

632302

Watersysteemverkenningen 1996

BUTYLTINVERBINDINGEN

Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu

Rapport RIKZ-95.007

ISBN 90-369-0473-0

E.H.G. Evers
J.H. van Meerendonk¹
R. Ritsema²
J. Pijnenburg
J.M. Lourens

Technische Universiteit Delft
Bibliotheek voor de Chemie Techniek
(Boulevard de Stilleweg 1)
Postbus 5048
2600 GA DELFT

Rijksinstituut voor Kust en Zee/RIKZ

Maart 1995

3034436

¹ Thans werkzaam bij de provincie Friesland, Hoofdgroep Ruimte en Milieu, Afdeling Waterhuishouding.
² Thans werkzaam bij het RIVM, Laboratorium voor Anorganische Chemie.

BUTYLTINVERBINDINGEN

CIP-GEGEVENS KONINKLIJKE BIBLIOTHEEK, DEN HAAG

Watersysteemverkenningen

Watersysteemverkenningen : een analyse van de problematiek
in aquatisch milieu. - Den Haag : Rijksinstituut voor Kust
en Zee/RIKZ

Butyltinverbindingen / E.H.G. Evers ... [et al.].

Rapport RIKZ-95.007. Met lit. opg.

ISBN 90-369-0473-0

Trefw.: waterverontreiniging / afvalstoffen.

Voorwoord

Op 25 januari 1990 heeft de Hoofddirectie van de Waterstaat het RIZA en het RIKZ (voorheen Dienst Getijdewateren) de opdracht verstrekt Watersysteemverkenningen (WSV) uit te brengen. De WSV leveren de kwantitatieve informatie die nodig is om de streefbeelden uit bijvoorbeeld de derde Nota Waterhuishouding meet- en toetsbaar te maken. Daarnaast vormen ze de basis voor de evaluatie van het voorgenomen beleid voor de periode 1991-1996 en voor de ontwikkeling van aanvullend waterhuishoudkundig beleid voor de periode daarna. Voor ongeveer 170 stoffen en parameters zijn grens- en streefwaarden voor water en waterbodem vastgesteld. Daarnaast zijn er veel potentiële risicostoffen waarvoor nog geen grenswaarden voor water en bodem zijn vastgesteld, omdat de benodigde kennis daartoe ontbreekt. Om een juiste inschatting te kunnen maken van de problematiek rond deze stoffen in de watersystemen, is nader onderzoek naar belasting, voorkomen, gedrag en toxische effecten noodzakelijk. In het project Stofstudies wordt ten behoeve van de WSV deze huidige kennis over stoffen of stofgroepen geïnventariseerd en gebundeld. De studies bieden de mogelijkheid de effectiviteit van het huidige en voorgenomen waterhuishoudkundig beleid te toetsen. Daarnaast dienen zij als ondersteuning bij de formulering van aanvullend beleid en het opstellen van onderzoeksprogramma's. Het voorliggende rapport is het resultaat van de stofstudie over butyltinverbindingen.

In het kader van de WSV zijn reeds stofstudienota's verschenen over trifenylinverbindingen, carbamaten, dithiocarbamaten, triazinen, fenolherbiciden en organofosforbestrijdingsmiddelen.

De auteurs bedanken de volgende personen voor geleverde informatie: ing. F.H. Wagemaker, dhr. J.M. van Steenwijk (RIZA), dr. R.W.P.M. Laane (RIKZ), drs. R. Luttik (RIVM), drs. J. Stäb (IVM-VUA), drs. L. van Boom (Heemraadschap Fleverwaard), mw. dr. C.C. ten Hallers-Tjabbes (Cato Marine Ecosystems) en drs. J.A. Jonker (ORTEP Association).

Tevens bedanken wij de volgende personen voor commentaar en aanvullingen op de conceptversie van dit rapport: mw. ir. H.G.K. Ordelman, dr. P.C.M. van Noort, ing. R. Faasen en mw. drs. M.A. Beek (allen RIZA), ir. F.J. Kwak en ir. K.C.J. van den Ende (beiden RIKZ), mw. dr. J.W. Tas (RITOX), dr. J.P. Boon en ir. B.P. Mensink (beiden NIOZ).

Inhoud

	Lijst met afkortingen	9
	Summary	11
	Samenvatting	17
1	Inleiding	21
1.1	Achtergronden	21
1.2	Doelstellingen	22
1.3	Beperkingen	23
1.4	Literatuur	23
2	Fysisch-chemische stofeigenschappen	25
2.1	Identificatie	25
2.2	Fysisch-chemische karakterisering	28
2.3	Chemisch verwante verbindingen	28
2.4	Literatuur	29
3	Bronnen en emissies naar watersystemen	31
3.1	Inleiding	31
3.2	Emissie tijdens industriële processen	32
3.2.1	Industriële produktie	32
3.2.2	Industriële verwerking: formulering	34
3.3	Emissie door toepassing	35
3.3.1	Toepassingsgebieden	35
3.3.2	Emissie door toepassing als aangroeiwerende verf in de scheepvaart	35
3.3.3	Emissie door toepassing als houtverduurzamings- middelen	40
3.3.4	Emissie door overige toepassingen	42
3.4	Grensoverschrijdende belasting	43
3.5	Conclusies	43
3.6	Literatuur	44
4	Gedrag in het aquatische milieu	47
4.1	Inleiding	47
4.2	Oplosbaarheid en vervluchtiging	47
4.3	Sorptie en speciatie	48
4.4	Omzetting in zoet en zout aquatisch milieu	50
4.5	Verspreiding en risico in watersystemen	53
4.6	Conclusies en aanbevelingen	57
4.7	Literatuur	60
5	Voorkomen in watersystemen	63
5.1	Algemeen	63
5.2	Analysetechnieken	63
5.3	Metingen in zoete watersystemen	66
5.3.1	Metingen in oppervlaktewater	66

5.3.2	Metingen in sediment en gesuspendeerd materiaal	66
5.3.3	Metingen in grondwater	70
5.3.4	Metingen in organismen	71
5.4	Metingen in zoute watersystemen	72
5.4.1	Metingen in de waterfase	72
5.4.2	Metingen in sediment en gesuspendeerd materiaal	79
5.4.3	Metingen in organismen	80
5.4.4	Metingen in de surface microlayer	82
5.5	Waargenomen overschrijding van kwaliteitsdoelstellingen .	83
5.6	Conclusies en aanbevelingen	86
5.7	Literatuur	87
6	Toxische effecten in aquatisch milieu	91
6.1	Inleiding	91
6.2	Algemeen toxisch werkingsmechanisme	92
6.3	Bioaccumulatie en metabolisme	92
6.3.1	Bioaccumulatie	92
6.3.2	Eliminatie	94
6.3.3	Biomagnificatie	94
6.3.4	Metabolisme	95
6.4	Toxiciteit in aquatisch milieu	96
6.4.1	Groei en reproductie	97
6.4.2	Immunologische werking	98
6.4.3	Teratogeniteit	101
6.4.4	Genotoxiciteit	101
6.4.5	Gedrag	101
6.4.6	Schelpontwikkeling bij oesters	101
6.4.7	Imposex	102
6.4.8	Effecten op micro-organismen	104
6.4.9	Body burden in relatie tot effecten	104
6.5	Effecten van TBT op bentische organismen	104
6.6	Normstelling en afleiding indicatieve MTR-waarden	105
6.7	Effecten op mensen en zoogdieren	107
6.7.1	Humane toxiciteit	107
6.7.2	Zoogdiertoxiciteit	107
6.7.3	NOEC en ADI-waarden	109
6.8	Samenvatting en conclusies	109
6.9	Literatuur	111
7	Beleidsoverzicht	117
7.1	Inleiding	117
7.2	Nationaal beleid	117
7.2.1	Milieubeleid	117
7.2.2	Waterkwaliteitsbeleid	118
7.2.2	Meerjarenprogramma Hygiëne en Materiaalbescherming . .	119
7.3	Internationaal beleid	119
7.4	Voortgang beleid	121
7.5	Effecten van het beleid op de watersystemen; knelpunten;	123
7.6	Conclusies en aanbevelingen	125
7.7	Literatuur	127
	Lijst met bijlagen	129

Lijst met afkortingen

Instituten, onderzoeksinstituten, overheidsorganen

CBS	Centraal Bureau voor de Statistiek
CTB	College voor Toelating Bestrijdingsmiddelen
CUWVO	Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren
DGW	Dienst Getijdewateren (DGW heet nu RIKZ)
EG	Europese Gemeenschap
EPA	Environmental Protection Agency
HS	(Hoog)heemraadschap
IMO	International Maritime Organization, London, UK
IRC	Internationale Rijn Commissie
IVM	Instituut voor Milieuvraagstukken-Vrije Universiteit
KIWA	Keuringsinstituut voor Waterleiding Artikelen
LNv	Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij
RIKZ	Rijksinstituut voor Kust en Zee (voorheen DGW)
RITOX	Research Institute of Toxicology, Rijksuniversiteit Utrecht
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
RIVO	Rijksinstituut voor Visserijonderzoek
RIZA	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling
RWS	Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat
TNO	Nederlandse organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek, met de hoofdgroepen Voeding (waaronder IVP-TNO: Instituut voor Visserijprodukten) en Milieu en Energie (waaronder IMW-TNO: Instituut voor Milieu Wetenschappen)
VROM	Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
V&W	Ministerie van Verkeer en Waterstaat
WHO	World Health Organization

Beleidstermen

BMW	Bestrijdingsmiddelenwet
ENW	Evaluatie Nota Water 1993
I-lijst	lijst met te inventariseren stoffen uit NW3
INS	Integrale Normstelling Stoffen (project VROM)
M-lijst	lijst met routinematig te meten stoffen uit NW3
MilBoWa	Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water
MJP-G	Meerjarenplan Gewasbescherming
MJP-H	Meerjarenplan Hygiëne en Materiaalbescherming
NAP	Noordzee-actieplan
NMP	Nationaal Milieubeleidsplan
NW3	Derde Nota waterhuishouding
RAP	Rijn-actieplan
WVO	Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren

Technische termen

AAS	atoom-absorptie-spectrometrie
ADI	acceptable daily intake (opnamenorm)
AQUIRE	EPA-bestand Aquatic toxicity Information Retrieval
BCF	bioconcentratiefactor
CAS	chemical abstracts system (registratiesysteem)
DG	detektiegrens
DBTC	dibutyltinchloride
DBTO	dibutyltinoxide
DT ₅₀	degradatie tijd: tijd waarin 50% van de oorspronkelijke vorm van de stof is verdwenen
EC50	50% effect concentration
ELS-NOEC	early life stage - no observed effect concentration
ESPE	evaluation system for pesticides
FID	vlamionisatie-detectie
FPD	vlamfotometrie-detectie
GC	gaschromatografie
H	Henry-konstante
HPLC	high performance liquid chromatography
IPLC	ion-paar-vloeistofchromatografie
K _{oc}	organisch koolstof/water verdelingscoëfficiënt
K _{om}	organisch stof/water verdelingscoëfficiënt
K _{d,oct}	octanol/water verdelingscoëfficiënt
LC ₅₀	50% lethale concentratie
LD ₅₀	50% lethale dosis
LOEC	lowest observed effect concentration
MBT	monobutyltin
MS	massaspectrometrie
MTR	maximaal toelaatbaar risiconiveau
NEC	no effect concentration
NOEC	no observed effect concentration
PEC	predicted environmental concentration
pH	maat voor de zuurgraad
pK _a	zuurdissociatiekonstante
QSAR	quantitative structure-activity relationship
SimpleBox	a generic multimedia fate evaluation model for micropollutants
Sn	stannum = elementair tin
TBT ⁺	tributyltin kation of -fragment
TBTO	tributyltinoxide
TBTC	tributyltinchloride
TBTF	tributyltinfluoride
TBTB	tributyltinbenzooat
TBTL	tributyltinlinoleaat
TBTP	tributyltinfosfaat
TBTM-cop.	tributyltinmethacrylaat copolymeer
TBTX	tributyltinverbindingen
T4BT	tetrabutyltin
UBS	Uniform Beoordelingssysteem voor Stoffen
VR	verwaarloosbaar risiconiveau

Summary

This report contains the most recent information concerning tributyltin compounds (TBTX), which are widely used as marine antifoulants in paints to protect boat hulls from fouling organisms. Some important degradation products, such as di- and monobutyltin compounds and tetrabutyltin, used as an intermediate for the industrial production of other butyltin compounds, are also reviewed briefly.

Associated problems in the aquatic environment are analysed, and the goals set forth in the Third National Policy Document on Water Management are discussed.

Despite the ban on the use of TBTX on boats under 25 m in length enacted for the Netherlands in 1990, the present situation in the Dutch aquatic environment is alarming. Concentrations found in both fresh- and salt water frequently exceed Dutch water quality objectives, the upper limit values (see governmental MilBoWa-document). Marinas containing stagnant zones, areas with prominent leisure boating activity, and harbours with dry-dock facilities are especially at risk from TBT contamination. Furthermore, dredge spoil from several sites in the western Rotterdam harbour basins and the Nieuwe Waterweg, generally categorised as relatively clean marine silt that is dispersed at dumping areas in the North Sea without restrictions (category 1), exceeds the limit value for TBTX in sediment. Moreover, typical effects of TBTX such as thickening of the valve of the Pacific Oyster, and imposex of dogwhelks and common whelks have been found in the Dutch coastal zone, especially near yachting marinas and commercial harbours and along intensive shipping routes.

From water quality monitoring data it can be deduced that the ban on the retail use of TBTX in 1990, has not yet resulted in a reduction of water column and sediment concentrations for all locations.

Stringent control measures on the use of TBT based paints, instituted in France and England in 1982 and 1987, respectively, have been effective in reducing water column concentrations. In these areas populations of dogwhelks and oysters appear to recover.

Emissions of TBT to the aquatic environment

Emissions of butyltin compounds to Dutch surface waters result from several sources:

1. Industrial discharges from production and formulation processes. Until 1988 about 1.6 tons of tributyltin (as Sn) compounds were discharged annually from production processes; in 1990, this amount was reduced to less than 0.06 tons of butyltin (as Sn) per

- year by remedial measures during waste water treatment. In 1988 0.43 tons of dibutyltin compounds and 0.54 tons of tetrabutyltin were discharged. In 1990, the total amount of organotin emitted, including phenyltins, was reduced to less than 0.44 tons of organotin annually (as Sn). Discharges from formulation processes of pesticides and antifouling paints will soon be reduced to zero.
2. Release of TBT anti-fouling paints during shipyard and drydock activities. Coasters and larger sea-going vessels are washed down and repainted with new antifouling on a regular basis. Emission of tributyltin compounds by these activities is estimated to be about 5.6 tonnes of tributyltin per annum.
 3. Through leaching and eroding of TBT antifouling paints during normal vessel operation. The emission of TBT from antifouling paints to Dutch inland waters will gradually be reduced completely due to the ban on the use of TBTX on boats under 25 m in length. In 1988 the emission by leisure yachting was estimated at 1.8 tons of TBT per annum, whereas in 1990 this should be further reduced to circa 0.35 tons of TBT/yr. Emissions from sea-going vessels during normal vessel operation and mooring in harbours in the territorial waters of the Netherlands averages at 17.8 tons of TBT-compounds per annum (range: 9.8-25.8 tons).
 4. Atmospheric deposition. This emission has scarcely been measured but can probably be neglected in respect of the compounds physico-chemical characteristics and main field of application (under water).
 5. Transboundary fluxes through the Rivers Rhine and Meuse. This cannot be estimated accurately because of lack of data. In several studies degradation products of TBT, such as dibutyltin have been determined in Rhine water near Lobith at annual loads of around 1,0 ton of DBT. Sediments from the River Rhine at Lobith contained relatively high levels of TBT. Concentrations mounted up to 122 μg TBT⁺ per gram sediment.

Environmental characteristics in aquatic systems

Tributyltin compounds are moderately to poorly soluble in water, depending on acidity and salinity of the aquatic system. Solubility ranges from 2 to 20 mg/l. Air to water exchange of TBT is neglectable. The half-live times for degradation vary widely. Photolytic degradation in the environment has been shown to be slow; water-column half-lives of days to months have being measured. Photolytic degradation of TBT in water, which in general is unimportant below depths of 1 m, depends strongly on the turbidity of the water system. Photolytic degradation during wintertime is much slower than in summertime. Half-live times for microbial degradation varied between 6 and 85 days in summer. This wide variation is caused by environmental conditions such as turbidity, temperature, pH, nutrient levels and salinity on the one hand and by different experimental methods on the other. Degradation of TBT results in several harmful transformation products such as di- and monobutyltin.

Adsorption to sediments and humic matter strongly influences the environmental fate of TBT and reduces microbial degradation rates. The half-life time for microbial degradation in sediment varied from 120 to 670 days. Biodegradation is strongly reduced in anaerobic sediment layers, which results in a half-life for biodegradation of these compounds of over 670 days.

TBT compounds adsorb strongly to particulate matter, with adsorption coefficients ranging between 200 and 63,100. The organic carbon normalised sediment/water distribution coefficient, which can be used for water-quality models, is estimated at 40,000. The salinity of the water systems influences sorption of TBT. In sea water several ionic species are present which can effect speciation and sorption of tributyltin.

In addition to hydrophobic sorption, cationic-exchange also plays a role in the sorption processes, especially for mono- and dibutyltin compounds.

The frequently quoted short residence time of TBT in seawater alone is not an adequate criterion to use in evaluating its potential environmental hazards. The risk involved in the use of TBT in aquatic environment has been evaluated using a risk assessment model for anti-foulants. TBT levels calculated with this model were comparable to levels found in low water exchange marinas. Results from this modelling exercise showed several aquatic organisms to be at high risk from these compounds. The values of several variables, especially of degradation rate constants, however, are quite uncertain and will strongly influence the calculated results.

Toxicity in the aquatic environment

While inorganic or elemental forms of tin appear to cause negligible toxicological effects in humans or wildlife, TBT displays an increased fat solubility and, consequently, an ability to penetrate biological membranes. The hydrophobicity of TBT, as expressed by the octanol-water partition coefficient ($\log K_{d,oct}$) for TBTO, lies between 3.2 and 3.8 for distilled water and approximates 3.5 for sea water.

Several bioconcentration factors (BCFs) appear to be much higher, however, than expected on basis of the $\log K_{d,oct}$ value. Data on BCF-values varied widely and ranged from 1500 to 60,000 for mussels. Generally, it is found that lower exposure concentrations of TBT result in higher BCF-values. BCF-values for fishes ranged from 2300 to 11,000. Biomagnification or secondary poisoning plays a minor role but it has been reported in the pathway algae → mussel → dogwhelk. In comparison to uptake from water, TBT from food could explain half the body burden of TBT in dogwhelks. Secondary poisoning through biomagnification along the water → fish → fish-eating bird or marine mammal pathway is not likely to occur for TBT, even at levels above the maximum acceptable risk level (MAR). TBT is subjected to relatively fast biotransformation in most predator organisms.

TBTX compounds are acutely and chronically very toxic to fish and crustaceae. The Netherlands water quality objective (limit value) for TBTO is set at 10 ng/l for water and 1.5 µg/kg d.w. for sediment. Freshwater fish and crustaceae were very sensitive to TBT, with a lowest LC₅₀-value of 3.0 µg TBT⁺/l for water fleas (*Daphnia magna*) and 3.5 µg TBT⁺/l for *Salmo gairdneri*, and a lowest chronic effect concentration (NOEC) of 0.036 µg TBT⁺/l for *Salmo gairdneri*. Algae, crustaceae, bivalves and fishes were more susceptible to TBT in saltwater tests, with a lowest LC₅₀-value of 0.1 µg TBT⁺/l for bivalves (*Mytilus edulis*). The lowest NOEC-value was 0.006 µg TBT⁺/l for mussels. Field observations of the occurrence of imposex in the dog whelk *Nucella lapillus*, however, showed that the no-effect level for imposex is below a TBT⁺ concentration of 0.0025 µg/l.

Occurrence in aquatic systems

Over the last three years, a substantial body of data has become available on TBT levels in marine and freshwater sediments and biota. High concentrations were often found in yacht marinas and recreational areas. At present, a clear downward trend in TBT-levels in harbour waters expected after the 1990 ban of TBT-use on smaller vessels, is not observed. Concentrations in estuaries were lowest in winter; they increased rapidly as newly painted boats were launched during the spring, remained high during the summer, and declined gradually in the autumn. Transient peaks were caused by cleaning boats prior to removal.

Even in coastal and open sea waters, typical TBT-like effects have been observed, such as imposex of dogwhelks and common whelks. Until now, however, TBT-induced imposex of common whelks has not been confirmed in laboratory studies.

Dutch quality objectives (limit values) are exceeded on average, by a factor of 37 and 400, for inland surface water and sediment, respectively. For marinas and estuarine leisure areas average factors were 55 for surface waters and 150 for sediments. In the open sea limit values for sediments were exceeded at the most by a factor of 6. It is noteworthy that in some sediments triphenyltin levels coincide with TBT-levels, although these sediments could hardly be influenced by agricultural activities. This confirms the simultaneous use of these compounds in antifouling paints as an additive to TBTX.

Policy

Emissions from point sources (production and formulation plants and shipyards) can effectively be reduced by sanitation of discharges with the aid of the Best Available Technology (BAT) in accordance with the Water Action Programme 1985-1990 and the Pollution of Surface Waters Act.

As outlined in third National Policy Document on Water Management, the Dutch government introduced a number of measures to reduce the environmental impact of TBT from antifouling paints. From 1 January 1990 the retail sale and use of TBT-based antifouling paints was

restricted in the EC. First, all products containing triorganotin compounds were banned for use on vessels less than 25 m in length. Second, triorganotin paints could only be sold wholesale and in drums containing 20 kg or more.

Since TBT-compounds are not applied in agriculture, these compounds have not been incorporated in the Netherlands Multi Year Crop Protection Plan (MJP-G). This plan sets objectives for pesticides concerning reduction of emission to surface waters of 70 to 80 % in the year 1995, increasing to over 90 % in the year 2000, as compared to 1985. For non-agricultural pesticides, however, a similar Multi Year Plan is being developed, which will become effective in 1996.

During the Inter North Sea Ministers Conference (Copenhagen, december 1993) the International Maritime Organisation (IMO) was requested to consider a total and worldwide ban of TBTX-containing antifouling paints, on the condition that possible alternatives exhibit less environmental risks. With respect to the extensive and specific use of TBT compounds on large sea-going vessels, and the present lack of alternatives delivering TBTX-like antifouling performances, a total ban on the use of TBT-compounds, however, is not expected within the next 10 to 15 years.

Additional emission restrictions, such as minimising releases of TBTX at dockyards and lowering release rates from antifouling hull paints, have to be taken to fulfil the objectives which were internationally agreed upon in the Rhine Action and North Sea Action Program.

Despite these agreements, exposure concentrations at some localised hot spot areas, primarily near boatyards, marinas and mooring sites, still constitute a high risk for several aquatic organisms.

EC-directive 76/769/EEC was amended to include a ban on the use of organotin antifouling paints on small vessels. This ban became effective in the Netherlands in 1990, so that by now, TBT problems in surface waters should be restricted to resuspension and diffusion from sediments in marinas. From recent water quality monitoring data it appeared that this ban is not fully observed yet at all locations.

Conclusions and recommendations

The following additional measures have to be taken:

- much effort should be made to internationally agree with regulations for the use of TBTX containing paints on ships larger than 25 m as delineated at the Third International North Sea Conference (The Hague, 7-8 march 1990). During the Inter-Ministerial Conference on Protection of the North Sea (Copenhagen, 7-8 december 1993) the IMO was specifically requested to diminish the world-wide use of TBT-antifoulants and to consider a total ban of TBTX-containing antifouling paints in the near future.
- more stringent control measures on the illegal use of TBT based paints on ships under 25 meter in length.

- decisions on the approval of *non-agricultural* pesticides (such as TBTX) which, in accordance with the Netherlands Pesticide Act, are taken by the Pesticide Admission College (in Dutch: CTB), must soon be supported by uniform evaluation of the potential hazards of these compounds to both man and the environment, in addition to data on identity, production use and properties of the chemicals.
- TBT-emissions from shipyards must be reduced further under dockyard management, in order to avoid unnecessary discharge of contaminated washwater and other wastes to the dock bottom and the surrounding surface waters.
- Future monitoring programs should address the large spatial, temporal and vertical variability that has been identified in TBT contamination. These programs should not only be directed at marinas, but also at locations of important ecological and economic resources (i.e. oyster and mussel growth), frequently situated outside areas of boating activity.

