggerspecielossingen voor de Belgische kust, april 1990

- BLAIR et al.; Accumulation and fate of tri-n-butyltin cation in estuarine bacteria, Microb. Ecol., 8, 1982

- BLUNDEN, S.J. en CHAPMAN, A.; Organometallic Compounds in the Environment, chapter 3 : organotin compounds in the environment, publik. nr. 665,I.T.R.I., 1986

- BLUNDEN, S.J. en CHAPMAN, A.H.; The environmental degradation of organotin compounds, a review, Environm. Technol. Letters, 3, 1982

- BLUNDEN, S.J., HOBBS, L.A. EN SMITH, P.J.; The environmental Chemistry of Organotin Compounds, Environmental Chemistry, The Royal Society of Chemistry, London, 1984

- BOLLEN, W.B. en TU, C.M.; Tin and Its Uses, 94, p. 13 - 15, 1972

- BRAND, C.M.; Gehalte aan organotinverbindingen in het water van het Grevelingenmeer en mogelijke effekten daarvan op de oester, Rijksinstituut voor Visserijonderzoek, Report nr. AQ 88 - 04.1988, Ijmuiden, 1988

- CARDARELLI, N.F.; Controlled Release Pesticide Formulations, Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio, 1976

- CBS, Afdeling Natuurlijk Milieu; Organotinverbindingen in Nederland, 's-Gravenhage, Staatsuitgeverij, CBS-publikaties, 1985

- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITY; Tributyltin in the environment-sources, fate and determination, Cost 641, Eur 11 562, Water Pollution Research Report 8, 1988

- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITY; Technical and economic aspects of measures to reduce water pollution caused by the discharge of tributyltin compounds, final report, oktober 1989

- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITY; Technical and economic aspects of measures to reduce water pollution caused by the discharge of triphenyltin compounds, final report, oktober 1989

- CURATORIUM LANDBOUWEMISSIES; Rapport over emissies vanuit de landbouw, 1980 (vermeld door CBS, 1985)

- CUWVO, Werkgroep VI; Waterverontreinigingsproblematiek bij het stralen en konserveren van mobiele objekten, interimrapportage, december, 1988

- DAWANS, F.; Les peintures marines antisalissures à base de polymères organostanniques, Revue de l'Institut Français du Petrole, Vol. 37, 6, 1982

- ENG, G., BATHERSFIELD, O. en MAY, L.; Mössbauer studies of the speciation of tributyltin compounds in seawater and sediment samples, Water Air Soil Pollut.,

27, 1986

- EVANS, C.J. en KARPEL, S.; Organotin compounds in modern technology, J. Organometallic Chem. Library, 16, 1985

- EVANS, C.J. en SMITH, P.J.; Organotin based antifouling systems, J. Oil Col. Chem. Assoc., 58, 1975

- EVANS, C.J. en HILL, R.; Organotin-based antifouling systems, I.T.R.I., publicatie nr. 624, 1983

- HALL, L.W. en PINKEY, A.E.; Acute and sublethal effects of organotin compounds on aquatic biota : an interpretative literature evaluation, CRC Critical Reviews in Toxicology, vol. 14, issue 2, 1985

- HAM, M. et al.; Organotin, RUU, 1987

- HULSMAN, R.; Voorjaarsonderhoud-antifouling, Waterkampioen, 7, 1984

- JACKSON, J.A., BLAIR, W.R., BRINCKMAN, F.E. en IVERSON, W.P.; Gas-chromatographic speciation of methylstannanes in the Chesapeake bay using purge and trap sampling with a tin-selective detector, Environ. Sci. Technol., 16, p. 110 - 119, 1982

- LAUGHLIN, R.B., GUARD, W. en COLEMAN, W.M.; Tributyltin in seawater : speciation and octanol-water partition coefficient, Environ. Sci. Technol., 20, 1986a

- LAUGHLIN, R.B. et al.; Accumulation of bis(tributyltin)oxide by the marine mussel Mytilus edulis, Environ. Sci. Technol., 20, 1986b

- LEE, R.F., VALKIRS, A.O. en SELIGMAN, P.F.; Fate of tributyltin in estuarine waters, Proc. Oceans 87, Vol. 4, Internation Organotin Symposium, I.E.E.E., New York, 1987

- LUIJTEN, J.G.A. en KLIMMEN, O.R.; A toxicological assessment of organotin compounds, ITRI, publicatie nr. 538, 1978

- LUTEN, J.B.; Triphenyl- en tributyltin in aal, snoekbaars en baars, TNO-rapport, 1988

- MAGUIRE, R.J.; Review of the occurrence, persistence and degradation of tributyltin in fresh water ecosystems in Canada, Proc. Oceans 86, Vol. 4, Organotin

Symp., I.E.E.E., New York, 1986

- MAGUIRE, R.J., CAREY, J.H. en HALE, E.J.; Degradation of the Tri-n-Butyltin Species in Water, J. Agric. Food Chem., 31, 1983

- MAGUIRE, R.J., WONG, P.T.S. en RHAMEY, J.S.; Accumulation and Metabolism of Tri-n-butyltin Cation by a Green Alga, Ankistrodesmus falcatus, Can. J. Fish. Aquat. Sci., 1984

- MARTENS, H.; Tinhoudende anti-foulings in de verdachtenbank, Waterkampioen, 5, 1986

- MINISTERIE VAN LANDBOUW ; Lijst der erkende fytofarmaceutische produkten en hun gebruik, 12° uitgave, bijgewerkt tot 31 december '87, 1988

- NVA-voordracht; Bestrijdingsmiddelen : strijd met de waterkwaliteit ?, H2O, 25, 1988

- OLSON, G.J. en BRINCKMAN, F.E.; Biodegradation of Tributyltin by Chesapeake Bay Micro-organisms, Proc. 986 Adventure, Vol. 4 of 5 : Organotin Symp., Washington, D.C., sept. 23-25, 1986

- PEET, G.; Monitoring Policy and Law, North Sea Monitor, 1989

- PEREBOOM, C.J.W. en REIJNDERS, L.; Hoe gevaarlijk zijn milieugevaarlijke stoffen, Amsterdam, 1986

- SCHATZBERG, P.; Organotin antifouling paints and the U.S. Navy. A historical perspective, Proc. Oceans 87, Vol. 4, International Organotin Symposium, I.E.E.E., New York, 1987

- SCIENTIFIC GROUP ON DUMPING; Report submitted by the Netherlands, Effects of organotin in sea harbours and estuaries of the Netherlands, 12th meeting, 10-14 april 1989, LDC/SG 12/3/3, 1989

- SHELDON, A.W.; Paper presented at the 18th Annual Marine Coatings Conf., Monterey, California, 1978

- THAIN, J.E., WALDOCK, M.J. en WAITE, M.E.; Toxicity and degradation studies of tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) in the aquatic environment, Proc. Oceans 87, Vol. 4, International Organotin Symposium, I.E.E.E., New York, 1987

- UNEP(OCA); Assessment of organotin compounds as marine pollutants and proposed measures for the Mediterranean, First Meeting of the Scientific and Technical Committe, 1 april 1988

- VAN BROEKHUIZEN, P.; Verven roeien diersoort uit, Reinwater, 4, Stichting Reinwater, Amsterdam, 1988

- VAN DER LUIT, M.; Antifoulings zijn milieugevaarlijk, Consument, Milieudefensie, 16 nr. 3, 1987

- VANHAECKE, P., ALGOET, A., VAN DEN EEDE, J.-L. en BILLIET, C. (Ecolas); Studie van de actuele situatie in de Belgische havens met betrekking tot de tenuitvoerlegging van het Marpol-Verdrag, maart 1989, studie opdracht BMM

- VANHOUTTE, P.; Frontlijn, Milieurama, 11, 1988

- VAN KASTEREN, J.; Kleine scheepvaart moet terug naar de schuurspons, Toegepaste Wetenschap TNO magazine, 9, 1987

- WALDOCK, M.J.; TBT in UK estuaries, 1982-1986. Evaluation of the environmental problem, TWG doc. 14/9/12-E, 1987

- WALDOCK, M.J. en MILLER, D.; The determination of total and tributyltin in seawater and oysters in areas of high pleasure craft activity, paper op de second meeting of the Working Group to review the Annexes to the Convention, 1984

- WALDOCK, M.J., WAITE, M.E. en THAIN, J.E.; Inputs of TBT to the marine environment from shipping activity in the U.K., Environ. Techn. Lett., 9, 1988

- WARD, G.S. et al.; Bioaccumulation and chronic toxicity of bis(tributyltin)oxide (TBTO) : tests with a saltwater fish, Am. Society for testing and materials, 1981

- WOOD, E.; Organotin anti-fouling paints, an environmental problem ? A report to the Marine Conservation Society, 1986

12. LIJST VAN DE TABELLEN

Tabel 1 : Industrieel gebruik van organotinverbindingen (Blunden et al., 1984)

Tabel 2 : Introduktiemogelijkheden van organotinverbindingen in het milieu (Blunden et al., 1984)

Tabel 3 : Oplosbaarheid, smeltpunt en dampspanning van enkele organotinverbindingen (UNEP, 1988)

Tabel 4 : Soorten specificiteit van organotinverbindingen (Blunden et al., 1984)

Tabel 5 : Akute orale LD 50-waarden voor ratten (Luyten et al., 1978)

Tabel 6 : Toxiciteit van triorganotinverbindingen voor mikro-organismen (Annema, 1988)

Tabel 7 : Toxiciteit van triorganotinverbindingen voor waterorganismen (Annema, 1988)

Tabel 8 : Aantal ligplaatsen en gemiddeld aantal schepen in de jachthavens

Tabel 9 : Spreiding van de TBT-koncentraties gemeten in de Belgische sedimenten (BMM, Openbare Werken, 1989)

Tabel 10 : Koncentraties TBT in water en sedimenten in het buitenland en in België

Tabel 1 : ***Industrieel gebruik van organotinverbindingen (Blunden et al., 1984)***