To support future measurements and to show the effectiveness of the various regulations, it is recommended that current monitoring activities for TBT in water and sediment be continued, and that more work be undertaken on the following topics:

- research into alternatives delivering TBTX-like antifouling performances;
- environmental chemical investigations of residence times of TBT in water and sediment, and the influence of sorption to sediments and particulate matter on fate, redistribution and toxicity of TBT in the aquatic environment;
- acquisition of ecotoxicological field data on effects of TBT on "*non-fouling*" organisms such as the common whelk, including doses-effect relationships established in the laboratory;
- the consequences of the dispersion of dredge spoil from the western part of the Rotterdam harbour area (so called class 1 sediment) into the North Sea, that was found to be contaminated by TBT in levels above environmental quality criteria.

Samenvatting

Deze studie bevat de meest recente kennis van tributyltinverbindingen (TBTX). Een aantal omzettingsprodukten (di- en monobutyltinverbindingen) en tetrabutyltin (uitgangsstof voor de productie van de hierbovengenoemde butyltinverbindingen) komen eveneens, zij het minder gedetailleerd, aan de orde. De huidige problematiek in het nederlandse aquatische milieu wordt geanalyseerd. Daarnaast zijn de beleidsdoelen uit de derde Nota Waterhuishouding getoetst.

Emissies naar water

TBT-verbindingen worden in hoofdzaak gebruikt als actieve component in aangroeiwerende coatings op vaartuigen.

De grootste emissie van TBT-verbindingen in de nederlandse wateren komt uit deze coatings op varende en ankerende zeeschepen en was in 1990 ca. 10-25 ton per jaar. Die voor de binnenwateren in 1990 was ca. 0,4 ton per jaar en toont een dalende trend door een gebruiksverbod op recreatievaartuigen. De emissie als gevolg van verwijdering en aanbrengen van coatings op scheepswerven is ca. 5,6 ton TBT per jaar. De emissie uit productie en formulering van de verven is verwaarloosbaar (minder dan 0,1 ton per jaar).

De aanvoer via Rijn en Maas is door weinig meetgegevens vrijwel niet te schatten. Een zeer globale schatting is ca. 0,05 ton per jaar.

Oude, toentertijd met TBTO verduurzaamde houten beschoeiingen leveren een niet-gekwantificeerde TBT-emissie op zoete wateren.

Gedrag in het aquatische milieu

TBT-verbindingen zijn niet erg water oplosbaar. Zij zijn hydrofoob. De hydrofobiteit is dermate dat in water ruwweg 10% van het gehalte aan TBT-verbindingen, TBT geadsorbeerd aan zwevend stof betreft. TBT-verbindingen vervluchtigen niet uit water.

Door zowel zonlicht als microbiële omzetting ontstaan uit TBT di- en monobutyltin en anorganisch tin. Deze processen verlopen in de zomer met een halfwaardetijd in de orde van 1 tot 10 weken. In de winter verlopen deze omzettingen veel trager.

Aan sediment gesorbeerd TBT kan ook worden omgezet: halfwaardetijden in de orde van rond 1 jaar werden gevonden. Gegevens over de afbraaksnelheid van TBT onder anaerobe omstandigheden ontbreken geheel. Deze gegevens zijn noodzakelijk voor een betrouwbare risicoevaluatie van TBT in baggerspecie dat verspreid mag worden in de Noordzee.

Aquatische toxiciteit

TBT-verbindingen bioaccumuleren in organismen als gevolg van hun hydrofobe karakter. Deze bioaccumulatie is in sommige organismen (vissen, tweekleppigen) enkele grootte-orden hoger dan berekend op grond van de hydrofobiteit.

Doorvergiftiging naar hogere organismen wordt, vanwege metabole omzetting van TBT in hogere organismen, niet waarschijnlijk geacht. Alle TBT-verbindingen zijn zowel acuut als chronisch zeer giftig voor minstens één van de onderzochte soortengroepen van waterorganismen (algen, kreeftachtigen, tweekleppigen en vissen). Voldoende toxiciteitsgegevens zijn beschikbaar voor het meest gedetailleerde type MTR berekening. Deze indicatieve en voor zoet en zout-water gecombineerde I-MTR is 2 ng TBT⁺/l water. Deze waarde ligt in dezelfde orde van grootte als de grenswaarde (9,7 ng TBT-fragment/l).

Di- en monobutyltinverbindingen zijn minder toxisch dan TBT-verbindingen.

Voorkomen en risico in water

Detectiegrenzen van TBT zijn de laatste jaren sterk omlaag gegaan en liggen rond de streefwaarde. Sinds 1990 kan specifiek TBT op een groot aantal lokaties gemeten worden in zowel water als sediment. De hoogste gehalten TBT worden aangetroffen in gebieden met veel scheepvaartactiviteiten (inclusief scheepswerven). De gemiddelde overschrijdingsfactor van de grenswaarde in zoet water, zoet sediment, zout water en sediment in jachthavens is respectievelijk, 37, 400, 55 en 150. In jachthavens neemt het TBT-gehalte bij het begin van het vaarseizoen toe. Daar is nog geen dalende trend zichtbaar. In elk geval zijn op pleziervaartuigen dus nog TBT-bevattende coatings aanwezig. Overtreding van het "kleinverbruik" verbod is daarmee echter nog niet aangetoond.

TBT-gehalten in kustwateren, zeeën en internationale havens zijn in relatief geringer aantal voorhanden. De grenswaarde wordt in sediment in open Noordzeewater tot een factor 6 overschreden. Bovendien worden populatiebedreigende effecten op de purperslak en de wulk aangetroffen die vermoedelijk veroorzaakt worden door TBT. Bagger-specie klasse I die op de Noordzee verspreid wordt bevat soms grenswaarde-overschrijdende TBT-gehalten.

Het risico van TBT-gebruik overschrijdt de criteria gehanteerd door het College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen (CTB): gehalten in havens berekend met een daartoe door het RIVM ontwikkeld model vormen een groot risico voor acute en/of chronische effecten op aquatische organismen. De TBT-toelating is dus in feite milieuhygiënisch niet verantwoord.

Beleid

Het beleid gericht op de vermindering van de emissies uit puntbronnen heeft geleid tot een vrijwel volledige sanering van deze emissies. Echter, het beleid gericht op de vermindering van diffuse emissies is tot op heden ontoereikend. Een Meerjarenplan Hygiëne en Materiaalbe-

scherming (MJP-H) zal in 1996 uitgebracht worden. Hierin wordt het beleidskader voor niet-landbouwbestrijdingsmiddelen (de lid 2-middelen: antifoulings, houtconserveringsmiddelen, desinfectia, huishoudelijk toegepaste bestrijdingsmiddelen *et cetera*) aangegeven. Hierop vooruitlopend zal in 1995 een aanpak worden geformuleerd voor een aantal speerpuntsectoren waaronder het gebruik van organotin in aangroeiwerende verf op schepen groter dan 25 meter.

In de tussentijdse Ministerconferentie over de Bescherming van de Noordzee (Kopenhagen, 7-8 december 1993) is besloten een speciaal verzoek te richten aan de "Internationale Maritieme Organisatie" (IMO) om het gebruik van TBT drastisch te verminderen en een wereldwijd totaal-verbod in overweging te nemen.

Momenteel is het waterkwaliteitsbeleid (derde Nota Waterhuishouding) dat gericht is op een vermindering van TBT-emissies uit antifouling-verven beperkt tot kleinschalige toepassingen: een verkoopverbod op kleinverpakkingen en een toepassingsverbod op plezierjachten kleiner dan 25 meter sinds 1 januari 1990.

In het kader van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewater worden puntbelastingen (werven, produktie- en formuleringsbedrijven) via het vergunningenstelsel vergaand teruggedrongen. Aanvullende maatregelen in het bijzonder bij scheepswerven zijn evenwel nog mogelijk en zinvol te overwegen.

In Rijn- en Noordzeeactieplannen zijn emissiereductiedoelstellingen voor TBT geformuleerd. Deze hebben in 1992 nog niet geleid tot aanvaardbare blootstellingsniveaus op vele lokaties. Een mogelijke oorzaak is voor wat betreft de pleziervaart de aanwezigheid van oude (van vóór 1-1-90 daterende) coatings of het gebruik van oude voorraden. Voor wat betreft de overige scheepvaart ligt de oorzaak in nog niet uitgeoefende en/of vormgegeven maatregelen.

Conclusies

De milieuhygiënische situatie rond tributyltinverbindingen in het watermilieu is zorgwekkend.

Grenswaarden voor water en sediment worden zowel in zoete, als brakke en zoute wateren veelvuldig ruim overschreden. Onderhoudsbaggerspecie dat aangemerkt wordt als klasse I-specie en als zodanig verspreid mag worden op de Noordzee, bevat in veel gevallen een hoeveelheid tributyltin die de grenswaarde voor sediment te boven gaat.

De grootste overschrijdingen komen voor in jachthavens met stagnant water, watersportgebieden en nabij scheepswerven. Geringe grenswaarde-overschrijdingen in zoute wateren zijn moeilijk waarneembaar als gevolg van meettechnische beperkingen. Alarmerend is, dat lokale populaties purperslakken in de Grevelingen en Oosterschelde en in gebieden langs de gehele Noordzeekust met uitsterven worden bedreigd en, dat in open Noordzeewater langs drukke scheepvaartroutes schadelijke effecten van vermoedelijk TBT op de wulk worden waargenomen.

Het beleid voor de grootste toepassing c.q. emissie is nog niet uitgewerkt. Bij de toelating wordt geen rekening gehouden met schadelijke nevenwerkingen.

Aanbevelingen

Aanvullende maatregelen zijn nodig op de volgende onderdelen:

- met kracht verdere invulling geven aan het streven naar een internationale overeenkomst inzake regelingen voor het gebruik van TBT op schepen langer dan 25 meter;
- invulling geven aan het wettelijk vereiste om bij de toelating van de zgn. lid 2-middelen van de Bestrijdingsmiddelenwet rekening te houden met de schadelijke nevenwerkingen van deze middelen.

Ter ondersteuning van deze maatregelen en de beheersing van de handhaving van bestaande maatregelen is volgend onderzoek noodzakelijk:

- voortzetting van de monitoring van TBT en de belangrijkste degradatieprodukten (DBT en MBT), zowel in water - om seizoensvariaties te kunnen volgen - als in sediment - om meerjarige trends te kunnen volgen;
- onderzoek gericht op verkrijgen van informatie over de snelheid waarmee de waterkwaliteit verandert bij beëindiging van TBT gebruik;
- verdere onderbouwing van de vermoede relatie tussen veldeffecten op risico-organismen zoals de wulk en het TBT voorkomen;
- ecotoxicologische consequenties van TBT in klasse I baggerspecie;
- stimuleren van onderzoek naar geschikte alternatieve antifoulings.

1 Inleiding

1.1 Achtergronden

Vele landen gaven de laatste jaren blijk van een toenemende belangstelling voor de milieuhygiënische gevolgen van het gebruik van organotinverbindingen in het aquatische milieu. Deze belangstelling werd in gang gezet door de mislukkingen van de oesterteelt in de Baai van Arcachon aan de Franse Atlantische kust tegen het eind van de zeventiger jaren (Alzieu, 1980). De waargenomen misvormingen en achterblijvende groei van de oesters werden toegeschreven aan de verontreiniging van het water met tributyltinverbindingen (TBTX), die werden gebruikt in aangroeiwerende verven voor schepen. Korte tijd later volgden overeenkomstige berichten uit Engeland. Enkele jaren later bleek dat butyltinverbindingen niet alleen bij oesters (*Crassostrea giga*) schade veroorzaakten, maar ook bij andere 'nonfouling' zeeorganismen, die een belangrijke rol in het voedselweb van mariene systemen spelen. Niet alleen vrouwelijke purperslakken (*Nucella lapillus*) (Gibbs *et al.*, 1987) en andere slak-achtigen (Brick and Deutsch, 1993) maar ook wulken op de Zuidelijke Bocht van de Noordzee en langs de nederlandse kust (*Buccinum undatum*) vertonen verschijnselen (imposex) die door TBT worden geïnduceerd (Hallers-Tjabbes, 1994). In Nederland bedreigt het gebruik van TBT-verbindingen in aangroeiwerende verven de gezondheid van purperslakken in de Grevelingen en Oosterschelde (Mertens en van Zwol, 1988). In de zwaarst belaste populaties bleken bijna alle vrouwelijke purperslakken steriel te zijn. Deze populaties worden met uitsterven bedreigd.

Reeds in 1982 besloot de Franse overheid de toepassing van organotinhoudende aangroeiwerende verven op schepen korter dan 25 meter te verbieden. Andere landen van de Europese Gemeenschap, Scandinavië, Noord-Amerika, Canada, Australië en Nieuw Zeeland volgden met soortgelijke verbodsbepalingen. In Nederland is het verbod ten gevolge van een EG-richtlijn vanaf 1 januari 1990 van kracht en is tevens de verkoop van deze verven in verpakkingen kleiner dan 20 liter verboden.

Anti-fouling middelen hebben per definitie biocide eigenschappen. Problemen met aangroei van dierlijke en plantaardige organismen (algen, wieren, zeepokken, bacteriën, kokerwormen et cetera) bestaan al zolang er schepen zijn. TBT-verbindingen worden in het aquatische milieu door microorganismen en zonlicht in een stapsgewijs proces via dibutyltin- en monobutyltinverbindingen vrij snel omgezet tot het tamelijk onschuldig anorganische tin. Anderzijds worden tributyltinverbindingen sterk geadsorbeerd aan sediment waar de afbraaksnelheid

echter veel lager is. Door deze relatief hoge adsorptie aan sediment kan het jaren duren voordat TBT geheel verdwenen is uit jachthavens en andere intensief door de recreatievaart gebruikte watersystemen, zelfs lang na een gebruiksverbod. Nalevering vanuit het sediment blijft daarom een belangrijke bron. TBT-verbindingen worden nog overal in het aquatische milieu aangetroffen, in zowel zoute als zoete oppervlaktewateren. Er zijn duidelijke indicaties dat TBT nog steeds gebruikt wordt in aangroeiwerende verven voor de pleziervaart. Daarnaast is onlangs gesignaleerd dat rond de belangrijkste scheepvaartroutes op grotere watersystemen, zoals de Noordzee, mogelijk ook TBT-achtige effecten voorkomen. Het belang hiervan wordt momenteel in opdracht van verschillende ministeries onderzocht.

De hierboven geschetste ontwikkeling heeft tot gevolg gehad dat tributyltinverbindingen vanaf 1990 intensiever worden gemeten in rijks- en regionale wateren dan voorheen het geval was. Ook de hoeveelheid wetenschappelijke kennis over het gedrag en effecten van tributyltinverbindingen is de laatste jaren explosief toegenomen. Daarom kan de effectiviteit van recente beleidsmaatregelen op dit moment goed worden getoetst.

In het kader van de Watersysteemverkenningen 1996 werden reeds stofstudie-rapporten uitgebracht van trifenyltinverbindingen (Crijns *et al.*, 1992), carbamaten, dithiocarbamaten, triazinen, fenolherbiciden, fenoxycarbonzuren en organofosforbestrijdingsmiddelen (Ordelman *et al.*, 1993a,b,c; 1994, a,b).

1.2 Doelstellingen

Het doel van deze stofstudie naar butyltinverbindingen is tweeledig:

1. de analyse van de problematiek in aquatisch milieu: een beschrijving van belasting, voorkomen, gedrag en effecten en een probleemanalyse waarin wordt toegelicht hoe de aanwezigheid van butyltinverbindingen het functioneren van de verschillende watersystemen kan verstoren door effecten op gevoelige organismen. Dit wordt zo mogelijk gedifferentieerd naar de verschillende watersystemen of watertypen;
2. toetsen van het beleid, geformuleerd in de derde Nota Waterhuishouding (1989): een analyse van de emissiereductie- en waterkwaliteitsdoelstellingen voor microverontreinigingen en hun onderlinge samenhang.

In beperkte mate wordt aandacht geschonken aan de wetgeving van andere landen en aan de emissie-beperkende voorstellen van de 'International Maritime Organization' (IMO, Londen, Engeland), een UN-organisatie die zich bezig houdt met vervoersaspecten rondom zee-transport.

In de studie wordt gebruik gemaakt van de meest recente, specifieke kennis over butyltinverbindingen. Het is mogelijk dat essentiële kennis

op bepaalde onderdelen (nog) niet beschikbaar is. In dat geval worden aanbevelingen voor nader onderzoek gedaan, waarbij tevens melding wordt gedaan van lopend of reeds gepland onderzoek.

De studie is breed van opzet. De volgende aspecten komen aan de orde:

1. stofeigenschappen;
2. bronnen en emissies naar oppervlaktewater;
3. verspreidingsgedrag in het aquatische milieu;
4. metingen in water en waterbodem;
5. aquatische toxiciteit;
6. beleid.

1.3 Beperkingen

In principe beperkt de inventarisatie zich tot informatie die direct betrekking heeft op aquatische systemen, zowel zoete als zoute oppervlaktewatersystemen. Situaties die zich afspelen in de landbodem, gewassen en lucht, bijvoorbeeld ten gevolge van het gebruik van butyltinverbindingen als houtverduurzamingsmiddel of als stabilisator voor PVC komen niet of slechts zeer summier aan de orde. Daarnaast ligt de nadruk op de beschrijving van de situatie in Nederland. In enkele gevallen wordt de situatie in de stroomgebieden van Rijn, Maas, Schelde, Eems-Dollard kort toegelicht. Het risico van de toepassing van TBT-verbindingen in aangroeiwerende verven wordt beoordeeld met een recent ontwikkeld antifouling-model, waarin uitgegaan wordt van een middelgrote Nederlandse jachthaven (Luttik *et al.*, 1993).

Deze stofstudie richt zich met name op de tributyltinverbindingen (TBT). Aandacht wordt tevens gericht op dibutyl- en monobutyltinverbindingen als belangrijkste omzettingsprodukten van TBT.

De informatie wordt op een vooraf vastgestelde wijze beknopt gepresenteerd. Indien meer en uitgebreider informatie beschikbaar is, wordt naar de betreffende bronnen verwezen.

1.4 Literatuur

- Alzieu, C., Y. Thibaud, M. Heral and B. Boutier (1980). Evaluation des risques dus à l'emploi des peintures anti-salissures dans les zones conchylicoles. *Rec. des Trav. Inst. Pech. Marit.* 44:301-349.
- Brick, M. and U. Deutsch (1993). Ultrastructural investigations of the penis epithelia cells of three neogastropods, collected from TBT (tributyltin)-polluted areas. *Aquat. Toxicol.* 27:113-132.
- Crijns, O.M., P.B.M. Stortelder, P.C.M. Frintrop, T.E.M. ten Hulscher, J.M. van Steenwijk en F.H. Wagemaker (1992). **Trifenylnverbindingen**. Watersysteemverkenningen, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu, RIZA nota 92.014.
- Derde Nota Waterhuishouding. Water voor nu en later. Tweede Kamer, Vergaderjaar 1988-1989, 21 250, nrs. 1-2, 's-Gravenhage, 1989.

- Gibbs, P.E., G.W. Bryan, P.L. Bascoe and G.R. Burt (1987). The use of the dogwhelk, *Nucella lapillus*, as an indicator of tributyltin (TBT) contamination. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 67:507-523.
- Luttik, R., H.J.B. Emans, P. v.d. Poel and J.B.H.J. Linders (1993). Evaluation system for pesticides (ESPE). 2. Non-agricultural pesticides. *RIVM Report nr. 679102021*, Bilthoven, in concept.
- Mertens, O. en C. van Zwol (1988). Purperslakken en organotin. Een onderzoek naar de effecten in de Oosterschelde en de Grevelingen. Rijkswaterstaat Dienst Getijdewateren *Nota GWA0-88.039*.
- Ordelman, H.G.K., P.B.M. Stortelder, T.E.M. ten Hulscher, F.H. Wagemaker, J.M. van Steenwijk, J. Botterweg, P.C.M. Frintrop en H.G. Evers (1993a). **Carbamaten**. Watersysteemverkenningen 1996. Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu, RIZA nota 93.010, DGW nota 93.022.
- Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, J.M. van Steenwijk, T.E.M. ten Hulscher, M.A. Beek, J. Botterweg, R. Faasen, P.C.M. Frintrop en E.H.G. Evers (1993b). **Dithiocarbamaten**. Watersysteemverkenningen. Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota 93.025, DGW rapport 93.041.
- Ordelman, H.G.K., P. van Noort, J.M. van Steenwijk, M.A. Beek, T.E.M. ten Hulscher en E.H.G. Evers (1993c). **Triazinen**. Watersysteemverkenningen. Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota 93.036, DGW/RIKZ nota 93.050.
- Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, J.M. van Steenwijk, J.E.M. Beurskens, R. Faasen, M.A. Beek en E.H.G. Evers (1994a). **Fenolherbiciden**. Watersysteemverkenningen. Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota 94.004, Rapport RIKZ 94.002.
- Ordelman, H.G.K., P.C.M. van Noort, T.E.M. ten Hulscher, M.A. Beek, J.M. van Steenwijk, P.C.M. Frintrop en E.H.G. Evers (1994b). **Organofosforbestrijdingsmiddelen**. Watersysteemverkenningen. Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota 94.043, Rapport RIKZ 94.028.
- Hallers-Tjabbes, C.C. ten, J.F. Kemp, J.P. Boon. (1994). Imposex in Whelks (*Buccinum undatum*) from the open North sea: relation to shipping traffic intensities. *Mar. Pollut. Bull.* 22: 311-314.

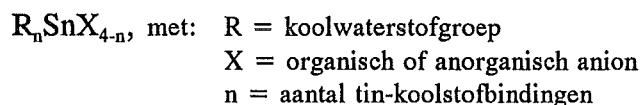
2 Fysisch-chemische stofeigenschappen

2.1 Identificatie

Van de groep van organometaalverbindingen worden organotin- en organoloodverbindingen het meest toegepast. Organotinverbindingen worden gebruikt als stabilisatoren van chloorbevattende kunststoffen (polyvinylchloride), als katalysatoren, als biocides, in houtverduurzamingsmiddelen, in aangroeiwerende verven voor schepen en in nog een aantal minder omvangrijke toepassingen (Thompson *et al.*, 1985).

Organometaalverbindingen kenmerken zich door de aanwezigheid van één of meer covalente metaal-koolstofbindingen. Het metaal tin (Sn, atoomnummer 50) komt in het periodiek systeem voor in groep 4A, net als koolstof. Tin kan zowel in een twee- als in een vierwaardige valentie voorkomen. In gangbare organotin-bindingen is het tin-atoom vierwaardig, dat stabiel is dan het tweewaardige tin.

De algemene formule van de organotinverbindingen ziet er als volgt uit:



Afhankelijk van het aantal covalente tin-koolstofbindingen zijn mono-, di-, tri- en tetraorganotinverbindingen te onderscheiden. De tributyltinverbindingen, die in dit rapport centraal staan, maken deel uit van de groep triorganotinverbindingen. Tributyltinverbindingen onderscheiden zich van andere triorganotinverbindingen door de binding van drie *butyl*groepen aan het tinatoom. De vierde plaats aan het tin-atoom kan worden ingenomen door een organisch anion, bijvoorbeeld acetaat, of een anorganisch anion, bijvoorbeeld chloride of oxide (zie ook tabel 2.1). In tributyltinacetaat is de tin-zuurstofbinding semi-polair van aard, evenals die van de tin-chloorbinding in tributyltinchloride. Hierdoor kan hydrolyse van deze bindingen optreden in aquatisch milieu wanneer de ionensterkte voldoende is. De volgende algemene eigenschappen zijn aan de verschillende groepen tinverbindingen toe te kennen:

- $R_4\text{Sn}$: *Tetra-organotinverbindingen*. Stabiele koolwaterstofachtige verbindingen. Het zijn uitgangsmaterialen voor lager gesubstitueerde organotinverbindingen.
- $R_3\text{SnX}$: *Tri-organotinverbindingen*. De chloriden en bromiden hebben een organisch karakter en lossen beter op in organische oplosmiddelen dan in water.

- R_2SnX_2 : *Di-organotinverbindingen*. Kristallijne stoffen, die beter oplossen in water dan R_4Sn en R_3SnX (4-50 ppm).
- R_3SnX_3 : *Mono-organotinverbindingen*. Deze stoffen zijn nog beter in water oplosbaar.

Van de groep organotin-verbindingen is alleen de natuurlijke vorming van methyltinverbindingen bekend. Butyltinverbindingen komen van oorsprong niet in de natuur voor. Halverwege de vorige eeuw werd de eerste organotin-verbinding gesynthetiseerd. In de daarop volgende honderd jaar gebeurde er weinig opzienbarends in de organotin-chemie, totdat in 1940 en 1943 de eerste patenten werden toegekend aan V. Yngve voor het gebruik van dibutyltin-verbindingen als stabilisator in PVC-kunststoffen (CBS, 1987). De industriële en commerciële betekenis van deze stoffen werd spoedig algemeen onderkend, waardoor de organotin-chemie in een stroomversnelling raakte. De wereldproductie van organotin-verbindingen weerspiegelt de toenemende belangstelling duidelijk. Deze bedroeg in 1950 ca. 2.000 ton terwijl in 1985 ca. 40.000 ton werd geproduceerd (CBS, 1987).