Toepassing	Verbinding
	R_3SnX
Landbouw (Fungicide)	Ph_3SnX (X=OH,OAc)
(Acaricide)	$(cyclo\text{-}C_6H_{11})_3SnX$ (X=OH, -N-C=N-C=N)
	$\{(PhMe_2CCH_2)_3Sn\}_2O$ H H
Antifouling verf (biocide)	Ph_3SnX (X=OH, OAc, F, Cl, $SCSNMe_2$, $OCOCH_2Cl$, $OCOC_5H_4N$-3)
	$Ph_3SnOCOCH_2CBr_2COOSnPh_3$
	Bu_3SnX (X=F, Cl, OAc)
	$(Bu_3Sn)_2O$
	$Bu_3SnOCOCH_2CBr_2COOSnBu_3$
	$Bu_3SnOCO(CH_2)_4COOSnBu_3$
	$\{\text{-}CH_2CMe(COOSnBu_3)\text{-}\}_n$
Houtbescherming (fungicide)	$(Bu_3Sn)_2O$
	Bu_3Sn (naftenaat)
	$(Bu_3Sn)_3PO_4$
Steenkonservering	$(Bu_3Sn)_2O$
Ontsmettingsmiddel	$Bu_3SnOCOPh$
	$(Bu_3Sn)_2O$
Molluscide	Bu_3SnF
	$(Bu_3Sn)_2O$
	R_2SnX_2
Warmtestabilisatoren voor onbuigzaam PVC	$R_2Sn(SCH_2COOOct)_2$ (R=Me, Bu, Oct, $BuOCOCH_2CH_2$)
	$(R_2SnOCOCH{:}CHCOO)_n$ (R=Bu, Oct)
	$R_2Sn(OCOCH{:}CHCOOR')_2$

	(R=Bu; R'=Oct)
	$Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$
	$Bu_2Sn(SC_{12}H_{25})_2$
Homogene katalysatoren voor polyurethaanschuim	$Bu_2Sn(OCOMe)_2$
	$Bu_2Sn(OCOOct)_2$
	$Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$
	$Bu_2Sn(OCOC_{12}H_{25})_2$
	$(Bu_2SnO)_n$
	$RSnX_3$
Warmtestabilisatoren voor onbuigzaam PVC	$RSn(SCH_2COOOct)_3$
	(R=Me, Bu, Oct, $BuOCOCH_2CH_2$)
	$(BuSnS_{1.5})_4$

Tabel 2 : ***Mogelijke introduktiemogelijkheden van organotinverbindingen in het milieu (Blunden, 1984)***

Milieukompartiment	Type organotin-verbinding	Bron
lucht	R_3SnX	spuiten van landbouwbestrijdingsmiddelen spuiten van aangroeiwerende verven verdamping van biociden
	R_3SnX, R_2SnX_2 $RSnX_3$	verbranding van organotin bevattende afvalstoffen
	R_2SnX_2, $RSnX_3$	coating van glas
bodem	R_3SnX	landbouwbestrijdingsmiddelen
	R_3SnX, R_2SnX_2 $RSnX_3$	storten van organotinbevattende afvalstoffen (uitloging)
water	R_3SnX	aangroeiwerende verven afspoeling van landbouwbestrijdingsmiddelen
	R_2SnX_2, $RSnX_3$	uitloging van tingestabiliseerd PVC

Tabel 3 : ***Oplosbaarheid, smeltpunt en dampspanning van enkele organotinverbindingen (UNEP, 1988)***

verbinding	oplosbaarheid		smeltpunt	dampspanning
	water	zeewater	(°C)	(mm Hg)
TPTCl	40 (20 °C)	<1 (ca. 20 °C)	105-107	5×10^{-4} (150-220 °C)
	78 (30 °C)			0,5 (185 °C)
TPTOH	8 (20 °C)	<1 (ca. 20 °C)	118-120	4×10^{-7} (20 °C)
TPTOAc	<3,3-28 (20 °C)	<1 (20 °C)	120-124,5	$1,3 \times 10^{-6}$ (30 °C)
TBTCl	17	5,4-50	vloeistof	geen gegevens
TBTO	18-19,5	1,4-10	vloeistof	$6,4 \times 10^{-7}$ (20 °C)

Tabel 4 : ***Soorten specificiteit van organotinverbindingen***

Species	R in de meest aktieve verbinding
Insekten	methyl
Zoogdieren	ethyl
Gram-negatieve bakteriën	propyl
Gram-positieve bakteriën, vis fungi, schelpdieren, planten	butyl
Vis, fungi, schelpdieren	fenyl

Tabel 5 : Akute orale LD 50-waarden voor ratten (Luyten et al., 1978)

Verbinding	LD 50 (mg/kg)
Trimethylverbindingen	9 - 20
Triëthylverbindingen	4 - 10
Tributyltinverbindingen	100 - 1.350
Tributyltinoxyde	150 - 240
Trifenyltinverbindingen	100 - 500
Tricyclohexyltinhydroxyde	235 - 650
Trioctylverbindingen	1.000 - 30.000

Tabel 6 : ***Toxiciteit van triorganotinverbindingen voor mariene mikro-organismen (Annema, 1988)***

Organisme	Toxiciteit
Fytoplankton	algengroeiremming bij een koncentratie van 0,001 - 100 mg/l TBTO; zijn zeer gevoelig voor trifenyltinverbindingen
Zoöplankton	voor verscheidene soorten werden LC 50-waarden gevonden van 0,0004 -0,04 mg/l TBTO
Bakteriën (gram-positief)	NOEC = 0,05 mg/l voor TBT

Opmerking : Het veel gebruikte TBTO blijkt dus zeer toxisch voor zowel fyto- als zoöplankton.

Tabel 7 : ***Toxiciteit van triorganotinverbindingen voor waterorganismen (Annema, 1988)***

Organisme	Toxiciteit
Weekdieren	voor jonge garnalen (Crangon crangon) en de oester C. Gigas werden LC 50-waarde, (na 96 uur blootstelling) gevonden van respektievelijk 0,0005 mg/l en 0,29 mg/l. Jongere ontwikkelingsfasen van deze diersoorten zijn gevoeliger dan oudere; bij koncentraties van 0,0002 mg/l zijn bij een andere oestersoort (Ostrea edulis) de larvenproduktie en de voedselbenutting verstoord; sublethale doses (0,005 - 0,008 mg/l) hebben invloed op de groeiontwikkeling, schelpverdikking en resulteren in mannelijke geslachtskenmerken bij van oorsprong vrouwelijke organismen ("imposex"); de ontwikkeling van de larven van de mollusken wordt geïnhibeerd bij een koncentratie van 1 µg/l of minder;
Vis (o.a. tong)	voor zoutwatervissen geldt globaal een LC_{96} 50-waarde (na 96 uur) van 0,005 - 0,036 mg/l voor TBTO; larven van de tong bleken 18x gevoeliger dan volwassen tongen; sublethale doses zorgen vooral voor histologische veranderingen.

Tabel 8 : Aantal ligplaatsen en gemiddeld aantal schepen in de jachthavens

Stad	Jachtklub	Ligplaatsen	Gemiddeld
Nieuwpoort		1.800-2.000	
	VVW		1.000
	Luchtmacht		300
	KYCN		365
Blankenberge		750-1.000	
	Scarboot		300
	Vrije NZ zeilers		141
	VVW		150
	VONO (sportvissers)		150 (schatting)
	BLOSO		33
Oostende		700- 800	
	RICO		200
	NSYC		50-180
	Mercatordok		250
Zeebrugge		100	75
TOTAAL		3.350-3.900	+/- 3.000

Tabel 9 : ***Spreiding van de TBT-koncentraties gemeten in de Belgische sedimenten***

Plaats	Koncentraties (in ppb)		
	haven	jacht- en vissershaven	m a r i e n + toegangsgeulen
Zeebrugge	< 10 - 73 (pieken : 372 en 530)	2 waarden gemeten 394 en 535	-
Pas van het Zand	-	-	< 10
Ribzand	-	-	< 10
Scheur West	-	-	< 10
Scheur Oost	-	-	< 10
Blankenberge	2 waarden gemeten 18 en 22	19 - 73	< 10 - 74
Nieuwpoort	< 10 - 36	2 waarden gemeten 17 en 20	< 10
Oostende	< 10 - 75	< 10 - 47	< 10
Rede Oostende	-	-	< 10 - 13

Tabel 10 : ***Koncentraties TBT in water en sedimenten in het buitenland en in België***

Lokatie	Koncentratie	Opmerkingen
Denemarken (1986)	0,03 - 2,64 µg TBTO/l water (TWG 14/9/3-E)	- gemeten in jachthavens (pleziervaartuigen) - de hoogste waarden werden aangetroffen in de binnenste delen van de havens - een koncentratie rond 1 µg/l is gelijk aan de LC 50 voor larven van de blauwe mossel - de koncentratie organische tin in de open Deense Zee is lager dan de detektielimiet van 0,04 µg Sn/l
Nederland	550 µg TBT/kg nat gewicht in mossels (TWG 15/5/4-E)	- Westerschelde
	< 70 - 8.800 µg TBT/kg sediment (TWG 15/5/4-E)	- in havens en jachthavens
	0,353 - 0,890 µg TBT/l water (LDC/SG 12/3/3)	- Noordzeekust
Gr.-Brittannië (1986)	< 0,001 µg TBT/l in de winter tot 1,5 µg/l in de zomer (JMG 13/7/5-E)	- in jachthavens

Frankrijk	Atlantische kust (1986-'87)		
	< 0,002 - 0,05 µg TBT/l	-	kustwaters
	0,01 - 0,15 µg TBT/l	-	in rekreatie-jachthavens
	Middellandse Zee-kust (1988)		
	maximum 0,6 µg TBT/l	-	jachthavens
	maximum 0,2 µg TBT/l (LDC/SG 12/3/5)	-	kommerciële haven
België (1986)	0,348 - 0,585 µg TBT/l water (LDC/SG 12/3/3)	-	Antwerpen (Westerschelde)

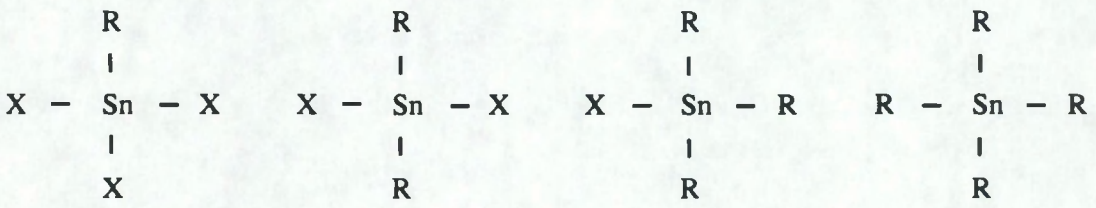
Opmerking : - Als enkel de Sn gemeten werd, werd aangenomen dat de TBT-koncentratie ongeveer 2,5 maal de Sn-koncentratie bedraagt (JMG 13/7/5-E)

- De cijfergegevens voor België in deze tabel zijn afkomstig van Nederlandse metingen

13. LIJST VAN DE FIGUREN

Figuur 1	:	Algemene chemische formule van organotinverbindingen
Figuur 2	:	Chemische formule van de meest gebruikte organotinverbindingen
Figuur 3	:	Voorbeeld van de evolutie in de Noordzee van het gewicht en de dikte van mariene fouling in de loop van de tijd (Dawans, 1982)
Figuur 4	:	Voorbeelden van de gemiddelde groei van de verschillende soorten mariene fouling (Dawans, 1982)
Figuur 5	:	Schematische voorstelling van de biologische aktiviteit van de tri-n-alkyltinverbindingen in funktie van de lengte van de koolstofketen (UNEP, 1988)
Figuur 6	:	Evolutie van de uitlogingssnelheden van de verschillende types verf in de loop van de tijd (UNEP, 1988)

Figuur 1 : *Algemene chemische formules van organotinverbindingen*



$RSnX_3$	R_2SnX_2	R_3SnX	R_4Sn
mono-organotin	di-organotin	tri-organotin	tetra-organotin

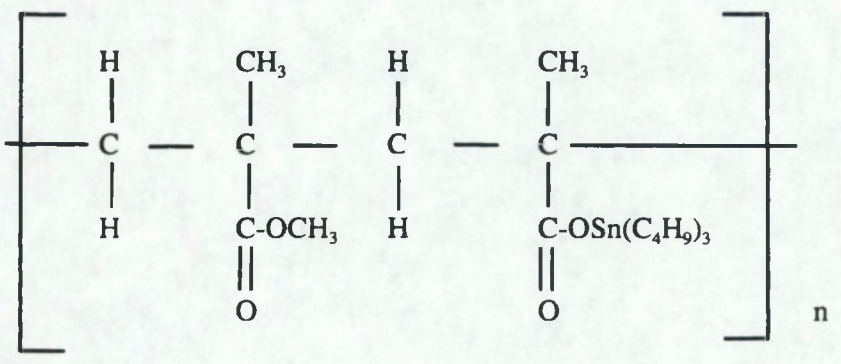
Sn : vierwaardig tin

R : alkyl- of arylgroep

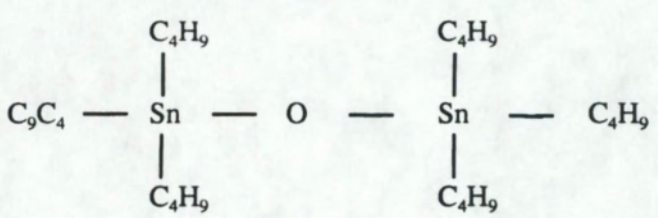
X : chloride, fluoride, oxide, hydroxyde, acetaat, carboxylaat en thioglycolaat

Figuur 2 : Chemische formule van de meest gebruikte organotinverbindingen

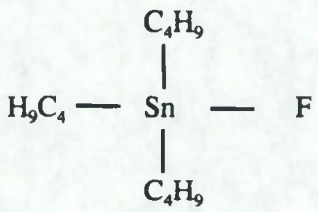
Tributyltinmethacrylaatcopolymeer (TBTMCop)



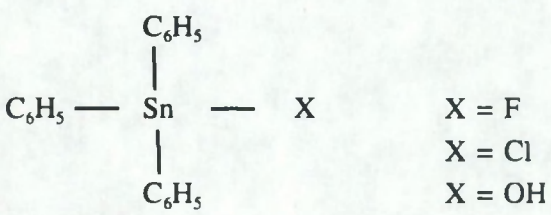
Bis(tri-n-butyltin)oxyde (TBTO)



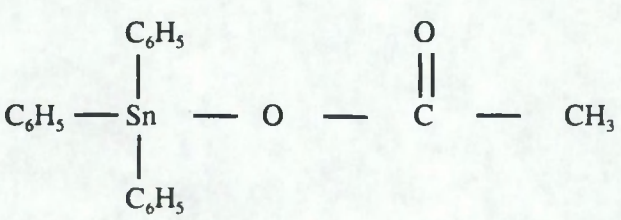
Tributyltinfluoride (TBTF)



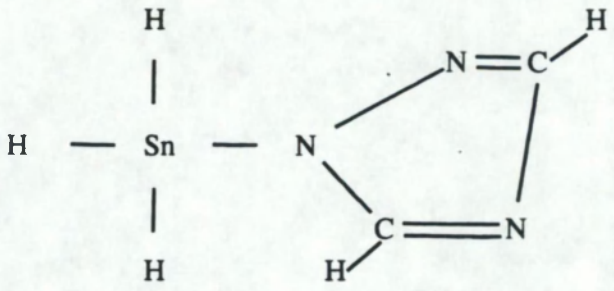
Trifenyltinfluoride, -chloride, -hydroxyde (TPTF, TPTCl, TPTOH)



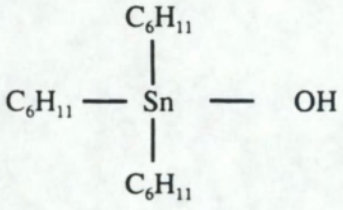
Trifenyltinacetaat (TPTAc)