Tabel 2.1: Namen en CAS-nummers van tributyltinverbindingen en van tetrabutyltin (Haskoning, 1989) en enkele handelsnamen van TBTO-formuleringen.

Namen	CAS-nummer	Handelsnamen van formuleringen van Nederlandse toelatingen
tributyltinchloride (TBTC)	1461-22-9	
tributyltinoxide (TBTO)	56-35-9	bis(tributyltin)oxide; hexabutyldistannoxane; C-Sn-9; BioMeT TBTO; Bultinox; Lastanox T; Vikol AF-25; Vikol LO-25; BioMeT66; oxybis(tributyltin); Lastanox T20; Lastanox Q; Stannicide A; Mykolastanox F; bis(tributylstannyl)oxide; TBOT; Eurocid 9000; Siosan
tributyltinfluoride (TBTF)	1983-10-4	
tributyltinbenzooat (TBTB)	4342-36-3	
tributyltinlinoleaat (TBTL)	24124-25-2	
tributyltinnaftenaat (TBTN)	36631-23-9	
tributyltinfosfaat (TBTP)	13435-05-7	
tributyltin-methacrylaat copolymeer (TBTM-cop.)	26354-18-7	tributyltinmethacrylaat copolymeer
dibutyltinchloride	818-08-6	
dibutyltinoxide	683-18-1	
tetrabutyltin (T4BT)	1461-25-2	tetra-n-butyltin

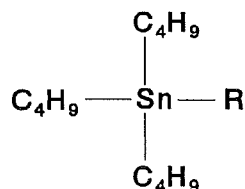
Organotinverbindingen kennen een breed scala van toepassingen. Voor de diverse series zijn de volgende toepassingen van belang:

1. Tetrabutyltin.
Intermediair voor de bereiding van mono-, di- en tri-butyltinverbindingen.
2. Tributyltinverbindingen.
Biociden in aangroeiwerende verf en houtverduurzamingsmiddelen.
3. Dibutyltinverbindingen.
Stabilisatoren in chloorbevattende kunststoffen (zoals PVC).
4. Monobutyltinverbindingen.
Stabilisatoren in chloorbevattende kunststoffen, vrijwel altijd in combinatie met dibutyltinverbindingen; coaten van glas.

In de tinbevattende aangroeiwerende verven worden 3 verschillende tributyltinverbindingen gebruikt, nl. TBTO, TBTM-cop. en TBTF (zie tabel 2.1).

Tributyltinverbindingen worden ook in combinatie met trifenyltinfluoride, -chloride en -hydroxide, die trager hydrolyseren, als biocide in aangroeiwerende verf gebruikt. De hoeveelheid trifenyltinverbindingen die wordt verwerkt in dit soort verven, bedraagt slechts 8% van de totale hoeveelheid organotinverbindingen die in deze verven worden toegepast (CBS, 1987).

Tabel 2.2: Molekuul- en structuurformules van tributyltinverbindingen en van tetrabutyltin.



<u>naam</u>	<u>R</u>	<u>molekuulformule</u>
TBTC	Cl	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$
TBTO	$\text{OSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	$((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn})_2\text{O}$
TBTF	F	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnF}$
T4BT	C_4H_9	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$

Di- en monobutyltinverbindingen bevatten respectievelijk één of twee butylgroepen minder dan TBT. De alkylgroepen zijn vervangen door een anion. Dat kan een hydroxidegroep (OH^-) zijn, maar ook bijvoorbeeld een octylthioglycolaat of estergroep, indien het stabilisatoren voor PVC betreft (Willemsen en Ferrari, 1992).

2.2 Fysisch-chemische karakterisering

In tributyltinverbindingen (TBTX) is de binding tussen tin en het fragment X (bv. chloride) semi-polair van karakter. In aquatisch milieu kan daardoor hydrolyse van deze binding optreden of kan het fragment X uitgewisseld worden tegen een ander anion, indien de ionensterkte van de oplossing voldoende is. Dit betekent dat in verdunde oplossingen het kation door verschillende anionen (bijv. Cl^- , OH^- , Br^- etc.) omringd kan zijn (zie § 4.3). Deze tegengroepen kunnen zowel uit de waterige matrix als uit de oorspronkelijke verbinding afkomstig zijn. Voor de toxiciteit van de organotinverbindingen lijken de verschillende tegengroepen van weinig belang te zijn. Doordat het oorspronkelijke anion vaak niet meer te traceren is, worden de concentraties veelal opgegeven als het berekende gehalte tributyltin-kation (ofwel tributyltinfragment) of uitgedrukt als gehalte organotin als tin (Sn). De omrekening van de verschillende vormen geschiedt met behulp van de molekuulmassa's, zoals aangegeven in tabel 2.3. In dit rapport worden de gehalten butyltin als volgt uitgedrukt:

- als tin (Sn) bij de behandeling van emissies (hoofdstuk 3) en gehalten in organismen (hoofdstuk 5);
- als tributyltinfragment ofwel kation (TBT^+), met name waar het voorkomen en effect in aquatisch milieu betreft (hoofdstuk 5).

Tabel 2.3: Fysische en chemische eigenschappen van de belangrijkste tributyltin-verbindingen en van tetrabutyltin (Haskoning, 1989a en 1989b; WHO, 1990).

stofeigenschap	TBTC	TBTO ¹	TBTF	T4BT
molekuulmassa (g/Mol)	325,49	596,07	309,03	347,16
kation-massa	290,04	290,04	290,04	-
Omrekeningsfactoren:				
Sn → TBT-molekuul	2,74	2,51	2,60	2,92
Sn → TBT-fragment	2,44	2,44	2,44	-
TBT-kation → molekuul	1,12	2,05	1,07	-
verschijningsvorm	gele vloeistof	kleurloze tot gele vloeistof	wit kristal	kleurloze vloeistof
smeltpunt (°C)	-16	< -10	-	- 95
kookpunt (°C)	140	> 300	> 350	148
ontleding (°C)	> 230	> 230	± 240	> 200
dichtheid (20°C, g/cm ³)	1,2	1,17	1,25	1,5

¹ De toegepaste stof is een dimeer.

2.3 Chemisch verwante verbindingen

Voor milieu-onderzoek zijn momenteel drie soorten organotinverbindingen van speciaal belang. Dat zijn de hier behandelde butyltin-, de trifenyltin- (fentins) en de tricyclohexyltinverbindingen (bv. cyhexa-

tin). In dit verslag worden de butyltin-verbindingen behandeld (zie tabel 2.2), die met name in estuariene en mariene wateren specifieke problemen veroorzaken.

De trifenyyltinverbindingen, die in allerlei formuleringen en onder vele namen worden toegepast in met name landbouwbestrijdingsmiddelen, zijn recent in een aparte stofstudie behandeld (Crijns *et al.*, 1992).

2.4 Literatuur

- CBS (1987). Organotinverbindingen in Nederland in 1985. *CBS-publikaties*, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage.
- Crijns, O.M., P.B.M. Stortelder, P.C.M. Frintrop, T.E.M. ten Hulscher, J.M. van Steenwijk en F.H. Wagemaker (1992). **Trifenyyltinverbindingen**. Watersysteemverkenningen. Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota 92.014.
- Haskoning (1989a). Technical and economic aspects of measures to reduce water pollution caused by the discharge of tributyltin compounds. *Final report to the EC*. Nijmegen.
- Haskoning (1989b). Technical and economic aspects of measures to reduce water pollution caused by the discharge of tetrabutyltin; *Final report to the EC*, Nijmegen.
- Maguire, R.J. (1987). Environmental aspects of tributyltin. *Appl. Organomet. Chem.* 1:475-498.
- Thompson, J.A.J., R.C. Pierce, M.G. Scheffer, Y.K. Chau, J.J. Cooney, W.R. Cullen and R.J. Maguire (1985). Organotin compounds in the aquatic environment: scientific criteria for assessing their effects on environmental quality. National Research Council of Canada, *NRCC Publ. No. 22494*, 284 pp., Ottawa, Canada.
- WHO (World Health Organization). (1990). Tributyltin compounds. *Environmental Health Criteria* 116, 272 pp.
- Willemsen, P.R. en G.M. Ferrari (1992). Emissies van organotin naar Nederlands oppervlaktewater. *TNO-rapport C 92.1004*.

3 Bronnen en emissies naar watersystemen

3.1 Inleiding

Tributyltinverbindingen komen vanuit een aantal bronnen in de Nederlandse watersystemen terecht:

- met geloosd procesafvalwater van produktie en formulering;
- in de scheepvaart:
 - bij het aanbrengen en afsputten van aangroeiwerende verven op vaartuigen;
 - door uitloging van aangroeiwerende verven op vaartuigen;
- houtverduurzaming:
 - bij het gebruik als houtconserveermiddel en verffungicide;
 - door uitloging van de geconserveerde produkten.
- overige toepassingen:
 - bij het gebruik als ontsmettingsmiddelen of antisepticum in bijvoorbeeld tentdoek, vloerbedekking en boor- en snijoliën.

Er zijn geen gegevens beschikbaar over de emissie van tributyltin via atmosferische depositie. Deze is echter vermoedelijk verwaarloosbaar en alleen lokaal mogelijk van belang tijdens het aanbrengen van antifouling op schepen. Een schatting van de grensoverschrijdende belasting van tributyltinverbindingen kan niet gemaakt worden door de beperkte informatie die voorhanden is (zie paragraaf 3.4).

De bijdrage van overige butyltinverbindingen (tetra-, di- en monobutyltinverbindingen) aan de belasting van het oppervlaktewater wordt verwaarloosbaar klein geacht ten opzichte van TBTX (Willemsen en Ferrari, 1992b). Zie paragraaf 3.3.4.

De produktie en formulering van organotinverbindingen vindt op een beperkt aantal lokaties plaats; in Nederland bevindt zich momenteel slechts één producent van organotinverbindingen (Elf Atochem, Vlissingen). Saneringsmaatregelen hebben de omvang van de emissie van tributyltinverbindingen al sterk gereduceerd ten opzichte van 1985. De emissie via bovengenoemde bronnen vindt voor een groot deel diffuus en verspreid over een groot gebied plaats, waardoor zij moeilijk te kwantificeren is.

3.2 Emissie tijdens industriële processen

3.2.1 Industriële productie

Productieproces

De industriële productie van butyltinverbindingen in Nederland verloopt batchgewijs via een aantal afzonderlijke reactiestappen. Tijdens alle stappen worden nevenprodukten zoals magnesiumchloride en natriumchloride via waterlagen afgevoerd. Deze waterlagen vormen het procesafvalwater en bevatten ook resten van tinzouten en diverse organotinverbindingen (Jonker, 1994; Willemsen en Ferrari, 1992b).

Productie-omvang en -lokaties

De productie van tributyltinverbindingen in Nederland wordt geschat op 1300 ton/jr op een gesommeerde butyltin- en fenyltinproductie (di-, tri-, en tetra-verbindingen) van ca. 2500 ton/jr (Haskoning, 1989; Jonker, 1994).

Op de produktielokatie in Vlissingen worden naast butyltinverbindingen ook fenyltin-, cyclohexyltin-, neofyltin- en octylverbindingen geproduceerd. De totale productiecapaciteit voor organotinverbindingen (intermediairen en eindprodukten) bedraagt ca. 5000 ton per jaar. Voor de verschillende tinverbindingen is deze hoeveelheid onder te verdelen in:

Tabel 3.1: Productiehoeveelheden van butyltinverbindingen in ton per jaar (Haskoning, 1989; Willemsen en Ferrari, 1992b).

Verbinding	productie (ton/jaar)
tributyltinchloride	300
tributyltinoxide	300
overige tributyltinderivaten: tributyltinfluoride, -fosfaat, -methacrylaat-copolymeer en -methylmethacrylaat	700
dibutyltin	320
tetrabutyltin	400
trifenyltin	300

Omvang van de emissie tijdens productie

Emissie tijdens de productie kan optreden door het schoonmaken van apparatuur, lekkages en calamiteiten (Haskoning, 1989). Verder ontstaan er bij de productie van organotinverbindingen organotinhoudende afvalstoffen in de vorm van bijvoorbeeld filterkoeken en mislukt produkt (CBS, 1987). In 1986 heeft de Nederlandse producent een wervelbed-oven in gebruik genomen met een capaciteit van 1000 ton organotinhoudend afval en 400 ton oplosmiddel per jaar. In

deze installatie wordt het afval verbrand, de rookgassen worden gereinigd en het tin wordt teruggewonnen (CBS, 1987).

De produktie van organotinverbindingen op de Nederlandse lokatie verloopt in produktiecampagnes en in batchprocessen. Gelijktijdig worden in aparte installaties verschillende organotinprodukten (fenyl-, butyl-, cyclohexyl-, neofyl- en octyltinverbindingen) geproduceerd. Tijdens de afzonderlijke reaktiestappen kunnen grondstoffen, tussen-, eind- en nevenprodukten via het procesafvalwater vrijkomen.

De afvalwaterstromen van alle processen worden in één systeem behandeld; afvalwater verkregen bij het schoonmaken van de procesapparatuur wordt hier nog aan toegevoegd.

In het procesafvalwater treedt doorgaans een relatief snelle omzetting van tri-organotinverbindingen naar di- en mono-organotinverbindingen en anorganisch tin op. In het uiteindelijk geloosde afvalwater zijn daardoor behalve tributyltin-, ook di- en monobutyltinverbindingen en anorganisch tin aanwezig. Ditzelfde geldt voor de andere organotinprodukten. Het te behandelen afvalwater bevat dus een complex mengsel van verschillende organotinverbindingen en anorganisch tin. Bepalingsmethoden specifiek voor tributyltinverbindingen worden niet ingezet voor afvalwateronderzoek. In het algemeen meet Rijkswaterstaat, als vergunningverlenende instantie, in het geloosde procesafvalwater het totaal aan organotinverbindingen uitgedrukt in 'organotin als tin', met de vermelding "organotin" bij de resultaten. Dit betreft dus niet alleen tri-, maar ook mono- en diorganotinverbindingen. Soms echter beperkt de analyse zich tot het totaalgehalte tin (organotinverbindingen en anorganisch tin samen), met de vermelding "totaal-tin" bij de resultaten. De industrie gaat daarbij op grond van jarenlange metingen uit van een constant aandeel organotinverbindingen van ca. 50 % in het totaalgehalte tin (Jonker, 1994).

Onder aanname van gelijk gedrag van alle betreffende organotinverbindingen in het afvalwaterbehandelingssysteem kan de emissie aan butyltinverbindingen uitgedrukt op tinbasis uit de produktieverhoudingen geschat worden.

Voor een produktie van 2000 ton butyltinverbindingen was de geschatte maximale emissie in 1988 aan butyltinverbindingen 1,6 tin 'butyltin als tin' (Crijns *et al.*, 1992). Door saneringsmaatregelen sinds 1989 is de maximale emissie teruggebracht tot 58 kg butyltinverbindingen gerekend als tin voor 1990. Hierbij zijn inbegrepen mono-, di-, en tributyltinverbindingen.

Resultaten van uitgevoerde saneringsmaatregelen

Crijns *et al.* (1992) geven aan dat de totale emissie van organotin ten gevolge van produktie van alle tinbevattende produkten (totaal 5000 ton), in 1990 sterk gedaald is ten opzichte van 1988 (4050, 1805 en 146 kg Sn/jaar in resp. 1988, 1989 en 1990). Oorzaak hiervan is dat het fysisch-chemische zuiveringssysteem in 1989 verbeterd is. De opeenvolgende stappen in het vernieuwde systeem zijn buffering, coagulatie, flocculatie, sedimentatie, oxydatie (met KMnO_4), flocculatie en een laatste sedimentatie (Gijsen *et al.*, 1992). In de behandeling met kaliumpermanganaat treedt oxydatie van organotinverbindingen

op; hierbij worden tri-organotinverbindingen achtereenvolgens omgezet via di-organotin- en mono-organotinverbindingen tot uiteindelijk anorganisch tin. Kaliumpermanganaat wordt daarbij omgezet tot fijn bruinsteen, waaraan tevens adsorptie plaatsvindt van tinverbindingen. Tijdens deze behandeling wordt een belangrijke reductie in de vlistoxiteit verkregen; dit betekent dat het aandeel van de meer giftige tri-organotinverbindingen (bv. tributyltinverbindingen) aan het totaal van organotinverbindingen na de behandelingen sterk teruggelopen is. De bij deze behandelingen verkregen sludge en slib worden in een verbrandingsoven omgezet tot tinas van waaruit metallisch tin teruggewonnen wordt. Het afvalwaterbehandelingssysteem genereert dus geen nieuwe afvalstroom.

Sinds 1990 is bovendien een biologische zuiveringsstap in gebruik genomen. Vóór deze biologische nazuivering wordt over zand gefiltreerd. Door deze saneringsmaatregelen is het effluentgehalte gereduceerd van ca. 30 tot ca. 1 mg/l organotin op basis van tin (Sn).

Emissiebeleid

Aan producenten van organotinverbindingen wordt in principe alleen nog een lozingsvergunning (in het kader van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren) verleend als de lozing is beperkt op basis van de best bestaande technieken. De wet baseert zich daarmee op de kaderrichtlijn voor zwarte lijststoffen van de EG (kaderrichtlijn 76/464/EEC). De restlozing wordt uiteindelijk nog getoetst aan de algemene waterkwaliteitsdoelstelling om na te gaan of met reductie op basis van de best bestaande technieken kan worden volstaan, of verdergaande maatregelen nodig zijn. Waterkwaliteitsbeheerders hebben sedert begin 1991 een beperkte opsporingsbevoegdheid voor overtredingen van voorschriften krachtens de Bestrijdingsmiddelenwet (Crijns *et al.*, 1992).

3.2.2 Industriële verwerking: formulering

Formuleren is het geheel van handelingen dat wordt uitgevoerd om een stof of een mengsel van stoffen geschikt te maken voor toepassing als bijvoorbeeld bestrijdingsmiddel of cosmetica (eventueel na verdunning). De gebruikelijke handelingen zijn malen, mengen, roeren en oplossen (CUWVO, 1989). Bij de formulering van aangroeiwerende verven worden de volgende componenten gemengd: oplosmiddelen, bindmiddelen, pigmenten en additieven (waaronder aangroeiwerende biociden). Verwerking van tri-organotinverbindingen in aangroeiwerende verven leidt volgens Haskoning (1989) tot een te verwaarlozen emissie naar het oppervlaktewater. Ook bij de formulering van houtverduurzamingsmiddelen zal, gezien de geringe hoeveelheden die per jaar geformuleerd worden, de emissie verwaarloosbaar zijn (Willemsen en Ferrari, 1992b).

3.3 Emissie door toepassing

3.3.1 Toepassingsgebieden

De toepassingen van tri-organotinverbindingen zijn in alle gevallen gebaseerd op de biocide werking van de stoffen. Ze worden vooral aangewend als middel tegen rotting en andere aantasting van materialen. Hierbij zijn met name bacteriën, schimmels, algen, wieren, mossen, schaal- en schelpdieren betrokken.

Tributyltinverbindingen worden voornamelijk gebruikt als biociden in aangroeiwerende verven (antifouling-verven) en houtverduurzamingsmiddelen (CBS, 1987; Willemsen en Ferrari, 1992b):

- Om aangroei van waterorganismen te weren op schepen;
- Om bouwhout, in het bijzonder ramen en kozijnen, tegen rotting te verduurzamen;
- Verder worden jaarlijks enkele tonnen tributyltinverbindingen toegepast als ontsmettingsmiddelen of antisepticum in bijvoorbeeld tentdoek, vloerbedekking en boor- en snij-oliën. Ook heeft TBTO nog een kleine landbouwkundige toepassing als wondbehandelingsmiddel bij laanbomen en in openbaar groen (handelsmerk Siosan).

3.3.2 Emissie door toepassing als aangroeiwerende verf in de scheepvaart

Inleiding

Het onderwatergedeelte van voorwerpen in zee, estuaria en zoete wateren wordt binnen korte tijd bedekt met aangroei van dierlijke en plantaardige aard. Dit zorgt bij schepen voor een toenemend brandstofgebruik. Om deze aangroei (fouling) tegen te gaan worden onder andere aangroeiwerende verven toegepast. De in de coating verwerkte giftige stoffen worden langzaam aan het water vrijgegeven en bestrijden op die manier de aangroei.

Bijna 80% van deze in antifoulingverven verwerkte verbindingen bestaat uit tributyltinoxide (TBTO) en tributyltinmethacrylaat copolymeren (Jonker, 1994). De laatstbedoelde verven worden zelfslijpende verven of SPC-coatings (Self Polishing Copolymers) genoemd; de uitloging vanuit deze verven is lager en meer geleidelijk zodat een langere effectiviteit mogelijk is en een geringere belasting van het oppervlaktewater optreedt. De resterende 20% wordt vrijwel uitsluitend gevormd door tributyltinfluoride (12%) en trifenylnitruide (8%) (CBS, 1987).

Tri-organotinverbindingen zijn al ongeveer twintig jaar in gebruik als actieve stof in antifouling-verven. Vooral in de jaren tachtig is, mede door de ontwikkeling van de zelfslijpende verven, het gebruik aanzienlijk toegenomen (CBS, 1987).

In december 1986 waren in het kader van de Bestrijdingsmiddelenwet 64 aangroeiwerende verven in ons land toegelaten. Van dit aantal bevatten 41 verven (64%) één of meer tri-organotinverbindingen als

aktieve component, waarvan 36 stuks tributyltin- en 5 stuks trifenyltinverbindingen (CBS, 1987). Vaak wordt koper(I)oxide toegevoegd om de aangroei van algen beter te bestrijden. In totaal waren in 1991 in het kader van de Bestrijdingsmiddelenwet 135 antifoulingverven in Nederland toegelaten, waarvan 73 tri-organotinverbindingen bevatten (Willemsen en Ferrari, 1992b).

In het kader van het toelatingsbeleid krachtens de Bestrijdingsmiddelenwet (1962) voor niet-landbouwbestrijdingsmiddelen (de zogenaamde lid-2 middelen, waartoe ook antifoulingverven behoren), heeft tot op heden geen afweging plaatsgevonden van het milieurisico. Dit is opmerkelijk aangezien de toepassing van deze middelen in antifoulingverven juist gericht is op een biocide werking in het aquatische milieu. Zeer recent zijn voor beoordelingscriteria de eerste voorstellen gedaan (zie §4.5).

Het gebruik van organotinbevattende antifoulingverven is sinds 1990 binnen de EG aan banden gelegd voor de recreatievaart (schepen < 25 meter) en voorwerpen voor maricultuur (zie Hfdst. 7, Beleidsoverzicht).

Omvang van het gebruik in de scheepvaart

Per jaar wordt ongeveer 1000 ton tributyltinverbindingen door de Nederlandse verfindustrie verwerkt in aangroeiwerende verven. Hiervan wordt het grootste deel uitgevoerd (Willemsen en Ferrari, 1992b). De totale afzet in Nederland bedroeg in 1985 $\pm$ 91-102 ton tri-organotinverbindingen. Het overgrote deel van deze hoeveelheid ging naar de beroepsvaart (93%); het resterende deel (6-8 ton; 7%) naar de pleziervaart (CBS, 1987). In de beroepsvaart beperkt het gebruik van tri-organotinhoudende verven zich tot de zeevaart en zeevisserij. De vaartuigen die daarbij worden ingezet kunnen emissie in de havens in Nederland veroorzaken.

De afzet in 1989 bedroeg ca. 45 ton volgens een inventarisatie van de VVVF (Vereniging van Verf- en Drukinktfabrikanten) onder haar verfproducerende leden, wat een aanzienlijke daling zou inhouden. Tijdens reizen kan echter overal ter wereld verf worden aangekocht, zodat Nederlandse omzetcijfers in dit geval geen indicatie vormen voor de omvang van het gebruik in de beroepsvaart en de daaruit voortvloeiende emissie. Haskoning (1989) schat het verbruik van TBT-verbindingen voor aangroeiwerende verven in 1988 uit omzetten van scheepswerven op 50-75 ton. In 1989 was het gebruik van tributyltin voor het beschermen van recreatievaartuigen ten opzichte van de jaren ervoor al met 80% afgenomen (CUWVO, 1991b). Voor andere voorwerpen dan schepen, zoals platforms op de Noordzee, centrales, bruggen en sluizen, wordt in Nederland geen verf gebaseerd op tri-organotinverbindingen toegepast (Willemsen en Ferrari, 1992b).