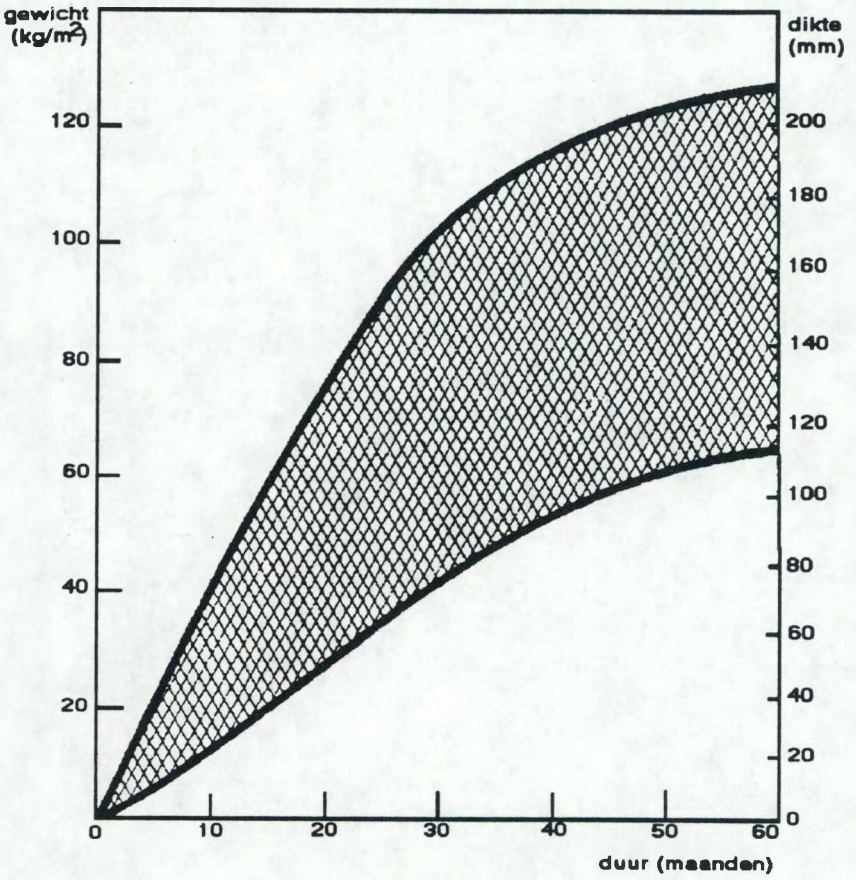
Azocyclotin



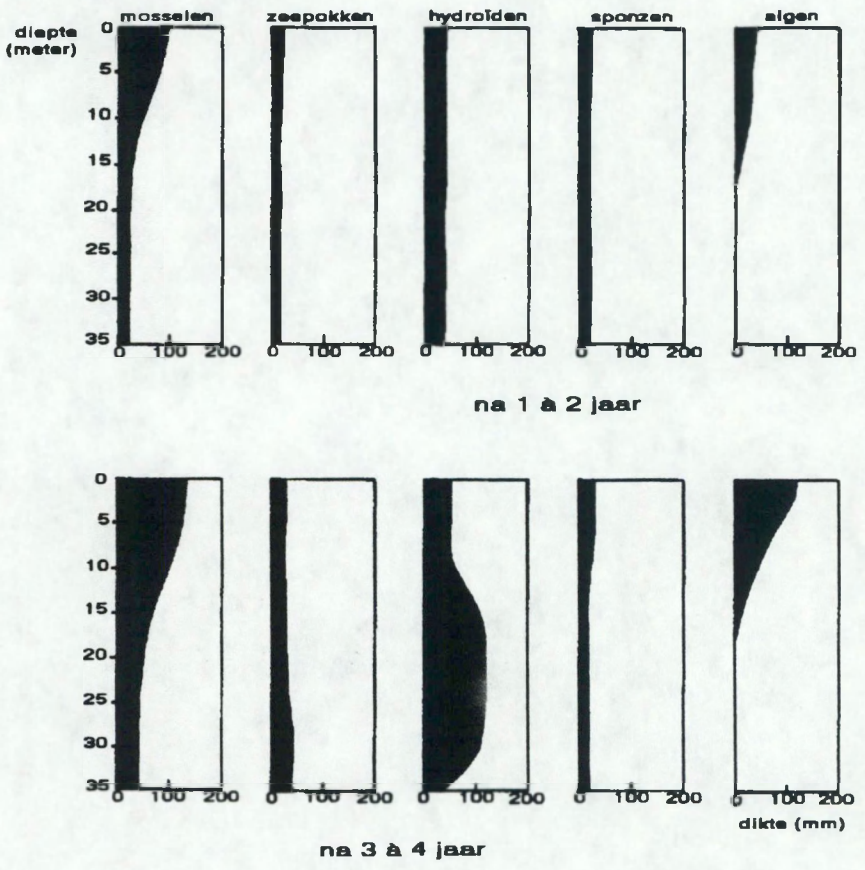
Tricyclohexyltinhydroxyde



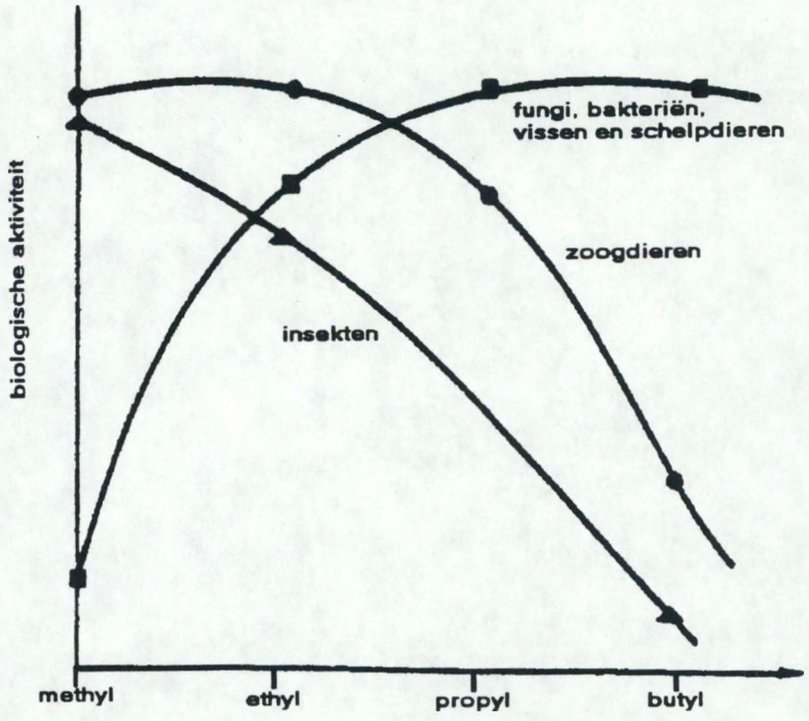
Figuur 3 : Dikte van de aangroei (Dawans, 1982)



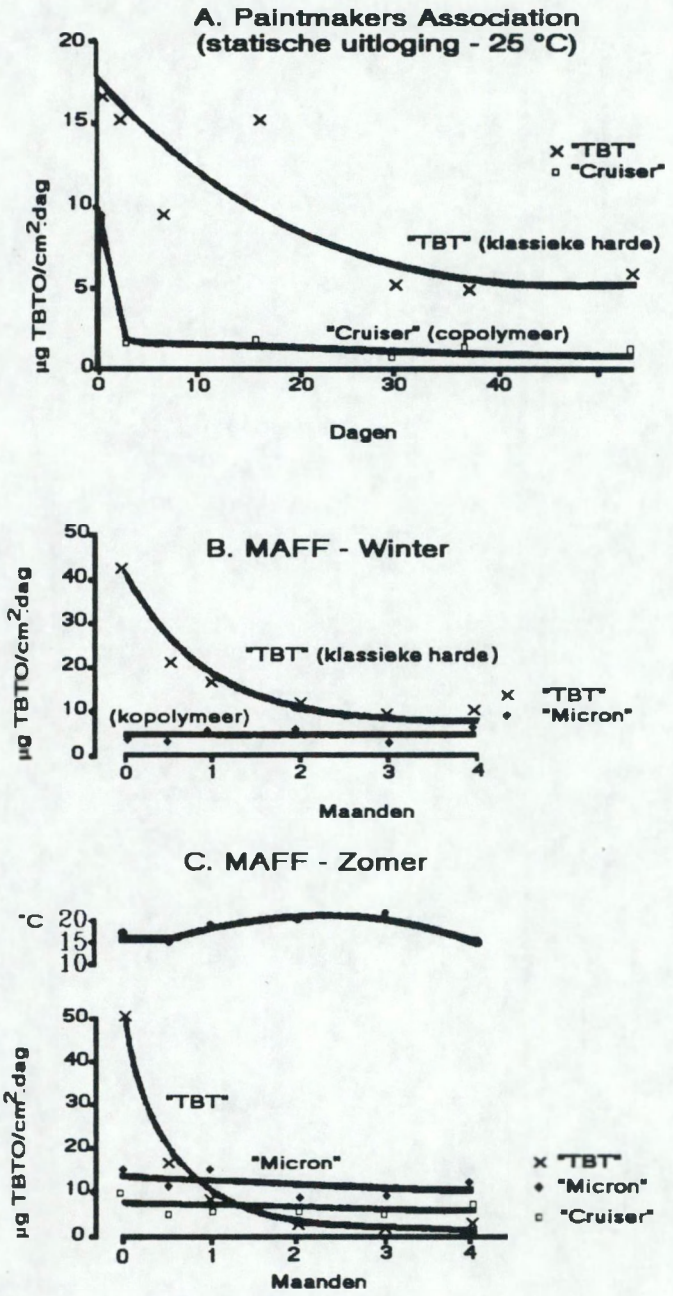
Figuur 4 : Voorbeeld van de gemiddelde aangroei van de diverse soorten in funktie van tijd en diepte (Dawans, 1982)



Figuur 5 : ***Schematische voorstelling van de biologische aktiviteit van de tri-n-alkyltinverbindingen in funktie van de lengte van de koolstofketen (UNEP, 1988)***



Figuur 6 : Evolutie van de uitlogingssnelheden van de verschillende types verf in de loop van de tijd (UNEP, 1988)



14. LIJST VAN DE BIJLAGEN

Bijlage 1 : PARCOM Aanbeveling 87/1 (gebruik van tributyltinverbindingen)

Bijlage 2 : PARCOM Aanbeveling 88/1 (maatregelen ter beperking van de input van organotinverbindingen in het milieu ten gevolge van "docking activities"

Bijlage 3 : Lijst van de producenten van landbouwbestrijdingsmiddelen op basis van organotinverbindingen in België (1987)

Bijlage 4 : Lijst van de producenten van houtverduurzamingsmiddelen op basis van organotinverbindingen in België (1987)

Bijlage 1 : PARCOM Aanbeveling 87/1

PARCOM Recommandation 87/1

of 3 June 1987

on the use of tributyl-tin compounds

1. The Paris Commission recognizes that the use of tributyl-tin compounds as an anti-foulant in paints for the use on boats, ships, underwater structures and fish net cages is causing serious pollution in the inshore areas of the Convention waters.

2. Contracting Parties agree to take effective steps without delay to eliminate such pollution and to report the actions they have taken to the Tenth Meeting of the Commission.

3. Such actions should, as a first step, include a ban on the retail sale or use of organotin paints for pleasure boats and fish net cages.

4. Additionally, Contracting Parties should consider the following possible measures :

   - Restriction on the use of organotin compounds in anti-fouling paints for use on sea-going vessels and for underwater structures;

   - Adoption of a quality standard for organotin compounds in coastal and marine waters

Bron : Convention for the prevention of marine pollution from land-based sources (Paris Convention)
Ninth Annual Report, Cardiff : 1 - 3 june 1987

Bijlage 2 : PARCOM Aanbeveling 88/1

PARCOM Recommendation 88/1

of 17 June 1988

on measures to reduce organotin compounds

reaching the aquatic environment through docking activities

1. Recognizing that PARCOM Recommendation 87/1 on the use of tributyl-tin compounds states, *inter alia*, that Contracting Parties should consider restrictions on the use of organotin compounds in anti-fouling paints for use on sea-going vessels and for underwater structures;

2. Recognizing that a ban on organotin compounds for use on sea-going vessels at this moment may not be achievable for economic reasons; and taking notice of the fact that the use of TBT paints on sea-going vessels is to be referred to IMO;

3. CONTRACTING PARTIES AGREE :

- to develop procedures and technology aiming at a reduction of the amount of organotins reaching the aquatic environment because of docking activities (sand-blasting, etc.);

- to stimulate the implementation of these procedures and technology;

- to report back to the Paris Commission in 1990 on the measures they have taken to implement this Recommendation.

Bron : Convention for the prevention of marine pollution from land-based sources (Paris Convention)
Tenth Annual Report, Lisbon : 15 - 17 june 1988

Bijlage 3 : ***Lijst van de producenten van landbouwbestrijdingsmiddelen op basis van organotinverbindingen in België (1987)***

BELGIAN-SHELL NV

Spuitpoeders : **Torque** - Fenbutatinoxyde 50 %
Duter 4620 (f) - Fentinhydroxyde 19 %
Duter extra 6213 (f) - Fentinhydroxyde 47,5 %
Duter M spuitpoeder (f) - Maneb 34 %, Fentinhydroxyde 11,5 %

Gekoncentreerde suspensie : **Torque L 6969 (a)** - Fenbutatinoxyde 550 g/l

BAYER BELGIUM NV

Spuitpoeders : **Tinhydroxyde-Gorsac 5537 (f)** - Fentinhydroxyde 19 %
Terratin Gorsac M 5921 (f) - Maneb 34 %, Fentinhydroxyde 11,5 %

Gekoncentreerde suspensie : **Peropal SC 500 7485** - Azocyclotin 500 g/l

HOECHST BELGIUM NV

Spuitpoeders : **Brestan 3267 (f)** - Fentinacetaat 18,5 %
Brestan Super 5580 (f) - Maneb 10 %, Fentinacetaat 50 %
Brestaneb 5775 (f) - Maneb 34 %, Fentinacetaat 11,5 %
Tinhydroxyde Hoechst 20 7396 (f) - Fentinhydroxyde 20 %

Gekoncentreerde suspensie : **Brestan Flow 500 7417 (f)** - Fentinhydroxyde 500 g/l
Brestan Flow 200 7466 (f) - Fentinhydroxyde 200 g/l
Brestaneb Flow 7489 (f) - Maneb 340 g/l, Fentinacetaat 115 g/l

DUPHAR ET CIE VGN

Spuitpoeder : **Trifenyltinacetaat PH-50-11 4612 (f)** - Fentinacetaat 19 %

LUXAN BELGIE NV

Spuitpoeders : **Luxan fentin-A spuitpoeder 6408 (f)** - Fentinacetaat 20 %
Luxan maneb-tin TS 7286 (f) - Maneb 34 %, Fentinacetaat 11 %

Gekoncentreerde suspensie : **Luxan maneb-tin Flowable 7641** - Maneb 340 g/l, Fentinacetaat 11 %

EUROFYTO NV

Spuitpoeders : **Eurotin 6883 (f)** - Fentinacetaat 58,2 %
Hydroter 7193 (f) - Fentinhydroxyde 20 %
Mirotin 6176 (f) - Maneb 32,5 %, Fentinacetaat 11 %

SANAC BELGIUM NV

Spuitpoeder : **Sanatir 6447 (f)** - Fentinhydroxyde 20 %

HERMOO BELGIUM PVBA

Spuitpoeder : **Hermoo Fentinhydroxyde 7194 (f)** - Fentinhydroxyde 20 %

LIRO BELGIUM NV

Spuitpoeders : **Liro-matin 5421 (f)** - Maneb 34 %, Fentinacetaat 11,5 %
Liro-matin 455FW 7363 (f) - Maneb 340 g/l, Fentinacetaat 115 g/l

AGRICHEM NV

Spuitpoeder : **Agrichem Maneb Tin 33-11 7358 (f)** - Maneb 33 %, Fentinacetaat 11 %

ASEPTA BELGIUM PVBA

Spuitpoeder : **Asepta Maneb-Tin 5717 (f)** - Maneb 34 %, Fentinacetaat 11,5 %

CHIMAC-AGRIPHAR SA

Gekoncentreerde suspensies : **Super tin 7410 (f)** - Fentinhydroxyde 480 g/l
Tin man 7712 (f) - Maneb 420 g/l, Fentinhydroxyde 60 g/l

PROTEX NV

Gekoncentreerde suspensies : **Stanex 18 Flow 7704 (f)** - Fentinhydroxyde 180 g/l
Stanex 50 H SC 7705 (f) - Fentinhydroxyde 500 g/l
Stanex Flox 7499 (f) - Fentinacetaat 500 g/l

BELCHIM NV

Spuitpoeder : **Belchim Maneb Tin (f)** - Maneb 34 %, Fentinacetaat 11,5 %

Bron : Lijst der Erkende Fytofarmaceutische Produkten en hun gebruik.
Ministerie van Landbouw
12° uitgave - 1988
Bijgewerkt tot 31 december 1987

Bijlage 4 : ***Lijst van de producenten van houtbeschermingsmiddelen op basis van organotinverbindingen in België (1987)***

AALTERPAINT NV	**AP Wood Decor**	TBTO 1,77 g/l
AKZO COATINGS BELGIUM NV	**Cetol Transparent**	TBTO 3,7 g/l dichlofluanid 0,7 g/l
	Cetabever Byts IQ Transparent	TBTO 1,92 g/l dichlofluanid 0,7 g/l
	Sikkens Impregn. Grond Speciaal	TBTO 9 g/l dichlofluanid 3 g/l
	Sikkens Impregneergrond T	TBTO 0,8 %
ASPHALTCO NV	**Pentoxol Decor**	TBTO 0,44 %
BASF CHEMIE NV	**Fungol**	TBTO 8,1 g/l
	Fungol Primer	TBTO 7,74 g/l dichlofluanid 4,3 g/l
BASIN CHEMIE NV	**Basidux**	TBTO 0,64 g/l endosulfan 3,1 g/l

CORN VAN LOOCKE PVBA	**Valirol Decor**	TBTOnaftenaat 15,8 g/l chlorothalonil 4,27 g/l lindaan 6,83 g/l
	Valirol Grond	TBTOnaftenaat 17,6 g/l chlorothalonil 4,4 g/l lindaan 1,76 g/l
	Valirol Prefab	TBTnaftenaat 8 g/l zinknaftenaat 40 g/l
	Valirol Prf	TBTOnaftenaat 16 g/l chlorothalonil 4 g/l lindaan 6,4 g/l zinknaftenaat 40 g/l
COSPI NV	**Xylamon DV**	TBTO 2 %
CUPRINOL BELGIAN BRANCH	**Cuprinol Joinery A**	TBTO 1 %
	Cuprinol Merandip	TBTO 8 g/l
DELBEKE P.	**Mertex**	TBTO 1,3 g/l endosulfan 7,8 g/l
ESSEBEL NV	**Super Secudecoratiehout-bescherming**	TBTO 1,92 g/l dichlofluanid

		4,55 g/l
GUMEA NV	**Gumic-Tox Houtwormdoder**	TBTO 0,075 g/l endosulfan 0,15 g/l
HENDRIK NICOLAAS CORNELISSEN	**Harry's Protector**	TBTOnaftenaat 2 g/l
HENKEL BELGIUM NV	**Gori Impregn. Protecteur Bois**	TBTO 2 g/l TBTOnaftenaat 22 g/l
	Gori Impression de Fond	TBTO 8,1 g/l
LISABETH MARCEL	**Protectwood I**	TBTO 4 g/l
	Protectwood II	TBTO 2 g/l
MADER BENELUX NV	**Sadolin Base**	dichlofluanid 0,5 % TBTnaftenaat 3,6 % endosulfan 0,1 %
	Sadolin Classic	Carbendazim 0,3 % TBTfosfaat 1 % permethrin 0,1 %
	Sadolin sadotect	dichlofluanid 0,5 % TBTOnaftenaat 3,6 % endosulfan 0,1 %

RENTOKIL NV	**Resistol GPRL**	TBTfosfaat 8,7 g/l dichlofluanid 6 g/l lindaan 4,4 g/l
	Resistol ML	TBTOfosfaat 1 % lindaan 0,5 %
	Resistol RL	TBTfosfaat 8,5 g/l dichlofluanid 5,7 g/l lindaan 4,2 g/l
	Rentokil Minimum Odour Fluid	TBTO 1 %
SIGMA COATINGS NV	**Woodcap**	TBTO 5 %
SPATZ PIERRE	**Fernitex**	endosulfan 4,75 g/l TBTO 1,5 g/l
VAN KLAVEREN-ZONEN	**Allihol-IMP-BK**	lindaan 4,4 g/l dichlofluanid 6 g/l TBTOfosfaat 8,7 g/l
	Allihol-IMP-BR	lindaan 4,2 g/l dichlofluanid 5,7 g/l TBTOfosfaat 8,5 g/l
	Allihol-TMP-BM	lindaan 0,5 % TBTOfosfaat 1%

VENDART PVBA	**Respur Houtbescherming Diverse Tinten**	TBTO 0,3 %
	Respur Impregn. Tinten	TBTO 1 %
	Respur Kleurdrenkingsmiddel B	TBTO 1 % tolyfluanid 0,5 %
VOLCKE GROUP NV	**Volkill**	TBTO 0,075 % endosulfan 0,15 %
	Volkill	TBTO 0,15 % endosulfan 0,3 %

Bron : Aerts, J., Huysman, R. en Bonnyns, E., IHE, Afdeling Toxicologie, Lijst van toegelaten bestrijdingsmiddelen voor niet-landbouwkundig gebruik, 5de uitgave, 1988

15. GEBRUIKTE AFKORTINGEN

ADI	:	Acceptable Daily Intake
BAT	:	Best Beschikbare Technologie (Best Available Technology)
BPO	:	Best Beschikbare Middelen (Best Practical Options)
BRT	:	Bruto Registered Tonnage
DAT	:	dialkyltin
DBT	:	dibutyltin
DMTCl	:	dimethyltinchloride
DOT	:	dioctyltin
IMO	:	International Maritime Organisation
ITRI	:	International Tin Research Institute
LC50	:	dosis die bij een eenmalige toediening de dood van de helft van de behandelde organismen tot gevolg heeft, uitgedrukt in mg of ml per organisme (lethale koncentratie)
LD50	:	hoeveelheid produkt die bij een eenmalige toediening de dood van de helft van de behandelde organismen tot gevolg heeft, uitgedrukt in mg/kg levend gewicht van de proefdieren (lethale dosis)
MAC	:	Maximum Acceptable Concentration
MEPC	:	Marine Environment Protection Commitee
MMA	:	methylmethacrylaat
MMTCl	:	methylmethacrylaatchloride
NOEC	:	No Observed Effect Concentration
PAK	:	polycyclische aromatische koolwaterstoffen
PVC	:	polyvinylchloride
TAT	:	trialkyltin
TBT	:	tributyltin
TBTA	:	tributyltinacrylaat
TBTAc	:	tributyltinacetaat
TBTCl	:	tributyltinchloride
TBTF	:	tributyltinfluoride
TBTMA	:	tributyltinmethacrylaat
TBTO	:	tributyltinoxyde
TBTOH	:	tributyltinhydroxyde
TET	:	triëthyltin
TMTCl	:	trimethyltinchloride
TOT	:	trioctyltin
TPT	:	trifenyltin
TPTAc	:	trifenyltinacetaat

TPTCl	:	trifenyltinchloride
TPTF	:	trifenyltinfluoride
TPTOH	:	trifenyltinhydroxyde
TWG	:	Technical Working Group

Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu

Beheerseenheid van het Mathematisch Model Noordzee

ORGANOTINVERBINDINGEN

IN

BELGIE

M. DEVOLDER en Ph. D'HONDT

SAMENVATTING

Augustus 1990

1962

1. Inleiding

Door het leggen van het verband tussen de mislukkingen in de oesterteelt in de Baai van Arcachon (Frankrijk) en het gebruik van organotinbevattende aangroeiwerende verven op pleziervaartuigen, steeg de bezorgdheid over het gebruik van deze verbindingen.