Schippers in de binnenvaart maken in vrijwel alle gevallen gebruik van het goedkopere teer als conserveringsmiddel. Antifouling is in de binnenvaart overbodig omdat de aangroei in zoete rivieren beperkt blijft - mede door de schurende werking van het slibrijke water (Crijns *et al.*, 1992).

Omvang van de emissie door het gebruik als aangroeiwerende verf
Emissie van tributyltin naar oppervlaktewater kan optreden tijdens dokactiviteiten, het varen en ankeren.

Dokactiviteiten zeeschepen

Vanwege een beperkte levensduur van de verven, zullen zeeschepen gemiddeld elke 2 tot 4 jaar dokken voor onderhoud. Emissie bij scheepswerven treedt in principe op door het schoonmaken van de oude laag (verwijdering van de aangroei, roest en beschadigde verf) en door het aanbrengen van de nieuwe laag (verwaaiing, afspoeling en schoonmaken van het dok na de behandeling) (CUWVO, 1991a).

De scheepswerven in Nederland kunnen in de volgende categorieën worden verdeeld (tussen haakjes staat het aantal per categorie werven vermeld; Verstappen en Vermij, 1995):

1. overdekte nieuwbouw zeegaande schepen (12);
2. niet of deels overdekte nieuwbouw zeegaande schepen (15);
3. reparatie zeegaande schepen, werven met dokken (17);
4. reparatie zeegaande schepen, werven met hellingen (3);
5. binnenvaartwerven, nieuwbouw en reparatie (144).

Voor de belasting van het oppervlaktewater zijn vooral de werven waar reparaties plaats vinden relevant. Aangenomen is dat de emissies bij nieuwbouwwerven te verwaarlozen zijn ten opzichte van de emissies bij reparatiewerven.

De CUWVO (1991a) geeft schattingen voor de hoeveelheid organotin die jaarlijks door dokactiviteiten in het Nederlands oppervlaktewater terecht komt. Daarbij is uitgegaan van 50 scheepsreparatiewerven met een gemiddelde jaarlijkse emissie van circa 10 kg tri-organotin per scheepswerf. De jaarlijkse organotinemissie is dan circa 500 kg, wat neerkomt op circa 460 kg tributyltin (92%). Bij deze schattingen werden echter twee belangrijke emissieroutes niet gekwantificeerd, nl. verwaaiing en uitloging van gritresten en verf die op de dokwand terecht zijn gekomen (zie tabel 3.2).

Varen en ankeren zeeschepen

Zeeschepen worden behandeld met zelfslijpende antifoulingverven (SPC's) of conventionele verven. De zelfslijpende verven gaan gemiddeld 2,5 tot 5 jaar mee, de levensduur van de conventionele verven bedraagt gemiddeld 0,5 tot 2 jaar (CBS, 1987). Circa 70% van de zeeschepen die op de Nederlandse reparatiewerven worden behandeld, bezit een zelfslijpende coating en 30% heeft een conventionele antifouling (CUWVO, 1991a). Berendsen (1990) geeft een verhouding voor zeeschepen van 80/20, waarvan is uitgegaan bij de berekeningen die Willemsen en Ferrari (1992b) hebben uitgevoerd (zie onder). De organotinverbindingen uit deze aangroeiwerende verven komen volledig ten laste van het waterig milieu: een groot deel van deze hoeveelheid komt in zee terecht.

De uitloogsnelheid is afhankelijk van het type verf, zuurgraad, zoutgehalte, vaarsnelheid en de ouderdom van de verf. Experimenteel bepaalde waarden hangen af van de bepalingmethode. Voor copoly-meerverven is de uitloogsnelheid regelbaar en op een constant niveau. Uit conventionele verven kunnen de triorganotinverbindingen met hogere snelheden worden afgegeven. Door de IMO is aanbevolen de uitloogsnelheid te beperken tot $4 \mu\text{g organotinverbinding.cm}^{-2}.\text{dag}^{-1}$. Een betrouwbare experimentele bepalingmethode moet nog ontwikkeld worden.

De uitloogsnelheid van een TBT-fragment uit SPC-coatings wordt door Willemsen en Ferrari verondersteld op $1 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dag}^{-1}$ wanneer er niet wordt gevaren en $4\text{-}5 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dag}^{-1}$ tijdens het varen. Voor conventionele verven worden waarden van $2\text{-}3 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dag}^{-1}$ tijdens het ankeren en $5 \mu\text{g.cm}^{-2}.\text{dag}^{-1}$ tijdens het varen aangehouden. Willemsen en Ferrari (1992b) schatten de jaarlijkse tri-organotinmissie, door varende en ankerende schepen die in de Nederlandse wateren komen, tussen de 10,6 en 28,0 ton. Als weer uitgegaan wordt van een aandeel van 92% tributyltinverbindingen zal de emissie hiervan tussen de 9,8 en 25,8 ton bedragen (gemiddeld 17,8 ton).

Tabel 3.2: De organotinmissie per behandeld schip en de belasting van het oppervlaktewater met organotin door de reparatiewerven voor zeeschepen (eenheid in kg/jaar organotin als Sn; Verstappen en Vermij, 1995).

Emissieroute	emissie per schip (kg Sn/schip) ^a	belasting (kg Sn/jaar)
hoge druk reinigen	0,0038	3
schoonspuiten na gritstralen	0,0114	9
schoonspuiten na verven	0,0228	18
verwaaiing, drijvend dok	0,9	540
verwaaiing, gegraven dok	0,5	100
uitloging dok (gegraven)		
- conventionele antifouling	3	180 ^b
- zelfslippende antifouling	1,1	150 ^b
uitloging zeeschepen bij werf		
- conventionele antifouling	3	720 ^b
- zelfslippende antifouling	1,1	620 ^b
TOTAAL		2340 ^c

^a Voor de omrekening van organotin naar tin is aangenomen dat de gebruikte organotinverbindingen gemiddeld 38% tin bevatten (afgeleid uit een gemiddelde omrekeningsfactor van 2,6 voor tin naar tributyltinverbindingen zoals vermeld in § 2.2.

^b Uitgegaan is van de relatieve verdeling tussen conventionele antifouling en zelfslippende antifouling van 30 respectievelijk 70% (CUWVO, 1991).

^c Dit komt overeen met 5600 kg TBT⁺.

Recreatievaart

Schattingen van de CUWVO-VI (1991b) geven aan dat tot 1989 meer dan 95 % van de tri-organotinverbindingen in de aangroeiwerende verven van recreatieschepen door uitloging en slijtage in de Nederlandse binnenwateren terecht kwam, wat neer komt op zo'n 2000 kg triorganotin per jaar (1840 kg TBT). De resterende hoeveelheid wordt tijdens onderhoudswerkzaamheden met afspuitwater op aanwijsbare lokaties geloosd. Door gebruiksbeperkingen sinds 1989 wordt de emissie voor 1990/1991 geschat op 350 kg tributyltin (geschat volgens Crijns *et al.*, 1992).

Emissiebeleid

De regelgeving is in hoofdzaak gericht op schepen kleiner dan 25 meter lengte. Ernstige milieuproblemen worden veroorzaakt door kleine schepen die zich in hoge dichtheden ophouden in havens en estuaria met een lage verversing. Onlangs is echter aangetoond dat ook door de grote scheepvaart op volle zee en door stortingen van baggerspecie in zee milieuproblemen van TBTX te verwachten zijn (Hallers-Tjabbes *et al.*, 1994; Stronkhorst *et al.*, 1994). In de landen van de Europese Gemeenschap, Scandinavië, Noord-Amerika, Australië en Nieuw Zeeland zijn tributyltinverven verboden voor schepen kleiner dan 25 meter. In het algemeen geldt het verbod ook voor voorwerpen die gebruikt worden voor maricultuur. De meeste landen sluiten schepen met een aluminium romp uit van het verbod omdat alternatieven voor TBTX tot nu toe hoge concentraties koper bevatten, hetgeen ernstige corrosie van aluminium veroorzaakt (Willemsen en Ferrari, 1992a).

In Nederland is het verbod vanaf 1 januari 1990 van kracht, daarnaast is de verkoop van deze verven in verpakkingen kleiner dan 20 liter verboden. Hiermee anticipeerde de overheid op het van kracht worden van het achtste amendement van EG-kaderrichtlijn 76/769/BEC; hierin worden o.a. maatregelen voorgesteld voor het gebruik van antifoulingverven gebaseerd op organotinverbindingen op schepen kleiner dan 25 m (Crijns *et al.*, 1992).

Het is aan te bevelen de controle op het gebruik van TBTX-houdende verf op schepen kleiner dan 25 m te verscherpen door gebruik te maken van de mogelijkheid die de Bestrijdingsmiddelenwet vanaf 1991 biedt (Crijns *et al.*, 1992). Vanuit het waterkwaliteitsbeheer moet sterk worden aangedrongen gebruik te maken van de opsporingsbevoegdheid voor overtredingen van voorschriften krachtens de Bestrijdingsmiddelenwet ook voor de niet-landbouwbestrijdingsmiddelen (de zogenaamde lid-2 middelen). Analytisch-chemisch kan waarschijnlijk vrij eenvoudig worden bepaald of organotin bevattende verf op scheepshuiden gebruikt is. De beste handhavingsstrategie moet momenteel nog uitgewerkt worden.

Ook bij puntbronnen zoals scheepswerven zijn extra maatregelen, om met name verwaaing tegen te gaan, mogelijk en zinvol te overwegen.

Voorziene ontwikkelingen

Op den duur zal het gebruik van tri-organotinverbindingen in de pleziervaart geheel verdwijnen, en daarmee de emissie vanuit deze bron (CUWVO, 1991a). In de beroepsvaart, waarin met grotere schepen gewerkt wordt, gelden nog geen beperkingen en zullen tri-organotinhoudende verven in de toekomst nog worden toegepast. In een studie van Willemsen en Ferrari (1992a) wordt aangegeven dat het nog minstens 10 jaar zal duren, voordat echte alternatieven voor organotin-verven op grote schepen beschikbaar komen. Recent heeft de tussenconferentie van Noordzee ministers (Kopenhagen, december 1993) de Internationale Maritime Organization (IMO) gevraagd actie te ondernemen voor een wereldwijde 'ban' van TBT.

3.3.3 Emissie door toepassing als houtverduurzamingsmiddel

Inleiding

Tributyltinverbindingen (tributyltinoxide en -fosfaat, -naftenaat en -benzooat) worden in een oplossing van $\pm 1\%$, toegepast als actieve stof in bepaalde houtverduurzamingsmiddelen (CBS, 1987). Ze hebben als voordeel dat ze de brandbaarheid van het hout niet vergroten, dat ze kleurloos zijn en dat ze slechts in geringe mate uitlogen. In Nederland wordt alleen tributyltinoxide (TBTO) in houtverduurzaming gebruikt. TBT-naftenaat wordt niet gebruikt en TBT-fosfaat is teruggetrokken van de markt (CTB, Bureau Bestrijdingsmiddelen, pers. mededeling dhr. de Jonge). Tien procent van het bouwhout, in het bijzonder ramen en kozijnen, wordt verduurzaamd met TBTO. Het verduurzamen vindt plaats door middel van dompelen, sproeien en het inbrengen van capsules in het hout. TBTO verspreidt zich door diffusie in de lengterichting van de vezels (Willemsen en Ferrari, 1992b; informatie TNO-Centrum voor Houttechnologie).

Omvang van het gebruik als houtconserveringsmiddel

Het aandeel van hout- en verfconservering is betrekkelijk klein ten opzichte van dat van antifouling-verven. Het verbruik van TBTO in houtverduurzamingsmiddelen bedroeg in 1985 circa 15 tot 20 ton. In 1982 was dit nog slechts 2,5 ton (CBS, 1987). De huidige produktie en afzet is niet exact bekend, maar geschat wordt dat dit is afgenomen tot 1 ton TBTO per jaar (CTB, pers. mededeling dhr. de Jonge).

De volgende oorzaken hebben dit gebruik ten opzichte van 1985 doen afnemen:

- tijdens het dompelen en sproeien treedt verdamping van het oplosmiddel op waardoor deze methoden, met het oog op de arbeidsomstandigheden, sterk worden bekritiseerd;
- de duur van de werkzaamheid van TBTO staat ter discussie: na enkele jaren is de effectiviteit van TBTO sterk verminderd door afbraak van tributyltin tot di-, monobutyltin en anorganisch tin (na 6 maanden is 15% afgebroken en na ca. 5 jaar 80-90%).

Dompelen en sproeien met TBTO wordt om deze redenen nog slechts incidenteel toegepast, bovendien is er een afname van het gebruik van TBTO-capsules (Willemsen en Ferrari, 1992b).

Haskoning (1989) daarentegen, verwacht voor de komende jaren een toename van het tributyltingebruik voor houtverduurzaming vanwege beperkende maatregelen binnen de EG op het gebruik van penta-chloorfenol.

Omvang van de emissie door het gebruik als houtconserveringsmiddel

De emissie van TBTX kan optreden tijdens het verduurzamingsproces, de opslag en verwerking van verduurzaamd hout en de afvalfase.

Verduurzamingsproces

De emissie tijdens het gebruik is volgens Haskoning (1989) zeer gering door saneringsmaatregelen in de betreffende bedrijven.

Opslag en gebruik

De directe emissie van TBT⁺ naar het oppervlaktewater door uitloging tijdens het gebruik wordt door Haskoning (1989) op bijna 0 geschat. Hiervoor zijn de volgende redenen aan te geven:

- De verdamping van TBTO tijdens de opslag en het gebruik van verduurzaamd hout is door de lage dampspanning te verwaarlozen (informatie TNO-Centrum voor Houttechnologie, 1991; CBS 1987);
- TBTO wordt vrijwel alleen toegepast voor het verduurzamen van bouwhout zonder grondcontact (Willemsen en Ferrari, 1992b; Haskoning, 1989);
- TBTO lost slecht op in water. Bovendien is de uitloging gering door reactie van de tributyltinverbinding met in het hout ingesloten kooldioxide, tot bis(tributyltin)carbonaat, dat nauwelijks of niet uitlooft (CBS, 1987).
- Omdat de TBTO-capsules zich diep in het hout bevinden en de diffusie plaatsvindt in de lengterichting, is de kans op emissie klein (Willemsen en Ferrari, 1992b).

Afvalfase

Uitloging van gestort afvalhout is de belangrijkste bron van belasting van het oppervlaktewater. Om bovengenoemde redenen zal deze emissie echter gering zijn. Per jaar komt er 500 ton met TBTO verduurzaamd afvalhout vrij. Hiervan wordt circa 70% verbrand en 30% gestort. Willemsen en Ferrari (1992b) schatten de maximale uitloging bij een gebruik van 20 ton TBTO per jaar en 30% storting op 10 kg per jaar. Hiermee is geen rekening gehouden met het feit dat in afvalhout de oorspronkelijke hoeveelheid TBTO niet meer aanwezig is. Indien nog 10% aanwezig is dan resteert een maximale uitloging van 1 kg per jaar. Tevens houden Willemsen en Ferrari geen rekening met mogelijke atmosferische depositie van organotin na verbranding.

Emissiebeleid

De Stichting Keuring Hout is enkele jaren geleden gestopt met het van een keurmerk voorzien van hout dat verduurzaamd is door sproeien en dompelen, waardoor dit nog slechts incidenteel wordt toegepast. Een mogelijke toename in het gebruik kan weliswaar ontstaan door beperkende maatregelen binnen de EG voor het gebruik van het goedkopere pentachloorfenol als verduurzamingsmiddel.

3.3.4 Emissies door overige toepassingen

Inleiding

Zoals eerder vermeld worden tributyltinverbindingen ook toegepast als ontsmettingsmiddelen of antisepticum in bijvoorbeeld tentdoek, vloerbedekking en boor- en snij-oliën. Di-organotinverbindingen, vaak in combinatie met mono-organotinverbindingen, vormen een belangrijke groep van stabilisatoren van (chlorbevatende) kunststoffen, waarvan PVC de belangrijkste is. Verder worden di-organotinverbindingen gebruikt als katalysator bij de productie van zachte PUR-schuimen.

Ondanks het feit dat tributyltinverbindingen reeds geruime tijd als bestrijdingsmiddel in genoemde toepassingen worden gebruikt, laat de uitvoering van de Bestrijdingsmiddelenwet op dit punt te wensen over. Voor een aantal toepassingen, bijv. in boor- en snijoliën, zijn er geen toelatingen en is het gebruik daarmee in feite in strijd met de wet. Daarnaast ontbreekt het aan criteria voor deze toepassingen om de deugdelijkheid en de milieuschadelijkheid te kunnen beoordelen.

Omvang van het gebruik bij overige toepassingen

Er zijn geen aanwijzingen dat er grote veranderingen in het gebruik van organotinverbindingen in bovengenoemde toepassingen zijn opgetreden sinds 1985 (Willemsen en Ferrari, 1992b). Wel neemt het gebruik van PVC, met name als verpakkingsmateriaal, onder druk van de milieubeweging de laatste jaren af.

De afzet van hard en zacht PVC in Nederland bedroeg in 1990 totaal 223 ton, het gehalte organotin hierin ligt rond de 2% ($\pm$ 5 ton).

In 1985 werd voor de andere genoemde toepassingen in totaal 10-20 ton organotin gebruikt, waarvan enkele tonnen tributyltinverbindingen (CBS, 1987).

Omvang van de emissie door het gebruik bij overige toepassingen

Productie, formulering en gebruik door organotinverbindingen bij "overige toepassingen", leidt volgens Haskoning (1989) niet tot noemenswaardige emissies naar het oppervlaktewater. Het CBS (1987) schat dat ca. 1 ton per jaar van de tributyltinverbindingen vanuit alle "overige toepassingen" in het oppervlaktewater terecht komt.

Willemsen en Ferrari (1992b) nemen aan dat ten hoogste 60% van het organotin in PVC na de gebruiksfase in het oppervlaktewater terecht kan komen. De emissie van organotin uit dit PVC wordt gesteld op een maximale waarde van 0,1 %. Dit betekent dat in 1986 maximaal 286 kg aan dibutyltin- en monobutyltinverbindingen in het oppervlaktewater terecht zou zijn gekomen.

3.4 Grensoverschrijdende belasting

Er zijn te weinig gegevens om een schatting van de grensoverschrijdende belasting van tributyltinverbindingen te maken. In het (ongefiltreerde) water van de Rijn bij Mainz konden Schebek *et al.* (1991) geen TBT⁺ aantonen. Degradatieprodukten (mono- en dibutyltin) konden wel worden aangetoond. Over een afstand van 120 km langs de rivier was het gehalte opmerkelijk konstant en varieerde van 0,5 tot 2,3 ng Sn.l⁻¹. De flux van dibutyltin was eveneens konstant, in tegenstelling tot die van anorganisch tin. Stoffen waarvan de flux onafhankelijk van de rivierafvoer is, worden meestal via zuiveringsinstallaties (bijvoorbeeld fosfaat) of andere min of meer konstante bronnen verspreid. De aanvoer van dibutyltin via emissie uit pleziervaartuigen, kan - na degradatie van tributyltin - hiervan de oorzaak zijn. Gezien de tamelijk snelle omzetting van TBT⁺ in de waterfase (zie § 4.4) lijkt dit reëel. De aanvoer van dibutyltin via de Rijn zou dan maximaal ± 500 kg Sn/jaar (dit komt overeen met ± 1 ton DBT/jaar) bedragen, een niet te verwaarlozen hoeveelheid ten opzichte van de emissies in Nederland. In Rijnsediment ter hoogte van Lobith werden wel verhoogde gehalten tributyltin aangetoond. De gehalten bedroegen hier ± 50 µg TBTX op basis van tin per gram droog sediment (Schebek *et al.*, 1991; dit komt overeen met ± 122 µg TBT⁺/g). De onderzoekers schreven dit toe aan het intensieve scheepvaartverkeer en de lange wachttijden rond de Nederlands-Duitse grensovergang. Gegevens over het gehalte TBTX in gesuspendeerd materiaal van de Rijn ontbreken. Een zeer globale schatting van de aanvoer via de Rijn en de Maas is ca. 0,05 ton per jaar op basis van de zwevend stof gehalten bij Lobith en Eijsden en de verdeling van TBT tussen water en zwevende stof.

3.5 Conclusies

- Naar aanleiding van het voorafgaande wordt de totale jaarlijkse emissie van butyltinverbindingen vanuit Nederlandse bronnen naar het oppervlaktewater geschat op 20 ton (zie tabel 3.3).
- Van deze 20 ton butyltinverbindingen is het aandeel tributyltin 98%. Verreweg de grootste bron van de emissie van tributyltin naar het Nederlands oppervlaktewater is afkomstig van het gebruik van deze stof als aangroeiwerend middel in de scheepvaart (circa 94%).
- Door saneringen is de emissie van butyltinverbindingen tijdens de produktie teruggebracht van 1620 kg in 1988 tot 58 kg in

1990 (reductie van 96%). Deze lozingsgetallen zijn uitgedrukt als 'butyltin als tin' en betreffen mono-, di- en tributyltin.

- Een schatting van de grensoverschrijdende belasting van butyltinverbindingen kan niet gemaakt worden door de beperkte informatie die voorhanden is. Om deze bijdrage beter te kunnen kwantificeren is het aan te bevelen bepalingen te doen van TBT⁺ in water en gesuspenseerd materiaal van Rijn en Maas.
- Gegevens over mogelijke atmosferische depositie van butyltinverbindingen ontbreken. Deze is vermoedelijk verwaarloosbaar.

Tabel 3.3: Samenvatting van de Nederlandse emissies van butyltinverbindingen naar het oppervlaktewater in 1990. Eenheid in kg/jaar TBT⁺, tenzij anders vermeld.

Bron:	PVC	Aangroeiwering scheepvaart		Houtverduur- zaming	Overige	TOTAAL
Stadium	(MBT/DBT)	beroeps	recreatie			
Productie - Butyltin						58*
Formulering						**
Moment van toepassing		5600				460
Gebruik		17800	350			18150
Afvalfase	< 286			1***-10	1000	< 1296
TOTAAL						
- DBT, MBT	< 286					286
- TBT		23750		10	1000	24760

* De emissie is uitgedrukt als 'butyltinverbindingen als tin'. Hieronder zijn begrepen mono-, di- en tributyltin; het aandeel van TBTX is een fractie van het totaal.

** Verwaarloosbaar.

*** Als nog slechts 10% aanwezig (zie § 3.3.3).

3.6 Literatuur

- Berendsen, A.M. (1990). Globale schatting van de verontreiniging van de Noordzee door aangroeiwerende verven. Verfinstituut TNO, *TNO-rapport* nr. 753/1990, 9 p.
- Bureau Bestrijdingsmiddelen (1991). Register van toegelaten bestrijdingsmiddelen voor het preventief verduurzamen van hout, voor het behandelen van reeds aangetast hout, voor het weren van aangroei op schepen, alsmede voor het weren van schimmels bij beitsen en verven etc. Wageningen, 1991.
- CBS (1987). Organotinverbindingen in Nederland in 1985. *CBS-publikaties*, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage.
- Crijns, O.M., P.B.M. Stortelder, P.C.M. Frintrop, T.E.M. ten Hulscher, J.M. van Steenwijk en F.H. Wagemaker (1992). *Trifenylnitroverbindingen*. Watersysteemverkenningen. Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. RIZA nota 92.014.
- CUWVO-VI (1989). Afvalwaterproblematiek van bestrijdingsmiddelen-formulerende bedrijven. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, Werkgroep VI, Herziene nota, 's-Gravenhage.

- CUWVO-VI (1991a). Waterverontreinigingsproblematiek bij het stralen en conserveren bij scheepswerven voor beroepsvaart en grote jachten. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, Werkgroep VI, 's-Gravenhage.
- CUWVO-VI (1991b). Waterverontreinigingsproblematiek bij het afsputten van recreatievaartuigen. Coördinatiecommissie Uitvoering Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, Werkgroep VI, 's-Gravenhage.
- Gijzen, H.J.C., A.C. Joha en F.J. van der Schot (1992). Nieuwe zuiveringsinstallatie verwijdert organotin. *Proces Technologie* mei-nummer, 41-43.
- Hallers-Tjabbes, C.C. ten, J.F. Kemp and J.P. Boon (1994). Imposex in whelks (*Buccinum undatum*) from the open North Sea: relation to shipping traffic intensities. *Mar. Pollut. Bull.* 22: 311-314.
- Haskoning (1989). Technical and economic aspects of measures to reduce water pollution caused by the discharge of tributyltin compounds. *Final report to the EC*. Nijmegen.
- Jonker, J.A. (1994). ORTEP Association, pers. mededeling.
- Schebek, L., M.O. Andreae and H.J. Tobschall (1991). Methyl- and butyltin compounds in water and sediment of the Rhine river. *Environ. Sci. Technol.* 25:871-878.
- Stronkhorst, J., J.M. Lourens, J. Tijink, E.H.G. Evers en J.H.M. Schobben (1994). Ecotoxicologische consequenties van Loswal Noord en Alternatieven. Rapport RIKZ/94.029, 61p.
- Verstappen, G.G.C. en P.H.M. Vermij (1995). Documentatie Emissiemodel PROMISE. RIZA werkdokument, in voorbereiding.
- Willemsen, P.R. en G.M. Ferrari (1992a). Aangroeiwering: stand van zaken en ontwikkeling. *TNO-rapport C 92.1003*.
- Willemsen, P.R. en G.M. Ferrari (1992b). Emissies van organotin naar Nederlands oppervlaktewater. *TNO-rapport C 92.1004*.