Gealarmeerd door de schadelijke effekten van de organotinverbindingen op het mariene ekosysteem, heeft de Kommissie van Parijs, het uitvoerend orgaan van het gelijknamig Verdrag ter voorkoming van de verontreiniging van de zee vanaf het vasteland, in 1987 en 1988 2 aanbevelingen aangenomen betreffende het gebruik van organotinverbindingen. PARCOM Aanbeveling 87/1 beoogt de beperking van het gebruik van aangroeiwerende (of antifouling) verven op boten en onderwaterstrukturen terwijl PARCOM Aanbeveling 88/1 de "docking activities" betreft voor de verwijdering van organotinbevattende aangroeiwerende verven.

In dit kader werd door de "Beheerseenheid van het Mathematisch Model van de Noordzee" (BMM) van het Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu een studie uitgevoerd om de Belgische situatie van het gebruik van organotinverbindingen te evalueren.

Deze samenvatting schetst de belangrijkste lijnen van het volledige rapport dat de diverse aspekten van deze verbindingen gedetailleerd behandelt : oorsprong, bronnen, gebruik, effekten evenals de mogelijke alternatieven en de nationale en internationale wetgeving. Het rapport wordt besloten met mogelijke aanbevelingen op korte en lange termijn.

2. Organotinverbindingen

Organotinverbindingen zijn die stoffen die een kovalente binding bezitten tussen één of meer koolstofatomen en vierwaardig tin.

Organotinverbindingen hebben een aantal biocidale en niet-biocidale gebruiken. Het belangrijkste biocidaal gebruik vormt de toepassing als aangroeiwerend biocide in verven voor ondergedompelde substraten (vooral scheepsrompen). Andere biocidale gebruiken zijn het gebruik in houtbeschermings- en landbouwbestrijdingsmiddelen.
Het gebruik als katalysator en stabilisator zijn de belangrijkste niet-biocidale toepassingen.

Gebruik in aangroeiwerende systemen

Op het vlak van de hoeveelheden triorganotinverbindingen is het gebruik in aangroeiwerende verven relatief weinig belangrijk. Het is evenwel voldoende bewezen dat deze toepassing echter de grootste impakt heeft op het akwatisch milieu.

De in aangroeiwerende verven meest gebruikte organotinverbinding, tributyltin (TBT), is één van de meest schadelijke bestrijdingsmiddelen die ooit in het milieu werden gebracht.

Mariene aangroei

Mariene aangroei is de aangroei van organismen op scheepsrompen en min of meer stationaire ondergedompelde strukturen in (zee)water en is het resultaat van de vasthechting van plantaardige en dierlijke (mariene) organismen.

In zeewater bestaat de aangroei vooral uit zeepokken, wieren en slijm (bakteriën, eencellige planten). Enkele faktoren die de aangroei beïnvloeden zijn de temperatuur, de lichtdoordringbaarheid, het zoutgehalte en de stroomsterkte van het water evenals de regelmatigheid van het oppervlak en de diepte van het ondergedompelde substraat.

Bij schepen veroorzaakt aangroei een afname van de vaarsnelheid alsook een verhoogd brandstofverbruik door de toename van de wrijving van het water met de romp en door de gewichtstoename van het schip.

Aangroei kan tegengegaan worden door diverse technieken (elektrolytische en elektrische methoden, gebruik van ultraviolet en radio-aktieve straling, mechanisch schoonmaken van de romp). Het gebruik van aangroeiwerende verven is tot op heden echter de meest effektieve manier voor de voorkoming van aangroei, zowel voor de beroepsvaart als de pleziervaart en dit omwille van ekonomische en technische redenen.

Soorten aangroeiwerende verven

De twee noodzakelijke komponenten van een aangroeiwerende verf zijn het biocide dat er voor zorgt dat de organismen zich niet op het behandelde oppervlak kunnen afzetten en een bindmiddel.

- zachte aangroeiwerende verven

  Het bindmiddel bestaat uit een in water oplosbaar en een onoplosbaar deel. In het oplosbare deel zit, zeer fijn verdeeld, het aangroeiwerende middel dat vrijkomt als de verffilm oplost. Deze verven worden niet meer gebruikt in België.

- harde aangroeiwerende verven

  Het TBT of andere biociden worden fysisch, eerder dan chemisch, vastgehouden in een plastiekfilm. Als de verf met water in aanraking komt, diffundeert de TBT uit de verffilm die zelf intakt blijft. De uitlogingssnelheid heeft een exponentieel verloop. Gedurende de eerste maand na het aanbrengen van de verf is de uitlogingssnelheid 120-300 mg/m^2.dag terwijl die tijdens de tweede maand gereduceerd is tot 55-120 mg/m^2.dag. Vanaf de derde maand moet de gemiddelde uitlogingssnelheid minimaal 30 mg/m^2.dag zijn, wil de verf nog effektief zijn.

  Enkele nadelen van dit type verf zijn :
  . de hoge initiële uitlogingssnelheid (schadelijk voor het milieu)
  . de oude verf moet verwijderd worden vooraleer de romp kan herschilderd worden waardoor belangrijke hoeveelheden TBT in het water kunnen terechtkomen.

  De levensduur bedraagt 1 à 2 jaar.

- zelfslijpende copolymere verven

  Het biocide is chemisch gebonden aan het bindmiddel (een polymeer).

Dit type verf heeft een meer regelmatige uitlogingssnelheid doordat de aktieve komponenten vrijgesteld worden als de organotin-esterbinding gehydrolyzeerd wordt door het zeewater. Langsstromend water spoelt de bovenste verflaag weg waardoor een nieuwe biocide-bevattende laag vrijkomt.

Alhoewel het moeilijk is om de uitlogingssnelheid van het biocide te voorspellen, wordt 40-50 mg/m^2.dag genomen als de "normale" waarde voor een schip dat zich voortbeweegt met een snelheid van 2 knopen. Volgens de verfproducenten is er geen uitloging van TBT als het schip stilligt. Toch vermelden sommige producenten een koncentratie van 1-2,5 % "vrij" biocide in de verf dat ook uitloogt als het schip stilligt. Daarom werd voor de latere berekening van de input van TBT in het mariene milieu een hogere gemiddelde uitlogingssnelheid genomen dan in de literatuur gevonden, namelijk 30 mg/m^2.dag in plaats van 10 mg/m^2.dag.

De gemiddelde levensduur van de verf bedraagt 5 jaar en is evenredig met de laagdikte, met andere woorden hoe dikker de verflaag, hoe langer de levensduur.

3. Introduktie van organotinverbindingen in het milieu

De milieubelasting treedt vooral op als gevolg van het intentioneel gebruik van organotinverbindingen in landbouwbestrijdingsmiddelen en in aangroeiwerende verven. Via deze toepassingen worden de verbindingen opzettelijk rechtstreeks in het milieu gebracht.

Voor het mariene milieu is enkel het gebruik van organotinverbindingen in aangroeiwerende verven belangrijk. Er bestaat geen enkele twijfel dat op lokale schaal ernstige verontreinigingsproblemen kunnen optreden, vooral in de buurt van jachthavens. Naast de verontreiniging door de uitloging van -vooral nieuwe - scheepshuidkonservering, vormen ook droogdokken een lokale verontreinigingsbron door de verwijdering van oude verf en het aanbrengen van nieuwe verf, die aldus in zee kan terechtkomen door winddrift, wash-out of run-off. Gelokaliseerde inbreng is ook mogelijk ten gevolge van de verspilling van ongebruikte verf.

Metingen in Nederland tonen aan dat het gebruik van trifenyltinverbindingen (TPT) in aardappelteeltgebieden tot gevolg kan hebben dat aanzienlijke hoeveelheden TPT in het water en het sediment kunnen voorkomen ten gevolge van de afspoeling van landbouwbestrijdingsmiddelen. Door de snelle vastlegging van TPT in het sediment, blijft dit risiko voor het mariene milieu echter beperkt.

De produktie en de verwerking van organotinverbindingen zijn slechts van sekundair belang wat de milieubelasting betreft.

4. Verdeling van organotinverbindingen in het milieu

De meeste organotinverbindingen, in het bijzonder TBT, zijn lipofiel. Er wordt verwacht dat ze in een marien ekosysteem in de sedimenten akkumuleren. Of dit al dan niet gebeurt, hangt af van de degradatiesnelheid in water en sedimenten.

5. Toxiciteit van triorganotinverbindingen

De effekten van de diverse triorganotinverbindingen variëren naargelang de verbinding en het soort organisme. Trialkyltinverbindingen zijn giftiger dan dialkyltinverbindingen.

Er is een opvallend verschil tussen het toxisch potentieel van TBT-verbindingen voor zoogdieren, insekten en akwatische organismen. Vissen en schimmels zijn het meest gevoelig voor TBT-verbindingen. Dit is uiteraard de reden voor de ontwikkeling van deze verbindingen als baktericide, molluscide en in aangroeiwerende verven.

- Voor zoogdieren zijn naast het brede spektrum van akute toxiciteit vooral de chronische toxische effekten belangrijk (immunotoxiciteit, leveraandoeningen, mutageniteit, teratogeniteit).

- Het is niet precies gekend waar voor de mens de grens ligt tussen veilige en onveilige blootstelling. Daarom worden hoge eisen gesteld aan de arbeidshygiëne in scheepswerven bij het aanbrengen van aangroeiwerende verf.

  In 1971 heeft de FAO/WHO een Acceptable Daily Intake voorgesteld van 0,5 $\mu g.kg^{-1}$ lichaamsgewicht voor TPTAc, TPTOH en TPTCl. Het Japanse Ministerie van Volksgezondheid stelde een waarde voor van 1,6 μg $TBTO.kg^{-1}$ lichaamsgewicht.

- Triorganotinverbindingen zijn zeer giftig voor fyto- en zoöplankton.

- Jonge ontwikkelingsfasen van weekdieren (voornamelijk de larven van mollusken) en vissen blijken zeer gevoelig te zijn voor TBT-verbindingen. Volwassen dieren zijn vooral gevoelig voor sublethale effekten, zoals misvormingen.

- Sommige bakteriën zijn in staat om triorganotinverbindingen te akkumuleren waardoor deze in de voedselketen kunnen akkumuleren. Ook mossels, oesters, slakken, krabben en andere weekdieren akkumuleren TBT-verbindingen.

6. Transformaties van tin en organotinverbindingen in het milieu

Anorganisch tin

Het tinion in anorganische tinverbindingen wordt in zuurstofrijk water geoxydeerd in 2 dagen.

Het tin kan gemethyleerd worden door mikro-organismen in het slib. Hierdoor worden meer toxische en meer mobiele species gevormd.

Organotinverbindingen

De degradatie van een organotinverbinding is de progressieve verwijdering van organische groepen van het tinatoom door het breken van de tin-koolstofbinding. Dit is een aantrekkelijk aspekt van organotinverbindingen omdat het gepaard gaat met een geleidelijke daling van de potentiële toxiciteit. Algemeen is er overeenstemming dat TBT- en TPT-verbindingen onder normale omstandigheden eerder traag afbreekbaar zijn in water en sedimenten.

Processen aan de grondslag van de degradatie zijn :

- Ultraviolet-straling
  De experimenteel gemeten halveringstijden onder invloed van zonlicht variëren tussen 18 en meer dan 89 dagen voor TBT. Deze reakties kunnen enkel optreden in de bovenste 2 meter van het water. Bij grotere diepte is de lichtintensiteit te gering. In deze omstandigheden worden de andere degradatieprocessen

belangrijk.

- Biologische degradatie
  De biodegradatie van organotinverbindingen door mikro-organismen is vooral belangrijk in situaties waar de verbindingen niet direkt aan licht worden blootgesteld, onder aërobe kondities en bij hogere temperaturen. De biodegradatie halveringstijden in estuaria en kustwateren bedragen enkele weken.

- Chemische degradatie

- Gamma-straling

- Thermische splitsing

De ultraviolet-straling en de biologische degradatie zijn de mechanismen die het belangrijkste deel van de degradatie voor hun rekening nemen. Aangezien deze mechanismen weinig werkzaam zijn in het bodemslib van oppervlaktewater en in grondwater, bestaat hier bij aanhoudend gebruik van organotinverbindingen de mogelijkheid tot akkumulatie van organotinverbindingen.

7. Alternatieven

Aangroeiwerende verven in gebruik

- Koperhoudende (koperoxyde) aangroeiwerende verven
  Momenteel zijn dit, naar ons weten, de enige alternatieve aangroeiwerende verven die in België worden toegepast. Dit alternatief is niet echt ekologisch bevredigend omwille van de hoge koperkoncentratie die vereist is om een effektieve verf te bekomen (25-50 %). Dit is 5-10 maal hoger dan de vereiste hoeveelheid organotin. Een ander nadeel is dat deze verven niet kunnen gebruikt worden op stalen schepen omdat anders de scheepshuid kan aangetast worden door elektrolyse.

  Voordelen zijn het brede spektrum van organismen waartegen deze verven effektief zijn en de lagere toxiciteit van koper in vergelijking met TBT.

Niet-toxische aangroeiwerende systemen

- Het ideaal is natuurlijk een romp die nooit aangroeit of een romp bekleed met een coating met een lage oppervlaktespanning die eenvoudig schoon te maken is. Tegenwoordig werden reeds enkele alternatieve coatings met een lage oppervlaktespanning geformuleerd, namelijk de fluoropolyurethaan aangroeiwerende laag en de silikonenelastomeren. Deze beide alternatieven zijn niet toxisch voor het milieu en de mariene organismen. Ze bieden goede vooruitzichten voor de toekomst. Het is echter nog onduidelijk wanneer deze verven in de handel zullen komen.

- Andere alternatieven zijn :
  . afbreekbare biociden
  . veranderen van de (mikro)oppervlaktestruktuur zodat zeeorganismen zich er minder makkelijk kunnen op hechten
  . chloorrubber-coatings
  . jaarlijks borstelen en schrobben van het schip

Land- en tuinbouw

Zowel in de land- en de tuinbouw kan de introduktie van organotinverbindingen verminderd worden. In de aardappelteelt, waar het gebruik van organotinverbindingen niet te verwaarlozen is, kunnen Phytophtora-resistente aardappelvariëteiten geïntroduceerd worden. In de tuinbouw bestaan reeds tinvrije alternatieven. Ook biologische bestrijding kan hier een oplossing bieden.

Houtverduurzaming

Alternatieven zijn de toepassing van minder schadelijke chemische konserveringsmiddelen evenals de jaarlijkse kontrole van het hout en het regelmatig bijhouden van het schilderwerk.

PVC-stabilisatoren

De voorhanden zijnde alternatieve stabilisatoren zijn over het algemeen nog milieu-onvriendelijker dan de stabilisatoren op basis van organotin.

8. Overzicht van het gebruik van organotinverbindingen in België

Naast het beschrijven van het voor het milieu meest schadelijke gebruik van TBT-verbindingen in aangroeiwerende verven, werd ook de toepassing van TPT-verbindingen in de landbouw onderzocht.

Organotinverbindingen in aangroeiwerende verven

Met het oog op de internationaal geplande maatregelen om het gebruik van aangroeiwerende verven op basis van organotin te verbieden of te beperken, werd de toestand in België nagegaan.

Bij gebrek aan koncentratiemetingen in België van deze verbindingen in water, werd de studie beperkt tot benaderende berekeningen van de inbreng in het mariene milieu aan de hand van het aantal schepen, de verkoop en het gebruik van aangroeiwerende verven, de koncentratie aan TBT-verbindingen in verf, de gemiddelde uitlogingssnelheid van het biocide, enz.

Produktie, verkoop en gebruik van aangroeiwerende verven

In België worden, volgens de informatie van buitenlandse verfproducenten, verfverdelers en hun federatie, geen aangroeiwerende verven op basis van TBT geproduceerd. Ze worden voornamelijk ingevoerd uit Denemarken, Nederland en Groot-Brittannië. In België is de markt van deze verven verdeeld over een vijftal belangrijke verffabrikanten. Op basis van hun verkoopscijfers in België werd een schatting gemaakt van het gebruik van deze verven op schepen.

- Pleziervaartuigen
  30 % van de pleziervaartuigen (op een totale schatting van 4.000 pleziervaartuigen aan de Belgische kust) zijn geschilderd met TBT-bevattende aangroeiwerende verf. Bijna alle TBT-bevattende verven voor jachten zijn zelfslijpende copolymere verven.

  Voor België betekende dit in 1988 ongeveer 3.500 l TBT-houdende zelfslijpende copolymere verf voor jachten. De hoeveelheid verkochte TBT-houdende

klassieke harde verf is verwaarloosbaar.

Voor de overige 70 % van de pleziervaartuigen werden alternatieve verven gebruikt, vooral klassieke harde koper-oxyde verven.

- Grotere schepen
  Vissersschepen, koopvaardij- en passagiersschepen, tankers, ...

  Voor deze schepen werd in 1988 in ons land ongeveer 165.000 l TBT-houdende aangroeiwerende verf verkocht (60.000 l klassieke harde verf en 105.000 l zelfslijpende copolymere verf). Uitgaande van de informatie van de buitenlandse verfproducenten zijn de grootste schepen behandeld met triorganotin-bevattende zelfslijpende copolymere verf.

- Andere gebruiken
  Andere gebruiken van TBT-bevattende aangroeiwerende verf, zoals het gebruik in koelwaters van elektriciteitsbedrijven en de industrie, werden niet gevonden in België.

  Naar ons weten is ook het gebruik van TBT-houdende aangroeiwerende verven in de marikultuur in België onbestaande. Er zijn geen netkooien in de kustwateren en ook de zoetwater aquakultuur is zeldzaam.

Milieubelasting

- Schilderen
  Bij de kleinere schepen (pleziervaartuigen en soms vissersschepen) wordt de verf soms aangebracht met een borstel of een roller. Indien de schepen uit het water gehaald werden, is bij toepassing van deze techniek het gevaar voor waterverontreiniging zeer klein.

  Bij grotere schepen wordt meestal het "airless-spray"-systeem toegepast. Volgens de verffabrikanten is de inbreng in de atmosfeer kleiner dan 1 %. In een EEG-studie (1989) wordt echter melding gemaakt van 2-20 % emissie door drift (verwaaiing) als de verf in openlucht wordt aangebracht.

- Uitloging
  Er is geen twijfel dat dit lokaal problemen kan veroorzaken, vooral in jachthavens omwille van de aanwezigheid van veel schepen in een ondiep gebied met geringe wateruitwisseling. Hierbij is het voor ons land echter belangrijk op te merken dat alle jachthavens (uitgezonderd het Mercatordok te Oostende) aan de getijdenwerking onderhevig zijn, met verdunning van de toxische stoffen tot gevolg.

- Schoonmaken
  d.w.z. het verwijderen van uitwendige aangroei en/of oude verflagen

  Bij een schip dat met **zelfslijpende copolymere verf** behandeld werd, moet in theorie de oude verflaag niet eerst verwijderd worden vooraleer het schip kan herschilderd worden aangezien de verflagen afslijten door de wrijving van het water langs de romp. Meestal is de hogedruk waterreiniging gevolgd door een touch-up van de beschadigde gedeelten van de romp voldoende. Deze milieuvriendelijke techniek verwijdert de verflagen niet.

  Als de oude verf toch moet verwijderd worden, zijn de meest gebruikte technieken :

- afbijtmiddel
- solvent
- mechanisch :
  - schuurpapier
  - zand- of gritstralen
  - afbranden - afföhnen
  - afsteken met messen

Voor de grootste schepen wordt meestal de hogedruk waterreiniging gebruikt. Andere technieken zijn het mechanisch afsteken van de romp met messen of het overwaaien (lichtjes afstralen) van de romp met grit.

Voor jachten, die veelvuldiger worden herschilderd, worden andere technieken gebruikt. De belangrijkste is het gebruik van een afbijtmiddel. Volgens de verfverdelers is dit de meest milieuvriendelijke techniek aangezien er geen water wordt gebruikt waardoor geen run-off optreedt. Natuurlijk moet bij het gebruik van deze techniek extra zorg besteed worden aan de veilige vernietiging van de afvalstoffen die moeten beschouwd worden als chemisch afval.

Voor **klassieke harde verven** zijn de meest gebruikte technieken het zand- en gritstralen en de hogedruk waterreiniging. Zand- en gritstralen hebben als nadeel dat naast de oude verflaag ook het onderliggende antikorrossieve systeem aangetast wordt en dat veel stof vrijkomt. Hiervoor moet het schip omgeven worden door het zeil teneinde te vermijden dat het stof en de biociden in het zeewater terechtkomen.