4 Gedrag in aquatisch milieu

4.1 Inleiding

Het gedrag van organische microverontreinigingen in aquatisch milieu wordt bepaald door de eigenschappen van de stof (oplosbaarheid, sorptie, afbraak en vervluchtiging) en door de karakteristieken van het beschouwde watersysteem (verblijftijd en stromingen van het water, saliniteit, kation-uitwisselingscapaciteit, deeltjesconcentratie en -sedimentatie etc.). De stofeigenschappen bepalen ook in welke mate een verbinding zal ophopen in organismen.

4.2 Oplosbaarheid en vervluchtiging

De oplosbaarheid van een verbinding in water is een goede indicatie voor de mate waarin een verbinding met water getransporteerd zal worden. Slecht oplosbare verbindingen hebben over het algemeen een hoge affiniteit voor vaste deeltjes in een watersysteem en zullen ook gemakkelijker kunnen accumuleren in organismen (zie hoofdstuk 6.3). Oplosbaarheid en dampdruk bepalen of een verbinding zal vervluchtigen uit water. De mate van vervluchtiging wordt met behulp de constante van Henry aangeduid.

De oplosbaarheid van TBT-verbindingen is relatief laag en varieert van 1,0 tot 20 g.m⁻³ (Maguire *et al.*, 1983). In het algemeen is de oplosbaarheid van TBT-verbindingen in zeewater lager dan in zoetwater. De geselecteerde oplosbaarheidsgegevens zijn weergegeven in tabel 4.1. Wanneer meerdere gegevens voor de oplosbaarheid beschikbaar waren, wordt een gemiddelde waarde voor zoet of zout water gepresenteerd. De oplosbaarheid wordt beïnvloed door de zuurgraad en het zoutgehalte. De invloed van de temperatuur en de tegen groepen (anionen) in het betreffende water lijkt verwaarloosbaar. De oplosbaarheid vertoont een minimum tussen pH 6 en 7 en neemt toe bij hogere of lagere pH (Maguire *et al.*, 1983). Bij pH 8 ligt de oplosbaarheid rond de 2 g.m⁻³.

De maximale wateroplosbaarheid van TBT-verbindingen ligt hiermee nog 3 tot 5 orden van grootte boven de effectconcentraties (Müller *et al.*, 1989).

Vervluchtiging van tributyltinverbindingen speelt nauwelijks een rol van betekenis (Maguire, 1987). Dit is in overeenstemming met de relatief lage constante van Henry voor TBTO (zie tabel 4.1). De betrouwbaarheid van de Henry-constanten is, vanwege het ontbreken van goede experimentele gegevens, gering. Op basis van een massabalansstudie in mesocosms signaleerden Adelman *et al.* (1990) dat vervluchtiging van TBT, na verrijking van de lucht-water grenslaag,

Tabel 4.1: Oplosbaarheid (S), dampspanning (P_{vp}) en Henry-constante (H) van butyltinverbindingen bij 20°C tenzij anders vermeld (n=aantal waarnemingen).

stof	S ¹ (g TBT-molekuul.m ⁻³)		P _{vp} ² (Pa)	H ³ (Pa.m ³ .mol ⁻¹)
	zeewater	zoetwater		
TBTO	1,5 (pH=7.8)	1,9 (n=2)	8,5 × 10 ⁻⁵	0,02
TBTC	10,7 (n=3)	17 (n=2)	-	-
TBTF	5,3 (n=2)	18,2 (n=1)	-	-
T4BT	-	8,8 (n=1)	0,24	9,47
DBTC	4-50	92 (n=1)		

¹ Blunden (1986), Maguire *et al.*(1983, 1987)
² Maguire *et al.*(1983) en Haskoning (1989b)
³ H is berekend uit dampdruk (in Pa) en oplosbaarheid (in mol/m³) via: H=P_{vp}/S

niet te verwaarlozen is. De betrouwbaarheid van deze waarneming is echter gering. De geadsorbeerde en opgeloste frakties werden werkelijk bepaald. Aangenomen werd dat de resterende hoeveelheid TBT naar de luchtfase moest zijn overgegaan, zonder dit ook werkelijk te meten.

Tetrabutyltin lijkt sterker onderhevig te zijn aan vervluchtiging uit de waterfase, gezien de matige wateroplosbaarheid en relatief hoge dampspanning en Henry-constante (Laughlin *et al.*, 1986).

4.3 Sorptie en speciatie

Speciatie

Onder normale omstandigheden komt TBT in zeewater in drie speciatievormen voor die met elkaar in evenwicht zijn. Bij een pH van ongeveer 8 (zeewater heeft een pH van maximaal 8,3) komen voor tributyltinchloride (TBTC), tributyltincarbonaat (TBTCO₃⁻) en tributyltinhydroxide (TBTOH) (zie onderstaand schema in Fig. 4.1.). De laatste speciatievorm overweegt (Maguire, 1983; Eng, 1986; Laughlin, 1986). Voor de aquatische toxiciteit van de butyltinverbindingen lijkt de aard van de tegengroep van weinig belang (zie § 6.1).

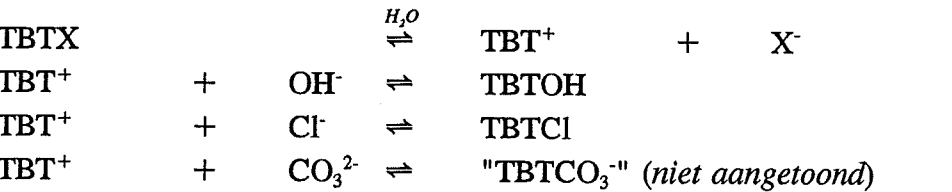


Fig. 4.1: Schematische weergave van de belangrijkste speciatie-vormen van tributyltin in zeewater (X = chloride, fluoride of tributyltinoxide).

Tributyltin wordt in sterk verhoogde gehalten aangetroffen in de oppervlaktelaag ('surface microlayer'; SML) van de Noordzee (Cleary en Stebbing, 1987; Hardy en Cleary, 1992) en andere zeeën, estuaria en meren (Maguire en Tkacz, 1987; zie § 5.4.4).

De gehalten in deze laag zijn altijd vele malen hoger dan de gehalten in de waterkolom. Het is mogelijk dat TBTX in de SML sneller fotochemisch wordt afgebroken dan in natuurlijk water. Gegevens hierover ontbreken momenteel (Adelman *et al.*, 1990). De surface microlayer vormt een habitat voor vele vormen van plantaardig en dierlijk leven, waaronder microorganismen, algen, visseieren en larven (zie onder meer Gutrie, 1989). Jonge levensstadia van organismen zijn waarschijnlijk extra gevoelig voor deze stoffen. Momenteel is de informatie over het gedrag en biologische beschikbaarheid van organotinverbindingen in de SML nog ontoereikend voor een goede milieuchemische en ecotoxicologische evaluatie (Kraaij en Opperhuizen, 1993).

Sorptie

De mate waarin sorptie van neutrale organische kontaminanten plaatsvindt, is sterk afhankelijk van de hoeveelheid organische stof die in waterbodem of zwevend stof aanwezig is. Daarom wordt hydrofobe sorptie meestal uitgedrukt per hoeveelheid aanwezige organische stof (K_{om}) of per hoeveelheid organisch koolstof (K_{oc}). Daarnaast dragen klei en andere fijne deeltjes en mineralen aanzienlijk bij aan de sorptie van (organo)metalen, waardoor de biologische beschikbaarheid van deze stoffen enigszins verlaagd wordt (Landrum en Robbins, 1990). Organotinverbindingen komen, vanwege de mogelijkheid anionen uit te wisselen, in natuurlijk water in verschillende speciatievormen voor. Naast hydrofobe sorptie van het neutrale zout, bijvoorbeeld TBTC, dat bij hoge chloride-concentraties (zoutwater) voorkomt, kan ook kation-uitwisseling met ionen op kleimineralen, waaruit sediment voor een belangrijke deel is opgebouwd, bijdragen aan de hoeveelheid geadsorbeerd TBT (Hermosin *et al.*, 1993). Dit effect zal belangrijker worden naargelang het aantal butylgroepen afneemt en de lading van het kation toeneemt; het monobutyltinkation wisselt sterker kationen uit dan het tributyltinkation. Voor TBT is de hydrofobe sorptie echter veel belangrijker dan andere interacties (zie tabel 4.3).

Verdelingscoëfficiënten van TBT tussen sedimenten en bovenstaand water, die met veldonderzoek ($\log K_{p,veld}$; $l.kg^{-1}$) in estuaria en zeeën zijn bepaald variëren van 2,3 tot 4,8. Uit verschillende onderzoeken blijkt dat de tributyltinverbindingen in water met een verhoogde saliniteit sterk aan organisch materiaal adsorberen (zie tabel 4.2). Extreem hoge waarden ($\log K_p > 5$) duiden meestal op de aanwezigheid van verfschilfers met resten TBT (Maguire en Tkacz, 1985). Met name rond droogdokfaciliteiten en in (jacht)havens wordt sediment op deze wijze belast (Valkirs *et al.*, 1987). Met de huidige technieken is het niet goed mogelijk TBT, gebonden aan verfschilfers te onderscheiden van sediment-gebonden TBT. Evenwichtspartitiecoëfficiënten van TBT die bepaald zijn met gecontroleerde laboratoriumexperimenten ($k_{p,lab}$; $l.kg^{-1}$), liggen in de range van 2,0 tot 4,9 (zie Tabel 4.2). De partitiecoëfficiënten lijken omgekeerd evenredig

met de deeltjesconcentratie en recht evenredig met het organische koolstof (O.C.) gehalte (Dowson *et al.*, 1993). De variatie in gerapporteerde K_p -waarden kan worden verklaard met sterk afwijkende experimentele omstandigheden, zoals sterk verschillende deeltjesconcentraties, saliniteit, pH en O.C.-gehalten. Als de gevonden waarden worden genormaliseerd voor het O.C.-gehalte ligt de partitievoëfficiënt ($\log K_{oc}$; $l.kg^{-1}$ O.C.) rond 4,6 (zie tabel 4.3).

Tabel 4.2: Sediment-water en zwevend stof-water verdelingscoëfficiënten K_p van tributyltinverbindingen.

Lokatie	$\log K_p$ ($l.kg^{-1}$)	saliniteit (‰)	deeltjes conc. ($mg.l^{-1}$)	referentie
<i>Sediment-water</i>				
Shelter Island, San Diego, Californië, USA	2,3-2,4			Valkirs <i>et al.</i> , 1986
Commercial Basin, San Diego, Californië, USA	2,7-3,4			Valkirs <i>et al.</i> , 1986
Chesapeake Bay, Virginia, USA	3,0-4,0			Unger <i>et al.</i> , 1988
Pearl Harbor, Hawaii, USA	4,2-4,7 ^a			Stang & Seligman, 1987
Westerschelde	4,8 ^b			Quevauviller <i>et al.</i> 1989
River Yare, Norfolk, UK, zoetwater	2,8-3,5	zoetwater		Dowson <i>et al.</i> , 1993
Jachthavens, zoet- en estuarien water, UK	3,2-4,7			Dowson <i>et al.</i> , 1993
<i>Zwevend stof-water</i>				
mesocosm	4,8-4,9	zeewater	0,68	Adelman <i>et al.</i> , 1990
<i>in situ</i>	3,6-4,6	zeewater	1,6-8,6	Valkirs <i>et al.</i> , 1987
<i>in situ</i>	2,5-3,5	zeewater	5,8-50	Valkirs <i>et al.</i> , 1986
laboratorium	2,6-3,1	0-32	60	Harris & Cleary, 1987
laboratorium	3,3 $\pm$ 2,5	41°	10000	Maguire & Tkacz, 1985
laboratorium	2,0-3,9	0-35	3000-30000	Unger <i>et al.</i> , 1988

^a bepaald met desorptie-experimenten

^b berekend uit gerapporteerde concentraties in water en sediment

^c berekend uit gerapporteerde ion-sterkte.

Effect van saliniteit en pH

Het gedrag van TBT in de kust- en zeegebieden wordt beïnvloed door de pH en het zoutgehalte van het water. De sediment-water verdeling van zowel organische verbindingen (Karickhoff, 1984; Chin en Gschwend, 1992) als van metaalionen (zie bijv. Harris *et al.*, 1984) vertoont in een zoutgradiënt en bij veranderende pH een variabel beeld. De partitiecoëfficiënt van TBT varieert met de saliniteit, echter niet eenduidig lineair. Dit wordt wellicht veroorzaakt door de verschillende speciatievormen van TBT waarbij zowel geladen (kationen) als ongeladen vormen aan het sorptieproces deelnemen (Harris *et al.*, 1993).

In het algemeen lijkt voor TBT het uitzouteffect, waarbij de K_p toeneemt met een toename van de saliniteit, een rol te spelen (zie tabel 4.2; Harris *et al.*, 1987; Randall en Weber, 1986). Dit verschijnsel is karakteristiek voor hydrofobe sorptie. Monobutyltin vertoont een afnemende sorptie bij toename van de saliniteit. Dit wordt toegeschreven aan de competitie van chloride- en natrium-ionen met particulier materiaal en carboxylgroepen hierop (Randall en Weber, 1986). Bij extreem hoge gehalten sedimentdeeltjes (30 g.l^{-1}), neemt de K_p juist af met een toename van de saliniteit (Unger *et al.*, 1988), een verschijnsel dat karakteristiek is voor metaal-ionen. Deze hoge sedimentgehalten zijn echter niet representatief voor de gehalten die voorkomen in estuaria en zeeën. Daarbij komt dat Unger *et al.* (1988) de massabalans niet hebben gecontroleerd en slechts waterconcentraties van TBT bepaalden.

Tabel 4.3: Octanol-water-partitiecoëfficiënt $K_{d,oct}$ en sorptiecoëfficiënt K_{oc} (voorkeurswaarde) van butyltin verbindingen.

stof	log $K_{d,oct}$	log K_{oc} (log l/kg oc)
Tributyltin	3,8 ¹	4,6 ²
DiButyltin	2,8 ¹	4,5 ³
Monobutyltin	-	3,5 ³
Tetrabutyltin	3,3 ⁴	3,1 ⁴

¹ bron: Laughlin *et al.*, 1986; ² bron: Harris *et al.*, 1993; ³ Adelman, 1990;

⁴ bron: Haskoning, 1989b.

4.4 Omzetting in zoet en zout aquatisch milieu

De omzetting van butyltinverbindingen wordt sterk beïnvloed door lokale omstandigheden als temperatuur, hoeveelheid zonlicht, het gehalte aan zwevende sedimentdeeltjes en algen. De gerapporteerde degradatiesnelheden lopen dan ook sterk uiteen (Maguire, 1987; Clark *et al.*, 1988). Net als bij sorptie-onderzoek moet bij degradatie-studies ook voldaan worden aan de belangrijke randvoorwaarde die eist dat de massabalans via analyse van zowel de vloeistof- als de sedimentfa-

se wordt gecontroleerd. Door adsorptie aan oppervlakken (bijvoorbeeld glas), zwevende deeltjes en door vervluchting kan de concentratie van de verbinding in de waterfase teruglopen. Deze afname werd in een aantal publikaties, waarbij geen massabalans werd gecontroleerd, toegeschreven aan degradatie.

Zowel microbiologisch als fotochemisch verloopt de afbraakroute via stapsgewijze de-alkylering van het TBT-molekuul waarbij telkens een butyl- groep wordt afgesplitst. Hierbij ontstaan dibutyltin (DBT), monobutyltin (MBT) en anorganisch tin als afbraakprodukten (Meyers-Schulte en Dooley, 1990). Dit afbraakmechanisme verloopt waarschijnlijk via aanvankelijke hydroxylering van de butylketens (Lee *et al.*, 1989). Recent werd bevestigd dat methylering van TBT en de degradatieprodukten in anaeroob sediment eveneens een belangrijk proces kan zijn, met name door sulfaatreducerende microorganismen (Yonezawa *et al.*, 1994; Matthias *et al.*, 1986). De precieze reactiestappen en snelheden zijn nog onbekend.

In tabel 4.4 wordt een overzicht gegeven van beschikbare informatie over transformatiesnelheden. Hierbij is rekening gehouden met de factoren die de grootste invloed op de degradatiesnelheid hebben. De in de tabel gegeven halfwaardetijd (DT_{50}) is de tijd waarbinnen de helft van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid stof door omzetting in andere verbindingen is verdwenen.

Tabel 4.4: Halfwaardetijden (DT_{50}) van tributyltin verbindingen.

stof	type omzetting	ZOMER		WINTER	
		DT_{50} in helder water (dag)	DT_{50} in slibrijk water (dag)	DT_{50} in helder water (dag)	DT_{50} in slibrijk water (dag)
TBT ¹	kombinatie	17	6	127	37
	fotolyse	21	42	210	420
	biodegradatie	84	7	3466	42
TBT ²	kombinatie	9-13	6-12	335	12-18
	fotolyse	14-28	-	-	-
	biodegradatie	9-19	6-19	60	-
	aeroob sediment	-	120-165	-	-
TBT ³	sediment	-	500-673	-	-
TBT ⁴	anaeroob sediment	-	475-1606	-	-
DBT ²	kombinatie	-	12-18	60	-
	fotolyse	-	-	-	-
	biodegradatie	-	-	-	-

¹ Opm.: geen massabalans gecontroleerd. Deze gegevens zijn geschat voor afbraak in zeewater met een diepte van 50 cm (slibrijk water) en 100 cm (helder water) (Watanabe *et al.*, 1992).

² Adelman, 1990; Maguire, 1987; Seligman, 1986; Clark, 1988.

³ Harris, 1991; sediment-kernen studie van deMora *et al.*, 1989.

⁴ deMora *et al.*, 1995, sediment-kernen studie.

Uit het bovenstaande blijkt dat biodegradatie en fotolyse de belangrijkste afbraakprocessen zijn. In helder water is fotolyse het belangrijkste proces, in slibrijk water de biodegradatie. In de zomer treedt door een gekombineerd effect van beide processen een relatief snelle afbraak op in de waterfase met halfwaardetijden van 6 tot 19 dagen; in de winter is de omzetting echter trager, vooral in helder water. De gevonden halfwaardetijden bedragen 's winters tenminste enkele tientallen dagen.

In natuurlijk water zal op diepten groter dan 50 cm (slibrijk water) en 100 cm (helder water) de fotolytische afbraak, vanwege de geringe doorlaatbaarheid van het energierijke UV-licht (met een golflengte van 300-350 nm), van weinig belang zijn en zal biodegradatie aan belang winnen (Clark *et al.*, 1988). In het veld blijkt fotolyse dan ook aanzienlijk langzamer te verlopen ($DT_{50} > 89$ dagen; Maguire *et al.*, 1983). De afbraaksnelheid van dibutyltin is van vergelijkbare orde als die van tributyltin.

Het afbraakproces van TBT in zoet- of zoutwater lijkt weinig te verschillen. De controlerende variabelen zijn voor beide watersystemen de temperatuur en de troebelheid (deeltjesconcentratie). Complete mineralisatie van TBT tot o.a. CO_2 en anorganisch tin verloopt langzaam met tenminste een DT_{50} van 50 dagen (Seligman *et al.*, 1986).

Hoewel een aantal onderzoekers schattingen hebben gemaakt van de afbraaksnelheid van TBT in sediment (zie tabel 4.4), is het aantal betrouwbare gegevens zeer beperkt. In het veld blijkt sediment-gebonden TBT vele malen persistenter dan TBT dat vrij opgelost is (deMora *et al.*, 1989; Harris, 1991). Dit wordt voornamelijk veroorzaakt door de sterke binding van TBT aan sediment en gesuspendeerd materiaal en de hiermee samenhangende langzame desorptiesnelheden. Gegevens over de afbraaksnelheid van TBT onder anaerobe omstandigheden ontbreken geheel. Deze gegevens zijn bijvoorbeeld noodzakelijk voor een betrouwbare risico-evaluatie van TBT in baggerspecie dat gelost mag worden op Loswal-Noord in de Noordzee (Stronkhorst *et al.*, 1994).

Organotin bevattende verfdeeltjes die voorkomen in waterbodems rond scheepswerven, zullen via uitloging en afbraak van de organische matrix eveneens TBT afgeven. Dit verschijnsel wordt inderdaad op verschillende lokaties in Nederland waargenomen (zie § 5.3.1). De mate van uitloging ligt in de orde-grootte van 0,01 % per dag (U.S. Navy, 1984) wat overeenkomt met een halfwaardetijd van $\pm 8,0 \times 10^3$ dagen.

4.5 Verspreiding en risico in watersystemen

De verspreiding van organotinverbindingen in watersystemen kan worden geschat met behulp van verspreidingsmodellen. In deze modellen wordt rekening gehouden met de stofeigenschappen en met de kenmerken van het systeem waarin de verbinding terecht komt. Voor de beoordeling van het risico van antifoulingverven in het

aquatisch milieu wordt hier gebruik gemaakt van een recent ontwikkeld risico-beoordelingsmodel voor antifoulingverven (Luttik *et al.*, 1993), waarmee berekende concentraties (PEC's; 'Predicted Environmental Concentrations') in water, zwevend stof, bodem en organismen in een model-jachthaven getoetst kunnen worden aan bepaalde effect-criteria zoals maximaal toelaatbare risiconiveaus (MTR's), LC₅₀-waarden, NOEC's, grenswaarden of streefwaarden. Dit model vormt een onderdeel van het Uniforme Beoordelingssysteem Stoffen (UBS), dat binnenkort door het RIVM en VROM-DGM wordt opgeleverd (niet-landbouwbestrijdingsmiddelen-lid 2).

In dit model worden de volgende uitgangspunten gehanteerd (Luttik *et al.*, 1993):

- emissie van antifoulingverven naar het milieu, met name naar oppervlaktewater, treedt voornamelijk op ten gevolge van toepassing van deze middelen op schepen en watergedragen constructies;
- deze puntbronnen hebben een lokale invloed op het milieu. Organismen worden in de nabije omgeving van de belangrijkste bron blootgesteld.
- in plaats van bestaande situaties wordt een hypothetische situatie gedefinieerd met gemiddelde Nederlandse systeemkarakteristieken.

De hoogste gehalten aan aangroeiwerende middelen komen voor in jachthavens, rond scheepswerven en in druk bevaren vaarwegen (zie hoofdstuk 5). De situatie in jachthavens met stagnant water kan daarom worden beschouwd als een 'worst-case' situatie, waarvoor realistische standaard-omstandigheden gedefinieerd kunnen worden. In het model van Luttik *et al.* (1993) worden de stoffluxen en het risico van antifoulingverven in het aquatische milieu geschat voor een middelgrote gestandaardiseerde Nederlandse jachthaven (zie tabel 4.5). Met het model *SimpleBox* (van de Meent, 1993) worden de steady-state concentraties van TBT in de verschillende milieucompartimenten berekend.

SimpleBox

Het model *SimpleBox* (een steady-state lotgevallenmodel voor micro-verontreinigingen) simuleert de verdeling van een stof over de verschillende compartimenten in het aquatische milieu (water, zwevend stof, sediment en poriewater), bij een continue belasting van een watersysteem (van de Meent, 1993). Het model is gebaseerd op het fugaciteitsprincipe zoals toegepast door Mackay en Paterson (1981), waarbij echter concentraties en massa-fluxen worden berekend in plaats van fugaciteiten en fugaciteitscapaciteiten. De processen die een rol spelen zijn adsorptie aan zwevend slib en sediment, uitwisseling van zwevend slib met de bodem (sedimentatie en resuspensie), transport met water het systeem uit, vervluchtiging en afbraak (microbiologisch, chemisch en fotochemisch: gevat in één eerste-orde afbraakterm). De inputgegevens die het model nodig heeft zijn: water-

kwaliteitscriteria, verdelingscoëfficiënten en snelheidskonstanten voor uitwisseling tussen compartimenten en voor afbraak.

Het model wordt hier toegepast voor het TBT-fragment, maar zal in de toekomst ook gebruikt worden voor de risico-beoordeling van andere antifoulingverven. De invoergegevens met betrekking tot de stofeigenschappen van TBT⁺, staan vermeld in tabel 4.5.

Met deze gegevens is het mogelijk op een onderling vergelijkbare wijze fluxen naar het milieu van de actieve componenten in verschillende soorten antifoulingverven te berekenen. De resultaten van de berekening voor TBT staan vermeld in tabel 4.6. Tezamen met de geselecteerde stofeigenschappen vormen deze emissies de invoer voor het model SimpleBox. In Bijlage 1 wordt een volledig overzicht van de in- en uitvoergegevens van het antifoulingmodel in SimpleBox gepresenteerd. Naast de invoergegevens die in tabel 4.5 worden gespecificeerd, wordt gebruik gemaakt van voor Nederland representatieve milieu-omstandigheden (temperatuur, organisch koolstofgehalte en mengdiepte sediment et cetera; zie van de Meent, 1993).

Tabel 4.5: Invoergegevens voor SimpleBox-modelberekeningen: systeemdimensies, -karakteristieken en geselecteerde stofeigenschappen van het TBT-fragment.

Parameter	waarde	herkomst*	referentie
<u>Jachthaven</u>			
aantal schepen in jachthaven, N_{ship}	250	C/E	Luttik <i>et al.</i> ,
gemiddeld dek-oppervlak, D_{ship} (m ²)	10	C/E	1993
water/schip ratio in jachthaven, $R_{w/s}$	3	C/E	,,
fractie schepen in water, F_{ship}			
- hele jaar	0,5	C/E	,,
- 's zomers	1,0	C/E	,,
- 's winters	0,25	C/E	,,
liter verf per schip, L_{anti} (l)	2	E/R	,,
deklaag antifouling, C_{anti} (m ² .l ⁻¹)	2,5	C/E	,,
diepte jachthaven, D_{y-b} (m)	2,5	C/E	,,
fractie schip in jachthaven, $F_{s/na}$	0,71	C/E	,,
gemiddelde flux TBT ⁺ , F_{anti} (μg cm ⁻² dag ⁻¹)	2,5**	E/R	Berendsen, 1990
zwevend stofgehalte, C_{susp} (mg/l)	15	C	Luttik <i>et al.</i> ,
advectietijd water in haven, DT_{50-adv} (dag ⁻¹)	50	E	1993
verblijftijd water, T_{y-b} (dag)	72	E	,,
sedimentatie-snelheid, S_{veloc} (m.dag ⁻¹)	0,025	E	zie tekst
<u>Stofeigenschappen TBT⁺</u>			
kation-massa (g.mol ⁻¹)	290,04	tabel 2.3	§ 2.2
oplosbaarheid (g.m ⁻³)	1,9	tabel 4.1	§ 4.2
log $K_{d,oc}$	3,8	tabel 4.3	§ 4.3
log K_{oc} (log (l.kg ⁻¹ org. koolstof))	4,6	tabel 4.3	§ 4.3
omzettingssnelheid in water, k_1 (dag ⁻¹)	$4,1 \times 10^{-2}$	tabel 4.4	§ 4.4
omzettingssnelheid in sediment (dag ⁻¹)	$1,4 \times 10^{-3}$	tabel 4.4	§ 4.4
dampspanning (Pa)	$8,5 \times 10^{-5}$	tabel 4.1	§ 4.2
Henry konstante (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	0,02	tabel 4.1	§ 4.2

* C = constante; E = estimate (schatting); R = request (invoervraag)

** Op basis van continu-contact antifouling (Berendsen, 1990).

Tabel 4.6: Modelberekeningen emissie TBT-kation in een jachthaven.

Parameter	formule	resultaat
haven-oppervlak per schip, A_{ship} (m ²)	$(1 + R_{w/s}) * D_{ship}$	40
watervolume jachthaven, W_{quan} (m ³)	$N_{ship} * A_{ship} * D_{y-b}$	$2,5 \times 10^4$
antifouling-oppervlak haven, A_{surf} (m ²)	$N_{ship} * c_{anti} * L_{anti} * F_{ship} * F_{s/ns}$	$887,5 * F_{ship}$
emissie TBT ⁺ :		
- hele jaar ($F_{ship} = 0,5$), E_{year} (g.dag ⁻¹)	$A_{surf} * F_{anti}$	11,1
- 's zomers ($F_{ship} = 1,0$), E_{sum} (g.dag ⁻¹)	$A_{surf} * F_{anti}$	22,2
- 's winters ($F_{ship} = 0,25$), E_{win} (g.dag ⁻¹)	$A_{surf} * F_{anti}$	5,5

Resultaten

De SimpleBox berekeningen van de gehalten TBT⁺ in de verschillen-
de compartimenten van de drie systemen zijn weergegeven in tabel
4.7. De resultaten betreffen zowel absolute gehalten als massafluxen
naar verschillende compartimenten in een jachthaven (uitgedrukt als
% van de invoer). De absolute gehalten moeten met voorzichtigheid
worden beschouwd, gezien de onzekerheden in de invoerparameters
en de aannames die zijn gemaakt voor de uitlogging van TBT-bevatten-
de verf (Berendsen, 1990).

Vooral onderlinge verschillen tussen verschillende soorten antifouling-
verven binnen één systeem zijn belangrijk. Via de massabalans zijn
vergelijkbare systemen met een andere belasting wel met elkaar te
vergelijken, omdat de verdeling over de verschillende stromen kon-
stant is.

Tabel 4.7: Berekende gehalten TBT⁺ en LC₅₀-overschrijdingsfactor in water, zwe-
vend stof en sediment in een standaard-jachthaven en de procentuele massabalans
(TBT-bevattende antifouling).

Resultaat	Jachthaven	overschrijdings factor t.o.v. LC ₅₀		
	hele jaar (% verdeling)	hele jaar	zomer	winter
gehalten				
opgelost gehalte in water (µg/l)	7,8 (59,4%)	2,6	5,2	1,3
gehalte in zwevend stof (µg/l)	0,27 (2,0%)	-	-	-
gehalte in sediment (µg/kg ds) ¹	1100 (38,6%)	0,2	0,3	0,1
massa-fluxen				
emissie water (4,0x10 ⁻³ ton/j) (%)	100			
uitstroom (%)	25			
vervluchting (%)	0			
afbraak water (%)	72			
afbraak sediment (%)	2			
netto-sedimentatie (%)	0,1			

1 Standaard waterbodem met 5,8% organisch koolstof (van der Kooij, 1989).

Uit tabel 4.7 blijkt dat, onder de hierboven genoemde randvoorwaar-
den, emissiegegevens en stoffeigenschappen, de gehalten TBT in het
water van de standaard jachthaven volgens de beslisbomen van het

College voor de Toelating van Bestrijdingsmiddelen (zie bijlage 2), een groot risico voor aquatische organismen vormen.

De geselecteerde LC_{50} waarde voor kreeftachtigen en vissen ($3,0 \mu\text{g/l}$; zie hoofdstuk 6) wordt in de waterfase overschreden met een factor 1,3 tot 5,2. De berekende waarde van $\pm 7 \mu\text{g}$ per liter water komt overeen met maximaal gemeten waarden in de jachthavens met stagnant water in de Grevelingen in Zeeland (Scharendijke en Brouwershaven; zie tabel 5.8; § 5.4.1). Het antifouling-model geeft blijkbaar geen onrealistisch hoge waarden. Door verdunning met water in perioden van sterke turbulentie (wind) en door kwel kunnen de berekende gehalten hoger liggen dan de gemeten waarden. De absolute gehalten moeten met voorzichtigheid worden beschouwd, gezien de onzekerheden in de invoerparameters. Met name onderlinge verschillen tussen antifoulings binnen één systeem zijn belangrijk.

Zoals blijkt uit tabel 4.7 wordt TBT in de waterfase tamelijk snel door biodegradatie omgezet. In 'steady state' toestand is nog ongeveer 25 % van de uitgangshoeveelheid aanwezig. Omzetting vindt plaats tot produkten die schadelijke effecten op het aquatische milieu hebben, zoals di- en monobutyltinverbindingen, zij het minder dan de uitgangsverbinding. Dit aspect is niet in het risico-beoordelingsmodel met SimpleBox meegenomen. Ook de speciatie van TBT (zie § 4.3), waardoor de biologisch beschikbare fractie en daarmee de toxiciteit wordt verlaagd, wordt hier genegeerd.

Sedimentatie speelt voor de butyltinverbindingen in gebieden met hoge sedimentatiesnelheden, een belangrijke rol. De netto-sedimentatie in de gemodelleerde jachthavens is laag ($0,1 \%$). Dit wordt veroorzaakt door de sedimentatie-snelheid van $2,5 \text{ cm.dag}^{-1}$ in de jachthaven, hetgeen laag is in vergelijking met een gemiddelde Nederlandse situatie (van de Meent, 1993). Deze waarde is gekozen omdat in jachthavens met stagnant water - zoals in de Grevelingen - nauwelijks of geen aanslibbing plaatsvindt. De vermelde gehalten in sediment en zwevende stof zijn bovengrenzen, omdat de afbraaksnelheid van TBT in sediment laag is ingeschat. De emissie van TBT is in de zomer groter dan in andere jaargetijden. Hierdoor bestaat in de zomer het grootste risico voor aquatische organismen.

4.6 Conclusies en aanbevelingen

Milieuparameters

Tributyltinverbindingen zijn matig tot slecht oplosbaar in water ($2\text{-}20 \text{ mg/l}$) en de oplosbaarheid varieert met de zuurgraad en de saliniteit van de oplossing. Dibutyltin is duidelijk beter oplosbaar ($4\text{-}50 \text{ mg/l}$). Vervluchtiging uit water zal voor de butyltinverbindingen waarschijnlijk van geringe betekenis zijn. TetraBT is sterker onderhevig aan vervluchtiging.

Butyltinverbindingen sorberen, afhankelijk van de pH en de saliniteit, matig tot sterk aan organische koolstof van zwevend stof en sediment. Kation-uitwisseling met ionen die aanwezig zijn in kleimineralen kan niet verwaarloosd worden, zeker niet voor mono- en dibutyltinverbin-

dingen. Voor tributyltin lijkt de hydrofobe sorptie belangrijker dan elektrostatische bindingsvormen zoals kationuitwisseling.

Afbraak in watersystemen is bestudeerd in een aantal mesocosm studies en in gecontroleerde laboratorium-experimenten met natuurlijk materiaal. Hieruit zijn redelijke betrouwbare waarden voor afbraak onder natuurlijk omstandigheden af te leiden, met name voor afbraak in de waterfase. Gegevens die direkt zijn afgeleid uit experimenten in het veld, zoals onderzoek aan sedimentboorkernen, ontbreken voor de Nederlandse wateren.

Fotolyse en biodegradatie lijken voor de butyltinverbindingen de belangrijkste omzettingsprocessen. In de zomer is de afbraaksnelheid in de waterfase tamelijk snel, met een halfwaardetijd voor helder water van één tot twee weken. De omzetting verloopt relatief langzaam bij lage temperatuur (winter). De halfwaardetijden bedragen in dat geval tenminste enkele tientallen dagen. Door sorptie aan sediment en gesuspenderd materiaal neemt de afbraaksnelheid sterk af. Tributyltinverbindingen kunnen daarom nog jaren in watersystemen aanwezig blijven. Nalevering vanuit het sediment zal jaren na het staken van het gebruik van TBT-bevattende aangroeiwerende verf, een belangrijke bron blijven. Recente metingen bevestigen dit verschijnsel. In veel jachthavens nemen de gehalten sinds 1990 niet significant af (zie § 5.4.1).

Bij de afbraak van TBT vormen zich verschillende omzettingsproducten (mono- en dibutyltin), waarvan de identiteit in verschillende studies met zout en zoetwater is vastgesteld. Biodegradatie in water zal vermoedelijk vergelijkbaar verlopen als de omzetting in sediment, waarbij gede-alkyleerde butyltinverbindingen ontstaan, die langzaam verder gemineraliseerd kunnen worden tot onder andere CO_2 en anorganisch tin. Onder sulfaatreducerende omstandigheden worden TBT en de degradatieproducten in sedimenten gemethyleerd tot methylbutyltinverbindingen, die een hogere vluchtigheid hebben dan de oorspronkelijke verbindingen.

Het gedrag, de effecten en het voorkomen van butyltinverbindingen in de 'surface microlayer' op de Noordzee en Waddenzee is nog onvoldoende bestudeerd om de milieuhygiënische relevantie van deze oppervlaktelaag betrouwbaar te kunnen evalueren.

Betrouwbaarheid van de gegevens

De oplosbaarheids- en vervluchtigingsgegevens zijn redelijk betrouwbaar en onder verschillende milieuomstandigheden gemeten. Sorptiegegevens zijn slechts in geringe mate betrouwbaar, hetgeen wordt veroorzaakt door het veelal ontbreken van pKa- en pH-waarden en de vermelding van deeltjesgehalten en saliniteit. Sedimentkwaliteits-doelstellingen die gebaseerd zijn op het MTR-niveau van TBT voor oppervlaktewater (zie § 6.5) en een evenwichts-sorptiecoëfficiënt zijn met de momenteel beschikbare gegevens nog onvoldoende te onderbouwen.

De afbraakgegevens zijn niet compleet voor het aquatisch milieu. Afbraakgegevens van butyltinverbindingen geadsorbeerd aan sediment, zowel aeroob als anaeroob, zijn onvolledig. De gegevens van afbraak in de waterfase lijken wel representatief te zijn voor veldomstandigheden, omdat vrijwel alle gegevens zijn afgeleid uit mesocosm- en laboratoriumstudies met natuurlijk water inclusief gesuspendeerd materiaal. De betrouwbaarheid werd bovendien bevestigd met gevalideerde resultaten van estuariene kontaminantmodelleringen, waarbij het effect van saneringsmaatregelen op gemeten gehalten in estuaria werd gesimuleerd en in de tijd gevolgd (Harris *et al.*, 1983, 1991).

Verspreidingsgedrag

Uit de toepassing van het antifoulings-risicobeoordelingsmodel en SimpleBox blijkt dat met name de afbraaksnelheden van groot belang zijn voor verspreiding van butyltinverbindingen.

Op basis van een emissie van $2,5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{dag}^{-1}$ vindt in een gestandaardiseerde jachthaven overschrijding van de LC_{50} (kreeftachtigen/vissen) plaats. De overschrijdingsfactor varieert van 1,3 voor een winter- tot 5,2 voor een zomersituatie.

Door de relatief sterke adsorptie aan sediment blijft TBT lang in het systeem aanwezig, ondanks de potentieel snelle afbraak in de waterfase. In 'steady state' toestand is nog ongeveer 25 % van de uitgangshoeveelheid in water aanwezig.

Aanbevelingen

Voor de butyltinverbindingen ontbreken nog enkele basisgegevens met betrekking tot informatie over de mate van dissociatie en speciatie onder realistische veldomstandigheden. Deze gegevens zijn met name nodig voor de voorspelling van het transport van deze stoffen in aquatisch milieu. Voor een beoordeling van het risico van TBT-verbindingen voor aquatische organismen is de huidige kennis in essentie toereikend.

Er is behoefte aan betrouwbare bepalingen van omzettingssnelheden in water en (an)aeroob sediment, met name onder veldomstandigheden. Onderzoek naar het voorkomen van tributyltin en de belangrijkste degradatieproducten (DBT en MBT) in oude sedimentlagen (sediment-boorkernen) kan hierbij waardevol zijn.

De omzetting van TBT vindt plaats tot producten die schadelijke effecten op het aquatische milieu hebben, zoals di-, monobutyltin-verbindingen en gemethyleerde vormen daarvan. De huidige kennis van het gedrag van de gevormde omzettingen producten in aquatisch milieu is onvoldoende, maar wordt essentieel geacht voor een goede beoordeling van het totale milieugedrag en risico-beoordeling van TBT en andere aangroeiwerende stoffen.

Laboratorium en veldonderzoek naar het gedrag, de effecten en het voorkomen van butyltinverbindingen in de 'surface microlayer' op de Noordzee en Waddenzee moet gestimuleerd worden. Dit moet parallel lopen aan ecologisch onderzoek naar soorten-samenstelling en -aantallen en andere effecten die het functioneren van organismen in deze laag kunnen verstoren.

4.8 Literatuur

- Adelman, D., K.R. Hinga and M.E.Q. Pilson (1990). Biogeochemistry of butyltins in an enclosed marine ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* **24**:1027-1032.
- Berendsen, A.M. (1990). Globale schatting van de verontreiniging van de Noordzee door aangroeiwerende verven. Verfinstituut TNO, TNO-rapport nr. 753/1990, 9 p.
- Blunden, S.J. and A. Chapman (1986). Organotin compounds in the environment. In: *Organometallic compounds in the environment: principles and reactions*. P.J. Craig (Ed.), Longman Group Ltd., Burnt Mill, UK, p.111-159.
- Chin, Y.-P. and P.M. Gschwend (1992). Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine porewater organic colloids. *Environ. Sci. Technol.* **26**:1621-1626.
- Clark, E.A., R.M. Sterrit and J.N. Lester (1988). The fate of tributyltin in the aquatic environment. A look at the data. *Environ. Sci. Technol.* **22**: 600-604.
- Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1987). Organotin in the surface microlayer and subsurface waters of southwest England. *Mar. Pollut. Bull.* **18**:238-246.
- deMora, S.J., N.G. King and M.C. Miller (1989). Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and the apparent rate of TBT degradation. *Environ. Technol. Lett.* **10**:901-908.
- deMora, S.J., C. Stewart and D. Phillips (1995). Sources and rate of degradation of Tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. *Mar. Pollut. Bull.* **30**:50-57.
- Dowson, P.H., J.M. Bubbs and J.N. Lester (1993). A study of the partitioning and sorptive behaviour of butyltins in the aquatic environment. *Appl. Organomet. Chem.* **7**:623-633.
- Ebdon, I., K. Evans and S. Hill (1988). The variation of tributyltin levels with time in selected estuaries prior to the introduction of regulations governing the use of tributyltin-based anti-fouling paints. *Sci. Total Environ.* **68**:207-223.
- Eng, G., O. Bathersfield and L. May (1986). Mössbauer studies of the speciation of tributyltin compounds in seawater and sediment samples. *Water Air Soil Pollut.* **27**:191-197. u
- Guthrie, M. (1989). Animals of the surface film. Richmond Publ. Co. Ltd., Slough, England, 87 p.
- Hardy, J.T. and J. Cleary (1992). Surface microlayer contamination and toxicity in the German Bight. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **91**:203-210.
- Harris, J.W. A.J. Bale, B.L. Bayne, R.F.C. Mantoura, A.W. Morris, L.A. Nelson, P.J. Radford, R.J (1983). A preliminary model of the dispersal and biological effect of toxins in the tamar estuary, England. *Ecol. Modelling* **22**:253-284.
- Harris, J.R.W. and J.J. Cleary (1987). Particle-water partitioning and organotin dispersal in an estuary. In: *Proceedings, Oceans 1987, Vol.4*. Organotin Symposium, IEEE Service Center, New York, USA, pp. 1370-1374.
- Harris, J.R.W., C.C. Hamlin and A.R.D. Stebbing (1991). A simulation study of the effectiveness of legislation and improved dockyard practice in reducing TBT concentrations in the Tamar estuary. *Mar. Environ. Res.* **32**:279-292.
- Harris, J.R.W., J.J. Cleary and A.O. Valkirs (1993). Particle-water partitioning and the role of sediments as a sink and secondary source of TBT. In: *Tributyltin: environmental fate and effects*. M.A. Champ and P.F. Seligman (Eds.), Elsevier (in press).
- HASKONING (1989a). Technical and economic aspects of measures to reduce water pollution caused by the discharge of tributyltin compounds. Haskoning, Nijmegen. *Final report to EC*, October 1989, pp. 53.
- HASKONING (1989b). Technical and economic aspects of measures to reduce water pollution caused by the discharge of tetrabutyltin. Haskoning, Nijmegen. *Final report to EC*, October 1989, pp. 20.
- Hermosin, M.C., P. Martin and J. Cornejo (1993). Adsorption mechanisms of monobutyltin in clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* **27**:2606-2611.

- Hugget, R.J., M.A. Unger, P.F. Seligman and A.O. Valkirs (1992). The marine biocide tributyltin. Assessing and managing the environmental risks. *Environ. Sci. Technol.* **26**:232-237.
- Karickhoff, S.W. (1984). Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hydraul. Engin.* **110**:707-735.
- Kooij, L.A. van der (1989). Modderen met bagger. Een reconstructie van de ontwikkeling van normstelling en analysemethoden. *RIZA Werkdocument 90.14X*, 44 p.
- Kraaij, R. en A. Opperhuizen (1993). De "sea-surface microlayer". Fysisch-chemische eigenschappen en contaminatie. *RITOX-rapport*, 56 p., Utrecht.
- Landrum, P.F. and J.A. Robbins (1990). Bioavailability of sediment-associated contaminants to benthic invertebrates. In: *Sediments: chemistry and toxicity of in-place pollutants*. R. Baudo, J.P. Giesy and H. Muntau (Eds.), Lewis Publ. Inc., Ann Arbor, U.S.A., 237-263.
- Laughlin, R.B. Jr., H.E. Guard and W.M. Coleman (1986). Tributyltin in seawater: speciation and octanol-water coefficient. *Environ. Sci. Technol.* **20**:201-204.
- Lee, R.F., A.O. Valkirs and P.F. Seligman (1989). Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.* **23**:1515-1518.
- Luttik, R., H.J.B. Emans, P. v.d. Poel and J.B.H.J. Linders (1993). Evaluation system for pesticides (ESPE). 2. Non-agricultural pesticides. *RIVM Report nr. 679102021*, Bilthoven, in concept.
- Mackay, D. and S. Paterson (1981). Calculating fugacity. *Environ. Sci. Technol.* **15**:1006-1014.
- Maguire, R.J., J.H. Carey and E.J. Hale (1983). Degradation of tri-n-butyltin species in water. *J. Agric. Food Chem.* **31**:1060-1065.
- Maguire, R.J. and R.J. Tkacz (1985). Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. *J. Agric. Food Chem.* **33**:947-953.
- Maguire, R.J. and R.J. Tkacz (1987). Concentration of tributyltin in the surface microlayer of natural waters. *Water Poll. Res. J. Can.* **22**:227-233.
- Maguire, R.J. (1987). Environmental aspects of tributyltin. *Appl. Organomet. Chem.* **1**:475-498.
- Matthias, C.L., J.M. Bellama, G.J. Olson and F.E. Brinckman (1986). Comprehensive method for the determination of aquatic butyltin and butylmethyltin species at ultratrace levels using simultaneous hydridization/extraction with gas chromatography-flame photometric detection. *Environ. Sci. Technol.* **20**:609-615.
- Meent, D. van de (1993). SIMPLEBOX: a generic multimedia fate evaluation model. *RIVM Report no. 672720 001*, Bilthoven.
- Meyers-Schulte, K.J. and C.A. Dooley (1990). ¹²⁴Sn as a tracer of tributyltin degradation in seawater. *Mar. Chem.* **29**:339-354.
- Müller, M.D., L. Renberg and G. Rippen (1989). Tributyltin in the environment-sources, fate and determination. An assessment of present status and research needs. *Chemosphere* **18**:2015-2042.
- Quevauviller, Ph., M. Ewald and O.F.X. Donard (1989). Organotin compounds distribution in estuarine and coastal waters of the Netherlands. Groupe d'Océanographie physico-chimique, Université de Bordeaux I, Talence Cedex, France. Rapport in opdracht van RWS-Dienst Getijdewateren.
- Randall, L. and J.H. Weber (1986). Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. *Sci. Total Environ.* **57**:191-203.
- Seligman, P.F., A.O. Valkirs and R.F. Lee (1986). Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters. *Environ. Sci. Technol.* **20**:1229-1235.
- Stang, P.M. and P.F. Seligman (1987). In: *Proceedings, Oceans 1987, Vol.4*. Organotin Symposium, IEEE Service Center, New York, USA, pp. 1386-1391.
- Stronkhorst, J., J.M. Lourens, J. Tijink, E.H.G. Evers en J.H.M. Schobben (1994). Ecotoxicologische consequenties van Loswal Noord en Alternatieven. Rapport *RIKZ/94.029* 61p.