Schatting van de hoeveelheid triorganotinverbindingen die in het mariene milieu terechtkomen door uitloging

Voor deze schatting werden 3 verschillende benaderingen gebruikt.

1. Belgische bijdrage tot de totale triorganotin-input in het mariene milieu, gebaseerd op de hoeveelheid TBT-bevattende aangroeiwerende verf verkocht in 1988.
2. Belgische bijdrage tot de totale triorganotin-input in het mariene milieu, gebaseerd op de samenstelling van de Belgische vloot.
3. Mogelijke input van triorganotinverbindingen in de Belgische wateren.

Voor elke benadering werd uitgegaan van een aantal hypothesen.

1. **Belgische bijdrage tot de totale triorganotin-input in het mariene milieu, gebaseerd op de hoeveelheid TBT-bevattende aangroeiwerende verf verkocht in 1988**

Uitgaande van de verkoop van TBT-bevattende aangroeiwerende verf, de koncentratie TBT in de verf en de gemiddelde dichtheid van triorganotinverbindingen, werd geschat dat jaarlijks 15.750 kg (16 ton) tot 25.220 kg (25 ton) triorganotinverbindingen door ons land in het mariene milieu gebracht worden.

De volgende benadering geeft een meer reëel beeld.

2. **Belgische bijdrage tot de totale triorganotin-input in het mariene milieu gebaseerd op de samenstelling van de Belgische vloot**

Inzake de gemiddelde onderwateroppervlakte, de droge verffilmdikte enerzijds en de verdeling tussen het gebruik van zelfslijpende copolymere verven en harde klassieke verven anderzijds, werd een schatting gemaakt.

Er werd berekend dat gedurende 1 jaar minimaal 13.500 kg (+/- 14 ton) en maximaal 27.500 kg (+/- 28 ton) triorganotinverbindingen kunnen vrijkomen in het mariene milieu door het gebruik van TBT-bevattende aangroeiwerende verven op de Belgische vloot.

3. Mogelijke input van triorganotinverbindingen in de Belgische wateren

De mogelijke input van triorganotinverbindingen in de Belgische wateren werd berekend gebaseerd op dezelfde hypothesen als hiervoor en uitgaande van de veronderstelling dat de koopvaardijschepen 3 dagen in de Belgische wateren verblijven.

Voor alle buitenlandse en Belgische schepen die de Belgische havens aandoen, wordt een mogelijke vrijstelling van 14.500 kg (15 ton) tot 22.000 kg (22 ton) triorganotinverbindingen per jaar bekomen.

Gevonden koncentraties TBT in sedimenten

In het kader van een kwaliteitsonderzoek van baggerspecie in de belangrijkste Belgische havens, jacht- en vissershavens en de toegangsgeulen tot de havens werden de TBT-koncentraties in de sedimenten gemeten (BMM, Diensten van de Vlaamse Executieve, Openbare Werken en Verkeer, Bestuur der Waterwegen en van het Zeewezen, oktober 1989).

De meest opvallende koncentraties TBT in de sedimenten zijn gevonden in de haven van Zeebrugge. De plaatsen met hoge TBT-koncentraties worden ook gekenmerkt door een sterke organische verontreiniging, vooral polycyclische aromatische koolwaterstoffen.

Deze hoge TBT-waarden kunnen het gevolg zijn van de uitloging van TBT uit de verven aangebracht op de vissersschepen en van de behandeling van scheepsrompen op deze plaats. Nader onderzoek hierover is echter vereist.

Organotinverbindingen in land- en tuinbouw

Aktieve stof

Ook door het gebruik van organotin in bestrijdingsmiddelen komen deze verbindingen in het milieu terecht. De meest gebruikte verbindingen zijn trifenyltinhydroxyde en trifenyltinacetaat die gebruikt worden voor de bestrijding van de aardappelziekte na de bloei en van de bladvlekkenziekte bij knolselder. Fenbutatinoxyde wordt gebruikt voor de bestrijding van mijten in de fruitteelt en in de groententeelt onder glas.

Milieubelasting

Volgens de literatuur kan maximaal 1 % van de bestrijdingsmiddelen door drift in het water terechtkomen tijdens het spuiten. Deze hoeveelheid is waarschijnlijk te verwaarlozen ten opzichte van de hoeveelheden die erin kunnen terechtkomen ten gevolge van het afspoelen van gereedschap en dergelijke in oppervlaktewater.

Vooral in gebieden met aardappelteelt waar deze bestrijdingsmiddelen worden toegepast, bestaat het gevaar voor een lokale impakt.

9. Bestaande nationale en internationale voorzieningen voor de voorkoming van mariene verontreiniging door het gebruik van aangroeiwerende verven op basis van organotinverbindingen

In deze samenvatting worden enkel de belangrijkste maatregelen aangehaald.

In 1982 verbood Frankrijk als eerste land het gebruik van aangroeiwerende verven die meer dan 3 gewichtsprocent organotinverbindingen bevatten voor de bescherming van de romp van schepen kleiner dan 25 ton. Momenteel is het gebruik van organotin-bevattende aangroeiwerende verven verboden op alle schepen kleiner dan 25 m.

Ook in Groot-Brittannië nam de overheid maatregelen. In 1985 werden alle aangroeiwerende verven met meer dan 0,4 gram tinverbinding in 100 l verf verboden en werd een milieukwaliteitsstandaard vooropgesteld van 20 ng/dm^3. In 1986 verbood de Britse regering ook de verkoop in de kleinhandel van deze verven als de koncentratie organotin de 7,5 gewichtsprocent totaal tin in een gedroogde copolymere verf overschreed en de 2,5 % tin in andere aangroeiwerende verven. In 1987 werd een nieuwe regeling ingevoerd die de maximaal toelaatbare tinkoncentratie in copolymere verven reduceerde van 7,5 tot 5,5 %. Tevens werd het gebruik van triorganotinverbindingen op schepen kleiner dan 25 m en op strukturen gebruikt bij vis- en schelpdierkwekerijen verboden. In het kader van de Kommissie van Parijs stelde dit land voor een milieukwaliteitsstandaard van 2 ng/l te introduceren voor TBT.

Naast de nationale maatregelen in diverse landen werden ook internationaal maatregelen aangenomen.

Zoals in de inleiding vermeld, heeft de Parijse Kommissie twee aanbevelingen aangenomen omtrent deze materie en wordt de opname van organotinverbindingen op de zwarte lijst overwogen.

Reeds sedert 1976 staan organotinverbindingen op de zwarte lijst van de EEG.
De EEG-Raad nam in 1989 een richtlijn aan inzake de beperking van het op de markt brengen en van het gebruik van bepaalde gevaarlijke stoffen en preparaten. Met deze maatregelen wordt het gebruik van organotinbevattende aangroeiwerende verven verboden op schepen kleiner dan 25 m, op fuiken, drijvers, netten en alle overige apparatuur gebruikt bij de teelt van vissen en schaal- en schelpdieren.

Andere internationale instanties die zich bekommeren om organotinverbindingen zijn de Kommissie van het Verdrag voor de Bescherming van het Mariene Milieu van de Baltische Zee (HELCOM) en het Marine Environment Protection Committee (MEPC) van de Internationale Maritieme Organisatie (IMO).

10. Mogelijke beleidsmaatregelen betreffende het gebruik van organotinverbindingen

Zowel voor de invoer, het in de handel brengen, de verkoop en de toepassing van organotinverbindingen werden beleidsmaatregelen geformuleerd. Ook de implementatie en de kontrole ervan werd opgenomen.

Voor de invoer en het in de handel brengen zijn de belangrijkste maatregelen :
- noodzaak van een toelatingsverplichting voor aangroeiwerende middelen als bestrijdingsmiddelen voor niet landbouwkundig gebruik;
- weren van klassieke "harde" aangroeiwerende verven;
- verbod op het gebruik van organotinhoudende middelen voor industriële waterbehandeling en voor aangroeiwerende verven gebruikt in de aquakultuur.

Voor de verkoop zijn de maatregelen als volgt samen te vatten :
- verbod op de verkoop van organotin-bevattende aangroeiwerende verven aan het grote publiek en in verpakkingen met een inhoud minder dan 20 liter;
- etiketteringsverplichting (met toelatingsnummer);
- vergunning voor de verkoop van organotinbevattende aangroeiwerende verven.

Maatregelen voor het gebruik zijn :
- verbod op het gebruik op schepen kleiner dan 25 m en in de aquakultuur;
- vergunning voor het gebruik van aangroeiwerende verven op basis van organotinverbindingen;
- aangifteplicht voor verbruikte en gestockeerde hoeveelheden organotin-bevattende aangroeiwerende verven;
- de kontaminatie door organotinverbindingen als een gevolg van het aanbrengen en verwijderen van aangroeiwerende verven bij herstelling en onderhoud minimaliseren door toepassen van BAT (best beschikbare technologie) en BPO (best beschikbare middelen);
- organotin-bevattende verfresten en -verpakkingen als giftig afval behandelen.

Deze beleidsmaatregelen kunnen geïmplementeerd worden door :
- een K.B., ad hoc, op basis van de wet van 11 juli 1969 betreffende de bestrijdingsmiddelen;
- een aanpassing van het K.B. van 5 juni 1975 betreffende het bewaren, het verkopen en het gebruiken van bestrijdingsmiddelen;
- een sektoriële norm voor scheepswerven;
- richtlijnen voor gebruik en een goede gedragskode;
- de uitbreiding van het algemeen reglement giftig afval K.B. 9.02.1976 met organotinverbindingen in het algemeen.

De kontrole op de naleving van de wettelijke voorschriften valt deels onder de bevoegdheid van het Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu. Het toezicht op de lozingsvergunningen voor de scheepswerven en de behandeling van organotin-bevattende verfresten en -verpakkingen als giftig afval is een Gewestelijke bevoegdheid.

Mogelijke maatregelen die op lange termijn moeten overwogen worden, zijn :
- totaalverbod op de verkoop en het gebruik van organotin-bevattende aangroeiwerende verven;
- verbod op de verkoop en het gebruik van houtkonserverings- en landbouwbestrijdingsmiddelen die organotinverbindingen bevatten.