- Tolosa, I., L. Merlini, N. de Bertrand, J.M. Bayona and J. Albaiges (1992). Occurrence and fate of tributyl- and triphenyltin compounds in western mediterranean coastal enclosures. *Environ. Toxicol. Chem.* 11:145-155.
- Unger, M.A., W.G. MacIntyre and R.J. Hugget (1988). Sorption behavior of tributyltin on estuarine and freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 7:907-915.
- United States Navy (1984). Environmental Assessment of fleetwide use of organotin antifouling paints. US Naval Sea Systems Command, Washington DC, U.S.A.
- Valkirs, A.O., P.F. Seligman and R.F. Lee (1986). Butyltin partitioning in marine waters and sediments. In *Proceedings, Oceans 1986, Vol.4*, Washington, DC. Organotin Symposium, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, pp. 1165-1170.
- Valkirs, A.O., M.O. Stallard and P.F. Seligman (1987). Butyltin partitioning in marine waters. In *Proceedings of "The Ocean - an international workplace". Organotin Symposium*. Halifax, Sept. 28 - Oct. 1, 1987, pp. 1375-1380.
- Watanabe, N., S. Sakai and H. Takatsuki (1992). Examination for degradation paths of butyltin compounds in natural waters. *Wat. Sci. Tech.* 25:117-124.
- Yonezawa, Y., M. Fukui, T. Yoshida, A. Ochi, T. Tanaka, Y. Noguti, T. Kowata, Y. Sato, S. Masunaga and Y. Urushigawa (1994). Degradation of tri-n-butyltin in Ise bay sediment. *Chemosphere* 29:1349-1356.

5 Voorkomen in watersystemen

5.1 Algemeen

De GC-MS-methode die in dit verslag aan de orde komt is ook toepasbaar voor de fenyltin- en de tricyclohexyltin-verbindingen, zoals cyhexatin. Daarom zullen ook deze stoffen beperkt besproken worden.

5.2 Analysetechnieken

Voor de bepaling van tributylverbindingen zijn een aantal analysetechnieken mogelijk (Donard, 1989; 1993). Een indeling naar scheidingstechniek is:

- I Gaschromatografie
- II Vloeistofchromatografie
- III "Purge and Trap"

ad I. Gaschromatografie

Bij de gaschromatografische techniek wordt veelal gebruik gemaakt van een vlam fotometrische detector (FPD) of van een massa spectrometrie (MS) (Müller, 1987; Waldock, 1983; Ashby, 1989). Van zeer recente datum is de analyse techniek waarbij gebruik wordt gemaakt van capillaire gaschromatografie gekoppeld met een microwave-induced plasma atomic emission detector (GC-AED) (Lobinski, 1992). Voordat de tributyltinverbindingen met behulp van gaschromatografie gescheiden en gekwantificeerd kunnen worden, moet een voorbewerkingstap worden uitgevoerd. De aanwezige butyltinverbindingen moeten geïsoleerd en omgezet worden in chromatografeerbare verbindingen. Isolatie voor zowel water, sediment als ook biota vindt meestal plaats door extractie met een organisch oplosmiddel, al dan niet onder toevoeging van een complexvormer. Na concentrering en eventueel zuivering worden de aanwezige butyltinverbindingen gederiviseerd tot een tetra-alkyltinverbinding. Veelvuldig wordt deze derivatiseringsstap uitgevoerd met behulp van een Grignard reagens (Müller, 1987) volgens onderstaande reactievergelijking:



met: n=1,2,3 (aantal tin-koolstofbindingen)
 R=methyl, butyl, of fenyl
 R'=ethyl, pentyl of hexyl

De laatste tijd is ook een trend waarneembaar om de alkylering uit te voeren met behulp van natrium-ethylboraat (Ashby, 1991). Hierbij wordt het organische extract drooggedampt en het residu opgenomen in een klein volume ethanol. Na filtratie vindt dan een ethylering plaats met behulp van natriumethylboraat.

Hydrering met behulp van natriumboorhydride is een andere derivatiserings techniek. De hydrering vindt plaats in de waterfase en de gevormde butyltinhydrides worden geëxtraheerd met een apolair oplosmiddel (Waldock, 1983).

In alle gevallen zal het uiteindelijke extract circa 1 ml bedragen waarvan 1-5 μ l in de gaschromatograaf wordt geïnjecteerd.

ad II. Vloeistofchromatografie

Bij vloeistofchromatografische technieken (vooral HPLC) kunnen de volgende detectoren worden toegepast; AAS, ICPAES en ICPMS (Ebdon, 1985; McLaren, 1990).

Toch worden deze technieken minder toegepast dan de gaschromatografische technieken.

De directe koppeling van LC met vlam AAS (FAAS) of ICPAES is redelijk eenvoudig doordat de input flow van de detector en de vloeistof stroom van de LC in dezelfde orde van grootte liggen. De gevoeligheid van dit systeem is echter niet voldoende (0,1 μ g/l) om milieu-monsters te analyseren. Recente ontwikkelingen in de koppeling van LC-FAAS, waarbij gebruik wordt gemaakt van een zogenaamde thermospray microatomizer, laten zien dat detectiegrenzen van enige ng/l mogelijk zijn (Blais, 1989).

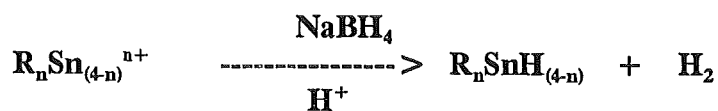
De grafietoven-AAS (GFAAS) is veel gevoeliger, echter de belangrijkste reden waarom HPLC-AAS minder wordt toegepast is de moeilijke interfacing van de continue vloeistofstroom van de HPLC en het sequentiële aspect van de atomisatie-cyclus bij de grafiet-oven.

Hierdoor ligt de detectiegrens vrij hoog, nl. circa 1 μ g/l.

ICPMS wordt ook wel als on-line detector gebruikt na een LC scheiding. De gevoeligheid is een factor 100-1000 beter dan bij de LCFAAS koppeling. Routinematige organotin analyses met behulp van LC-ICPMS worden nog niet toegepast, hetgeen vooral wordt veroorzaakt door de hoge aanschafkosten (Donard, 1992).

ad III. Purge and trap methode

De scheiding van de diverse alkyltinverbinding vindt plaats op een gepakte GC-kolom (Donard, 1986; Ritsema, 1992). Als detector wordt de AAS (quartz furnace) gebruikt. Alkyltinverbindingen kunnen als volgt gekwantificeerd worden: aan het te analyseren aangezuurde water wordt, nadat met een stikstofstroom alle zuurstof uit het reactievat is verwijderd, een overmaat natriumtetrahydroboraat-oplossing toegevoegd om de aanwezige polaire organo-tinverbindingen te derivatiseren volgens onderstaande reactievergelijking:



met: $n = 1, 2, 3$ (aantal tin-koolstofbindingen)
 R = koolwaterstofgroep

De hierbij gevormde vluchtige hydrides worden met behulp van een stikstofstroom uit de waterfase verdreven en gecondenseerd op een, in vloeibare stikstof geplaatste, gepakte kolom. Rond deze U-vormige buis is een verwarmingsdraad gewikkeld waarmee de kolom verwarmd kan worden. Desorptie van de organische tinverbindingen, met behulp van een He-flow wordt bewerkstelligd door de vloeibare stikstof te verwijderen en de kolom vervolgens te verhitten. Aan het effluent wordt H_2 en O_2 bijgemengd ter verhoging van de atomisatie efficiency. Detectie vindt plaats door atomisatie bij 900°C in een kwarts oven. Deze is geplaatst in de lichtweg van een AAS (golflengte 224,6 nm; slit 0,2 nm).

In tabel 5.1 wordt een overzicht gegeven van de diverse analysetechnieken en de daarbij behorende detectielimieten.

Tabel 5.1: Detectielimieten voor verschillende analyse methodieken van butyltin-verbindingen.

Techniek	Detectiegrens (ng TBT/l)	Referentie
GC-FPD	1 - 10	Müller, 1987; Tolosa, 1991
GC-AAS	2 - 10	Tolosa, 1991
HG-GC-QFAAS	0,1 - 5	Donard, 1986; Ritsema, 1992
GC-AED	0,01	Lobinski, 1992
GC-MS-SIM	3	Tolosa, 1991

Recent werd ontdekt dat commercieel verkrijgbare Grignard-reagentia (methylmagnesiumjodide en pentylmagnesiumbromide; Aldrich Chemical Co.) kleine hoeveelheden TBT bevatten (Stäb, *et al.*, 1993). Indien hiermee geen rekening gehouden wordt, veroorzaakt dit een overschatting van de TBT gehalten, met name van monsters waarin lage gehalten voorkomen (water, marien sediment et cetera). Het is aan te bevelen zelf Grignard reagentia te synthetiseren, omdat daarin geen TBT kon worden aangetoond (Stäb *et al.*, 1993). Daarnaast moet in de analyseprocedure altijd referentie- en blanko-materiaal meegenomen worden.

5.3 Metingen in zoete watersystemen

5.3.1 Metingen in oppervlaktewater

Tributyltinverbindingen worden tot nu toe niet routinematig gemeten in de zoete watersystemen. Wel zijn er in 1988 en 1989 in een aantal jachthavens en in de Nieuwe Waterweg metingen verricht naar het voorkomen van tributyltin en zijn afbraakprodukten di- en monobutyltin in de waterfase (Quevauviller, 1989; Ritsema, 1991). Het betreft hier opgeloste concentraties, gefiltreerd over 0,45 μm .

Indien niet anders vermeld worden de concentraties in de waterfase gegeven als berekend in ng/l van het organotinfragment (bv. ng/l tributyltin; zie § 2.2). In organismen worden de gehalten meestal gerapporteerd in butyltin als tin (bv. $\mu\text{g Sn/kg}$).

In de Nieuwe Waterweg kon in 1988 op slechts één locatie TBT in de waterfase worden aangetoond en wel ter hoogte van Wilton-Feyenoord; 360 ng/l. Beide afbraakprodukten DBT en MBT werden op alle lokaties in de Nieuwe Waterweg aangetroffen. De concentraties varieerden van 2 tot 14 ng/l voor DBT met als enige uitschieter 100 ng/l ter hoogte van Wilton Feyenoord. Voor MBT zijn concentraties gevonden van 2 tot 5 ng/l en wederom een verhoging bij Wilton-Feyenoord van 10 ng/l. Ook is in deze studie gekeken naar de variatie in butyltinconcentraties voor monsters genomen aan het wateroppervlak en vlak boven de bodem en gedurende een getij beweging. Hieruit bleek dat de verschillen in concentraties minder dan 50 % zijn ten opzichte van de gemiddelde waarde, hetgeen zowel geldt voor monsters nabij de bodem en het oppervlak als voor monsters genomen gedurende een getijde-cyclus.

Waren de concentraties in stromende watersystemen allen redelijk laag, in stagnante wateren, zoals jachthavens zijn de concentraties aanzienlijk hoger (Ritsema, 1991; zie tabel 5.2).

Voor de jachthavens in de zoete wateren geldt in het algemeen: hoe groter de jachthaven en hoe meer schepen, des te hoger zijn de butyltinconcentraties in de waterfase (Waite *et al.*, 1989).

Duidelijk wordt ook dat de butyltinverspreiding aanzienlijk is, zelfs bij de referentie lokaties in het IJsselmeer en in de Haringvliet (Schardam respectievelijk Nieuwendijk), waar geen plezierjachten aanleggen, zijn butyltinverbindingen in de waterfase aanwezig.

5.3.2 Metingen in sediment en gesuspendeerd materiaal

In 1986 is een drietal monsters uit de Eems-Dollard geanalyseerd op het voorkomen van tributyltin. In geen van de monsters was het gehalte hoger dan de detectielimiet van 0,06 mg/kg op een nat-gewicht basis (Luten, 1986). Wel kon er in deze monsters trifenylnin worden aangetoond. Het ministerie van VROM heeft in 1986 een onderzoek laten uitvoeren naar het voorkomen van tributyltin en trifenylnin in slib. Er zijn hierbij 17 lokaties geselecteerd die door

Tabel 5.2: Opgeloste ($< 0,45 \mu\text{m}$) concentraties TBT, DBT en MBT (ng butyltinfragment/l) in zoetwater jachthavens in 1989 (Ritsema, 1991) en in 1992 (Meeren-donk *et al.*, 1994).

Lokatie	TBT	DBT	MBT
1989			
Veere	340	310	210
Wolphaartsdijk	930	150	310
Oostmahorn	71	22	10
Hindelopen	510	190	65
Monnickendam	320	73	4
Andijk	860	75	21
Kruiningen Gors	170	41	9
Brielle	730	120	41
Hellevoetsluis	190	35	12
Stijensas	290	73	27
Nieuwendijk (referentie haven)	10	0,1	3
Schardam (referentie haven)	29	8	3
1992			
Zoetwaterspuien Waddenzee			
Oostoever (april), spui	42	n.a.	n.a.
Oostoever (juni)	13	3	1
Harlingen haven (april)	33	n.a.	n.a.
Harlingen haven (juni)	26	4	2

n.a. = niet bepaald

twee laboratoria op organotinverbindingen werden onderzocht (Luten, 1986; Goewie, 1987). Op vijf van deze lokaties was het gehalte aan TBT hoger dan de detectielimiet; zie tabel 5.3. Trifenylytin, eveneens gebruikt in bepaalde aangroeiwerende verven (zie § 3.3.2), werd ook gevonden, veelal een factor 10 lager dan TBT. De hoge gehalten rond de scheepswerf van Wilton Feyenoord zijn waarschijnlijk toe te schrijven aan de aanwezigheid van verfresten in het sediment.

In 1988 zijn er op een aantal lokaties in de Nieuwe Waterweg, in de maanden juli en oktober, sedimentmonsters geanalyseerd op de aanwezigheid van butyltinverbindingen (Quevauviller, 1989; Ritsema, 1991). Concentraties, op basis van droog-gewicht, in het sediment varieerden van niet aantoonbaar ($< 7 \mu\text{g/kg}$) tot circa $420 \mu\text{g/kg}$. De gemiddelde concentratie bedroeg $240 \mu\text{g/kg}$. DBT gehalten varieerden van niet aantoonbaar ($< 2 \mu\text{g/kg}$) tot $160 \mu\text{g/kg}$ met een gemiddelde concentratie van $60 \mu\text{g/kg}$. MBT werd op nagenoeg alle lokaties aangetroffen: concentraties varieerden van 10 tot $70 \mu\text{g/kg}$, met een gemiddelde concentratie van $35 \mu\text{g/kg}$.

In het gesuspendeerd materiaal kon in de maand juli geen TBT worden aangetoond terwijl in oktober concentraties van 220 tot $570 \mu\text{g/kg}$ werden aangetoond. Ter hoogte van de Rotterdamse haven waren de gehalten TBT het hoogst, concentraties namen zowel stroom-opwaarts als stroomafwaarts af. Concentraties DBT en MBT varieerden van 30 tot $150 \mu\text{g/kg}$, een gradiënt was hierbij niet duidelijk aanwezig.

Tabel 5.3: Butyltin- en trifenyyltinverbindingen in slib afkomstig van diverse lokaties in Nederland (mg butyltinfragment/kg droog gewicht).

Lokatie	TBT		DBT ^b	TPHT	
	TNO ^a	RIVM ^b		TNO ^a	RIVM ^b
Nieuwe Maas	0,51	nd	nd	nd	nd
Maashaven	0,28	nd	nd	nd	nd
Wilton Feyenoord	15,1	4,0	0,9	1,53	0,39
Nieuwe Merwede	nd	nd	nd	nd	nd
Amer	nd	nd	nd	nd	nd
Oosterschelde	nd	nd	nd	0,21	0,01
Hollandsch Diep	nd	nd	nd	nd	nd
Haringvliet	nd	nd	nd	nd	nd
Veersemeer	nd	nd	nd	nd	nd
Ketelmeer Y14	0,67	nd	nd	nd	0,05
Markermeer Y111	nd	nd	nd	nd	nd
IJsselmeer Y1	nd	nd	nd	nd	nd
Stavoren	0,57	2,1	0,78	nd	0,32
Braasem	nd	nd	nd	nd	0,2
Wieringermeer	nd	nd	nd	nd	0,01
Oost Flevoland	nd	nd	nd	nd	0,16
Dommel	nd	nd	nd	nd	nd

^a TNO, (Luten, 1986). ^b RIVM, (Goewie, 1987).

- Opm.1) De resultaten zijn niet gecorrigeerd voor de recovery. TNO gaf een recovery op van 44 % terwijl het RIVM alleen melding maakte van een recovery voor de analyse van oesters, deze bedraagt 82 %.
- Opm.2) nd= niet detecteerbaar; voor TNO bedroeg de detectiegrens in 1987 $\pm$ 0,12 mg/kg en voor het RIVM $\pm$ 0,01 mg/kg drooggewicht.

In de derde Nota Waterhuishouding is voorgesteld een eerste inventarisatie te maken van het voorkomen in aquatisch milieu van zg. I-lijst stoffen, waaronder organotinverbindingen. In dit kader zijn door RIZA en RIKZ in de periode van 1990 tot 1993 als onderdeel van het hoofdproject monitoring watersystemen sediment-, zwevend stof- en watermonsters onderzocht (Steenwijk *et al.*, 1992; Meerendonk, *et al.* 1994).

Enkele waterbeheerders zijn hiertoe eveneens overgegaan. Het Heemraadschap Fleverwaard heeft in september 1992 analyses laten verrichten naar organotinverbindingen op verschillende diepten in de waterbodem van oostelijk en zuidelijk Flevoland. De resultaten werden indien mogelijk omgerekend naar toegepaste stof en standaardbodem-samenstelling (10% organisch koolstof) en staan in tabel 5.4.

Tributyltin wordt bijna overal - ook in het natuurgebied de Oostvaardersplassen - aangetroffen. De gehalten overschrijden meestal zowel

de grens- als de streefwaarde. Trifenylytin wordt aangetroffen in sediment van lokaties waarop aardappelgebieden afwateren. Het gehalte van 4636 µg/kg TBT-fragment in het sediment bij Dintelsas is een aanzienlijke overschrijding (factor 3200) van de grenswaarde. Dit hoge gehalte kan mogelijk verklaard worden met de nabije ligging van een jachthaven en een voormalige vluchthaven. Concentraties van het TBT-fragment in zwevend stof van de Maas (Eijsden) en de Rijn (Lobith) overschrijden de grenswaarde met een factor 20.

Tabel 5.4: Gehalten tributyl- (in µg tributyltinfragment/kg d.s.)* en trifenylytin (in µg trifenylytinfragment/kg d.s.)* in sediment van zoet oppervlaktewater in Flevoland (Boom, 1994) en rivieren in 1991 (Steenwijk *et al.*, 1992) en 1992 (Meerendonk *et al.*, 1994).

Lokatie	DG	TBT (µg/kg d.s.)	TPhT (µg/kg d.s.)
Flevoland			
Lepelaartocht, 0 - 5 cm	5	21	406
Lepelaartocht, 0 - 30 cm	5	18	520
Roerdomptocht, 0 - 5 cm	3	19	705
Roerdomptocht, 0 - 60 cm	3	35	533
Ringgracht, 0 - 5 cm	7	32	< 1
Ringgracht, 0 - 45 cm	9	185	< 1
Kubbetocht, 0 - 5 cm	9	< 9	1275
Kubbetocht, 0 - 35 cm	11	27	1502
Lisdoddetocht, 0 - 5 cm	25	85	590
Lisdoddetocht, 0 - 30 cm	10	60	233
Rivieren/meren			
monding Dintel (Dintelsas, 1991)	6	4636	1588
Eijsden (zw. stof, 1991)	6	63	1430
Lobith (zw. stof, 1992)	6	73	< 6
Haringvlietluizen (1992)	1	281	9
Volkerak/Zoommeer (1992)	1	27	< 1
Noordzeekanaal (1992)	1	38	n.a.
Zwarte Meer (1992)	1	46	< 1
Eemmeer (1992)	1	49	12

* De gehalten uitgedrukt in droge stof zijn met een faktor 2,44 omgerekend van gehalten uitgedrukt als tin naar gehalten uitgedrukt als TBT-fragment en met een faktor 2,94 voor omrekening naar trifenylytin (DG = detectiegrens).

Lokatie	Grondgebruik
Lepelaartocht	akkerbouw met enige veeteelt;
Roerdomptocht	akkerbouw met enige veeteelt;
Ringgracht	natuurgebied (nabij aflaatwerk Oostvaardersplassen);
Kubbetocht	akkerbouw met enige veeteelt;
Lisdoddetocht	fruitteelt (vnl. appels).
Dintel	klein stroomgebied met akkerbouw

Het is tot nu toe onduidelijk waar het tributyltin in de Fleverwaard van afkomstig is. Zowel pleziervaart als verspreiding via waterinlaten hebben nauwelijks invloed op de waterkwaliteit van de onderzochte lokaties. Vanwege het feit dat zelfs in het natuurgebied de Oostvaar-

dersplassen TBT is aangetoond, is een resterende mogelijkheid de uitloging van TBTO uit houten beschoeiingen. Hout werd in het verleden, in tegenstelling tot nu, waarschijnlijk verduurzaamd met TBTO voor gebruik onder het wateroppervlak (pers. mededeling dhr. Jonker, 1994; zie § 3.3.3).

Voor de vervuiling van de waterbodem met trifenylytin kan een duidelijk oorzakelijk verband worden gelegd tussen het gebruik van dit middel in nabijgelegen akkerbouwarealen en de vervuilingsgraad (Boom, 1994). Langs aardappelpercelen in Flevoland blijken in het groeiseizoen vrij konstante gehalten trifenylytin in water en sediment aangetroffen te worden (Crijns *et al.*, 1992). In oostelijk Flevoland werden plaatselijk extreem hoge gehalten trifenylytin gevonden. Vermoedelijk wordt dit veroorzaakt door vliegtuigbespuitingen bij de toepassing als fungicide in de aardappelteelt (Crijns *et al.*, 1992). De Flevopolders kennen een potentieel hoog risico voor directe belasting van het oppervlaktewater met bestrijdingsmiddelen via drift (afwaaiing) tijdens bespuitingen. Het is uitgesloten dat ook tributyltin van deze bron, gerelateerd aan landbouwactiviteiten afkomstig is. Vanwege hun fytotoxische werking worden tri-alkyltinverbindingen niet als fungicide op landbouwgewassen toegepast. Significante aanvoer via de lucht, voor trifenylytinverbindingen wel van belang in de toepassingsperiode, is gezien de lage vervluchtiging (zie § 4.2) en de belangrijkste gebruiksvorm (aangroeiwering onder water) van tributyltin onwaarschijnlijk.

Trifenylytinverbindingen worden ook gekombineerd met tributyltinverbindingen toegepast in verven, die aangroei van waterorganismen op schepen, sluizen en andere waterstaatwerken tegengaan. Naar schatting gaat het om ten hoogste 10 % van de totale hoeveelheid organotinverbindingen (Crijns *et al.*, 1992). Het belang van deze gekombineerde bron blijkt echter uit de resultaten van het landelijke onderzoek naar organotinverbindingen in driehoeksmosselen in zoet oppervlaktewater (Stäb *et al.*, 1993; zie ook § 5.3.4) en het sedimentonderzoek dat in 1986 werd uitgevoerd (zie tabel 5.3). In Zwitserse meren (Fent en Hunn, 1991) en in jachthavens langs de Spaanse Middellandse Zeekust (Tolosa, *et al.*, 1992) blijkt deze toepassing eveneens de oorzaak van het gezamenlijk voorkomen van alkyl- en aryltinverbindingen in sediment en mosselen. In de omgeving van jachthavens, scheepswerven en watersportgebieden worden hoge gehalten van zowel butyltin- als fenylytinverbindingen aangetroffen. Specifieke aardappelteelt gebieden daarentegen, kenmerken zich voornamelijk door hoge gehalten van trifenylytin (> 500 ng/g) zonder een noemenswaardige hoeveelheid tributyltin (Stäb *et al.*, 1993).

5.3.3 Metingen in grondwater

Voor zover de informatie volledig is zijn er geen analyses in grondwater uitgevoerd.

5.3.4 Metingen in organismen

In 1985 en 1988 zijn er tributyltin gehalten gemeten in snoekbaars, baars en aal (Luten, 1986; Luten, 1988), zie tabel 5.5. De gemiddelde recovery bedroeg 70%.

Tabel 5.5: Gehalten TBT als tin ($\mu\text{g Sn/kg}$ natgewicht) in vis uit het IJsselmeer.

Lokatie	TBT ($\mu\text{g Sn/kg}$)
IJsselmeer* - 1985	
snoekbaars	44
snoekbaars	26
snoekbaars	nd
baars	nd
baars	nd
baars	25
aal	nd
aal	nd
IJsselmeer, Medemblik - 1988	
aal (in haven)	246
baars (in haven)	430
baars (buiten haven)	115

* nadere gegevens omtrent lokatie ontbreken;

Opm. 1) nd=niet detecteerbaar, concentratie TBT < 25 $\mu\text{g/kg}$.

In de zomer van 1992 heeft het Instituut voor Milieuvraagstukken van de Vrije Universiteit Amsterdam een landelijk onderzoek uitgevoerd naar het voorkomen van organotinverbindingen in driehoeksmosselen (Stäb *et al.*, 1993). De resultaten zijn weergegeven in tabel 5.6. In landbouwgebieden met aardappelteelt, zoals rond De Vliet in de Hoekse Waard en in noord-oost Groningen (Westerwoldsche Aa), met een beperkte invloed van scheepvaartverkeer, ligt het gehalte trifenyyltin in de mosselen duidelijk hoger dan tributyltin. Nabij jachthavens en in gebieden met intensieve scheepvaart (Brielse Meer, Vinkeveen, Nieuwe Meer en Zwartewater) worden hoge gehalten TBT en degradatieprodukten aangetroffen in mosselen (>500 $\mu\text{g Sn/kg d.w.}$). In al deze monsters is het gehalte trifenyyltin eveneens verhoogd, wat wijst in de richting van een identieke bron, namelijk aangroeiwerende verf.

Zoals reeds eerder vermeld wordt in een aantal antifoulingverven naast TBT, TPTF gebruikt tot maximaal $\pm 8\%$ van het totale organotin gehalte. De hoeveelheid TPTF varieert in het Brielse Meer en het Zwartewater tussen de 8 en 11% van de totale organotin concentratie en ligt in Vinkeveen en het Nieuwe Meer rond de 28%. Deze laatste twee lokaties worden, naast inbreng door pleziervaart, zeer waarschijnlijk ook door aardappelteelt beïnvloed. Nalevering van organotinverbindingen vanuit het sediment zou eveneens een belangrijke

bron kunnen zijn. In dat geval echter, zouden de gehalten die in water en organismen worden aangetroffen een constanter beeld in de tijd moeten geven, terwijl de concentraties in een aantal havens blijken te variëren met de seizoenen (zie § 5.4.1).

Tabel 5.6: Concentraties TBT, DBT en MBT en trifenyyltin (TPT) in driehoeks-mosselen afkomstig van diverse zoetwater-lokaties in 1992 (voor nadere details zie Ståb *et al.*, 1993). Concentraties uitgedrukt in $\mu\text{g Sn/kg}$ drooggewicht.

Lokatie	TBT	DBT	MBT	TPT
Brielse Meer	11500	1740	860	1200
Haringvliet	110	17	20	150
Nieuwe Meer	2700	200	170	1170
Vinkeveen	6200	790	480	3200
Bergsche Maas	150	18	16	340
Lek	63	28	46	100
Waal	32	26	25	42
Maas (2 lokaties)	100-290	43-61	32-67	690-760
IJssel (2 lokaties)	27-78	22-31	24-47	40-130
IJsselmeer	19	31	28	63
Noord-Hollands kanaal	300	30	19	170
Zwartewater (2 lokaties)	530-3800	45-134	27-99	210-490
De Vliet (2 lokaties)	11-15	12-14	15-17	670-1700
Westerwoldsche Aa	13	20	20	230

5.4 Metingen in zoute watersystemen

5.4.1 Metingen in de waterfase

In juni 1986 is er een onderzoek verricht naar het voorkomen van butyltinverbindingen in de Westerschelde (Ham *et al.*, 1987). TBT concentraties in het totale watermonster zijn 110 ng/l ter hoogte van Hansweert en 310 ng/l nabij een organotin-producent te Vlissingen op basis van het TBT-fragment. In deze studie is ook gekeken naar MBT. De gerapporteerde concentraties zijn 200 ng/l en 400 ng/l voor respectievelijk Hansweert en ter hoogte van de organotin-producent te Vlissingen. In de monding van de Westerschelde zijn concentraties van 60 en 220 ng/l voor respectievelijk TBT en MBT aangetoond.

In juli 1987 zijn op een zestal lokaties watermonsters uit het Grevelingenmeer geanalyseerd. Er werden ietwat vreemde resultaten gerapporteerd; concentraties > 4000 en > 10000 ng/l voor DBT respectievelijk TBT op een locatie midden in de Grevelingen (Brand, 1988). In de herfst van 1987 zijn van dezelfde lokaties nogmaals watermonsters geanalyseerd. De resultaten uit deze serie gaven te zien dat

alleen in de haven van Scharendijke redelijke hoeveelheden TBT en DBT konden worden aangetoond (respectievelijk 204 en 50 ng/l). Op de andere lokaties waren de gehalten < 10 ng/l. Uit ringonderzoeken en de geschetste bovenstaande problemen wordt duidelijk dat bepalingen van TBT-verbindingen in water pas sinds 1988 en in sediment pas sinds 1991 betrouwbaar kunnen worden uitgevoerd (Readman en Mee, 1991).

In 1988 is een studie uitgevoerd naar het voorkomen van butyltinverbindingen in water, sediment en biota (Quevauviller, 1989). Verder is in 1989 een uitgebreide studie uitgevoerd naar butyltinconcentraties in de waterfase in een dertigtal jachthavens (Ritsema, 1991) en zijn in kader van het I-lijst onderzoek "Speuren naar Sporen" in de perioden van 1990 tot 1993 eveneens enkele zoutwater-lokaties onderzocht (Meerendonk *et al.*, 1994).

De resultaten van het onderzoek uitgevoerd in 1988 en het I-lijst onderzoek staan weergegeven in tabel 5.7. De concentraties zijn gegeven in ng/l na filtratie over een filter van $0,45 \mu\text{m}$. In open water in de Noordzee, Waddenzee, Westerschelde, Oosterschelde en het Grevelingenmeer kon in 1988 geen TBT worden aangetoond. In 1992 varieerden de gehalten in open zee van 8 tot 36 ng/l. Afbraakproducten van TBT konden vrijwel altijd worden aangetoond. DBT werd aangetoond in de Westerschelde, Oosterschelde en het Grevelingenmeer met een gemiddelde concentratie van 10 ng/l. Op de Waddenzee werden in mei en juni 1992 relatief hoge gehalten DBT aangetoond, van 106 tot 157 ng/l (zie tabel 5.7).

In de overige open wateren werd gemiddeld 15 ng/l gemeten. In jachthavens in het mariene milieu werd in nagenoeg alle gevallen TBT aangetroffen; de concentraties varieerden van 120 tot 4000 ng/l.

In 1989 is een onderzoek uitgevoerd naar het voorkomen van opgeloste ($< 0,45 \mu\text{m}$) butyltinverbindingen in de waterfase (Ritsema, 1991). De resultaten van dit onderzoek zijn in tabel 5.8 weergegeven. Tevens zijn in deze tabel de resultaten vermeld van een recent onderzoek naar het voorkomen van imposex bij de puperslak (*Nucella lapillus*) langs de gehele Noordzee. Op plaatsen waar volwassen purperslakken werden uitgezet, zijn watermonsters genomen en geanalyseerd op butyltinverbindingen (Harding *et al.*, 1992a; zie verder § 6.4.7).

De hoogste concentraties TBT (> 1000 ng/l) worden aangetroffen in **stagnante zoute wateren** zoals die voorkomen in de Grevelingen. Dan volgen de jachthavens die onder invloed staan van het getij. Hier liggen de concentraties TBT rond de 140 ng/l. Havens die nagenoeg uitsluitend door de beroepsvaart worden gebruikt hebben lagere TBT concentraties in de waterfase, 30 - 70 ng/l. In de haven van Delfzijl en bij de aanlegsteiger bij Neeltje Jans konden in 1989 geen butyltinverbindingen worden aangetoond. In 1992 werd in Delfzijl ± 33 ng/l TBT in de waterfase aangetroffen.

Tabel 5.7: Concentraties TBT, DBT en MBT in diverse zoute wateren (ng butyltinkation/l) in 1988 (Ritsema, 1991) en 1992 (Meerendonk *et al.*, 1994).

Lokatie	TBT	DBT	MBT
1988			
Waddenzee, Den Oever	n.d.	n.d.	n.d.
Waddenzee, Den Oever (haven)	4000	48	3
IJmuiden (haven)	120	50	3
Noordzee (3 lokaties)	n.d.	n.d.	8-70
Grevelingen, Scharendijke (haven)	870	311	20
Grevelingen, Bruinisse (haven)	n.d.	18	5
Grevelingen, referentie	n.d.	18	4
Oosterschelde, Colijnsplaat	130	37	14
Oosterschelde, referentie	n.d.	5	9
Westerschelde (18 lokaties)	n.d.- 22	8-33	n.d.- 14
Westerschelde (3 lokaties)*	60-310	n.d.	200-400
1992			
Hoek van Holland (april)	19	9	8
Hoek van Holland (juni)	17	6	2
Westerschelde (Schaar v. O. Doel)	10	n.a.	n.a.
Westerschelde (Vlissingen)	11	n.a.	n.a.
Waddenzee buiten Harlingen (april)	< 2	n.a.	n.a.
Waddenzee buiten Harlingen (juni)	30	106	13
Waddenzee Zoutkamperlaag (april)	8	n.a.	n.a.
Waddenzee Zoutkamperlaag (mei)	36	157	20
Eems-Dollard O.Friese Gaatje (april)	8	n.a.	n.a.
Eems-Dollard O.Friese Gaatje (juni)	9	60	3

* resultaten uit 1986 (Ham, 1987)

- Opm. 1) n.d. = niet detecteerbaar: conc. TBT < 4; DBT < 1 en MBT < 1 ng/l. n.a. = niet geanalyseerd.
- Opm. 2) In de Westerschelde kon in 1988 alleen ter hoogte van de organotin-producent een TBT gehalte groter dan de detectielimiet worden aangetoond.
- Opm. 3) De gehalten zijn met een faktor 2,44 omgerekend van gehalten uitgedrukt als tin naar gehalten uitgedrukt als TBT-fragment, met een faktor 1,96 voor omrekening naar het dibutyltin-fragment en met 1,48 voor het monobutyltin-fragment.

Monitoring

In 1990 is RIKZ een monitoringsprogramma gestart voor de bepaling van opgeloste butyltinverbindingen in het water van een zestal (jacht)-havens. Vijfmaal per jaar worden de opgeloste (<0,45 µm) butyltin-concentraties bepaald. In elke jachthaven worden drie monsters genomen, één in de havenmond, één in het midden en één aan de landzijde van de haven. De resultaten tot en met 1992 zijn in figuur 5.1 als gemiddelde concentraties (ng butyltinkation per liter) in de haven, weergegeven. Afgezien van de jachthaven in Breskens begint het verbod op het gebruik van tinhoudende antifouling voor recreatievaartuigen kleiner dan 25 m, enigszins effect te sorteren.

Tabel 5.8: Concentraties TBT, DBT en MBT (ng butyltinkation/l) in havens in het mariene milieu in 1989 (Ritsema, 1991) en 1992 (Harding *et al.*, 1992a).

Lokatie		TBT (range)	DBT (range)	MBT (range)
Delfzijl	1989	nd	nd	nd
	1992	33	12	4
Lauwersoog	1989	7 (0,1-22)	6 (0,1 - 16)	99 (0,1-24)
Kornwerderzand	1989	17 (10-27)	4 (2 - 6)	3 (0,1-9)
Harlingen	1989	32 (0,1-160)	22 (0,1-73)	10 (0,1-31)
Oude Schild	1989	66 (59-81)	59 (49 - 67)	19 (16- 22)
Den Oever	1989	76 (49-120)	26 (26 - 26)	6 (3 - 7)
IJmuiden	1989	32 (10-71)	18 (14 - 22)	6 (3 - 10)
	1992	10	11	6,5
Scheveningen	1989	160 (61-270)	53 (27 - 71)	9 (6 - 12)
	1992	28 (20-35)	20 (15 - 26)	21 (9-34)
Breskens	1989	110 (17-270)	41 (22 - 55)	9 (6 - 10)
Scharendijke	1989	2930 (1830-3440)	470 (310-670)	89 (52-130)
	1992	35 (20-35)	132 (131-133)	70 (49-91)
Brouwershaven	1989	3620 (1390-7210)	810 (550-1340)	160 (76-330)
Bruinisse	1989	2400 (2080-2670)	410 (240-570)	58 (44- 68)
Bommenede	1989	15	6	3
Neeltje Jans	1989	nd	nd	nd
Holwerd	1992	2	2	1
den Helder	1992	47	23	16
Hoek v Holland	1992	< 1	< 1	6
Colijnsplaat	1992	70 (64-75)	37 (30-45)	16
Vlissingen	1992	64	118	73

Opm. 1) nd = niet detecteerbaar. Detectiegrens voor alle butyltinverbindingen = 0,2 1 ng/l.

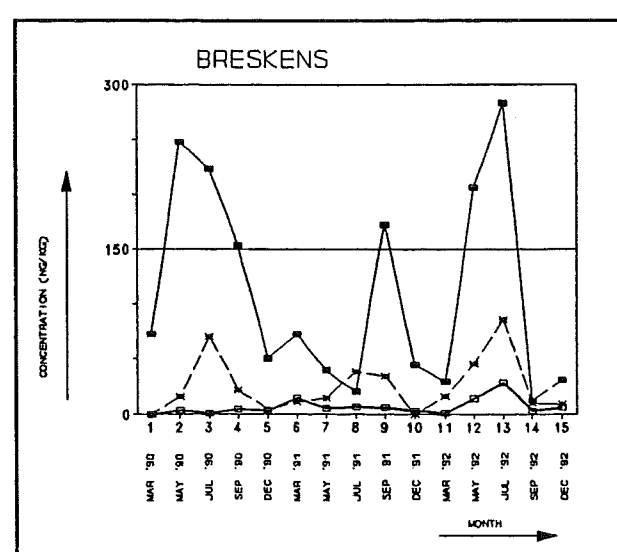
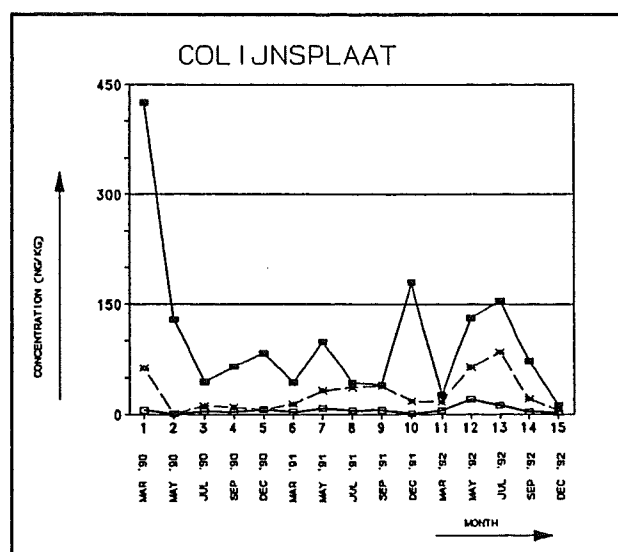
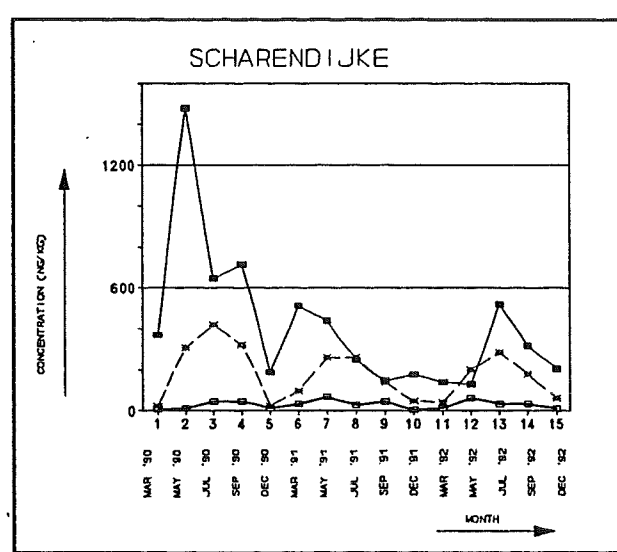
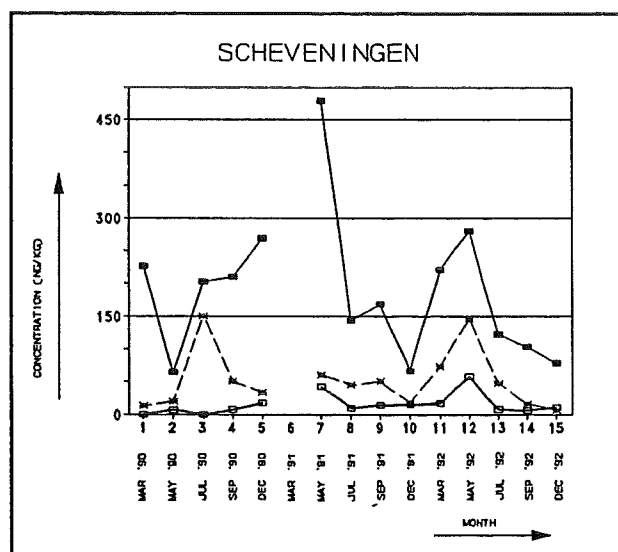
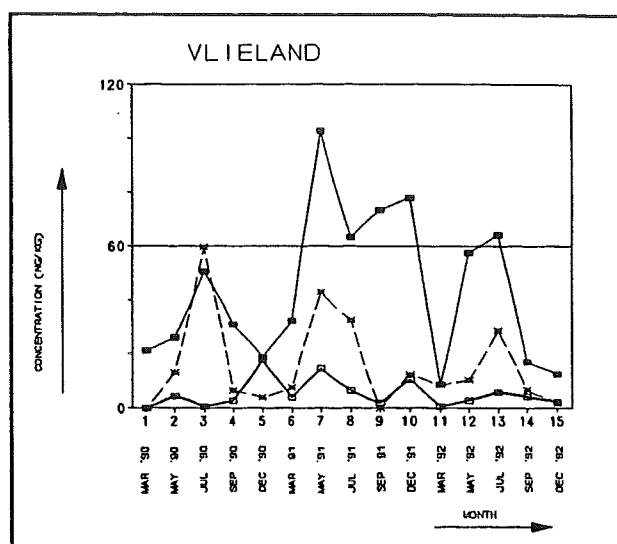
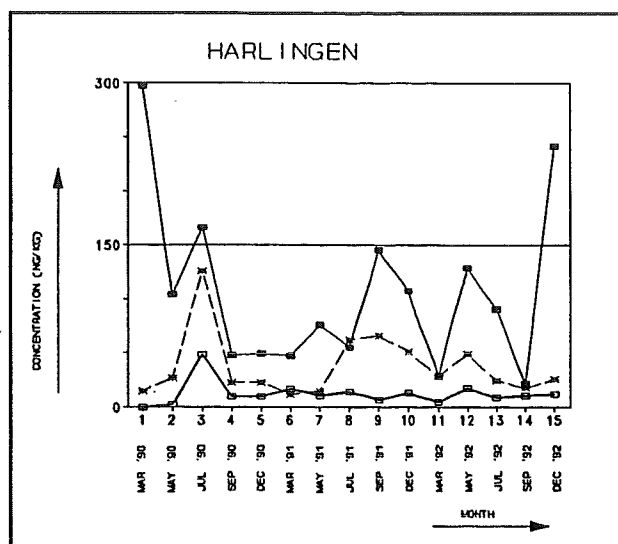
Voor een overzicht van de jaargemiddelde concentraties tot en met 1993 wordt verwezen naar tabel 5.9 en figuur 5.2. Uit de metingen blijkt dat het verbod nog niet volledig wordt nageleefd. Een plausibele verklaring, voor het feit dat de concentraties in 4 opeenvolgende jaren niet sterk afnemen, kan zijn dat de concentraties in het sediment dusdanig hoog zijn dat nog steeds nalevering vanuit het sediment plaatsvindt. Ook kan onderhoud van de scheepshuid oude verfstoffen geven die in het havensediment terecht komen. TBT concentraties in water zullen pas significant afnemen nadat het sediment het grootste deel van het TBT heeft afgestaan aan de waterfase of nadat de jachthavens zijn uitgebaggerd. In sommige jachthavens, bijvoorbeeld in Scharendijke en Colijnsplaat, nemen de gehalten DBT en MBT toe in de onderzochte periode. Dit wijst erop dat de TBT omgezet wordt in gedebutyleerde omzettingsproducten. Uit figuur 5.1 is voor Breskens en in mindere mate voor Scharendijke een duidelijke toename van de TBT-concentratie gedurende de zomer-

maanden waarneembaar. Dit soort seizoensvariaties, die ook in Engeland zijn waargenomen (Langston *et al.*, 1987), kan alleen verklaard worden met het gebruik van TBT-bevattende antifouling. Indien een fysisch proces, zoals stijging van de watertemperatuur, of nalevering of opwerveling van sediment, aan deze verhoging ten grondslag zou liggen dan moeten de hogere TBT-concentraties ook aantoonbaar zijn in de andere jachthavens. Daar dit niet het geval is moet naar een andere verklaring gezocht worden.

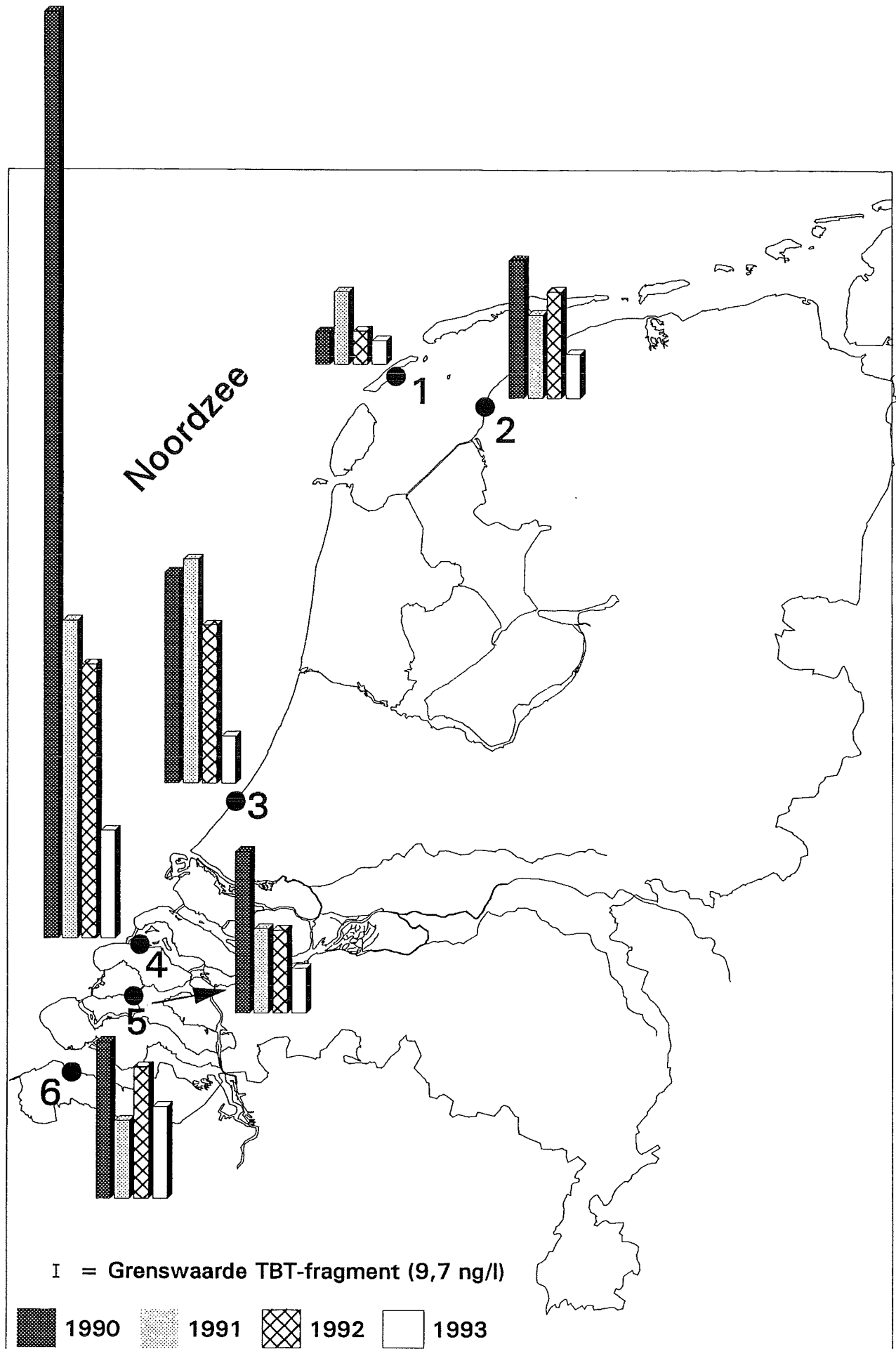
In de jachthaven van Breskens liggen voornamelijk jachten van Belgische eigenaars. In België is het gebruik van TBT bevattende antifouling voor de kleine pleziervaart pas sinds november 1991 verboden (Harding *et al.*, 1992b). Daarbij komt dat TBT bevattende antifouling nog steeds in verpakkingen van 20 l kan worden aangeschaft (zie § 3.3.2). Ook het gebruiken van oude voorraden, wat in andere nederlandse watersportgebieden mogelijk ook van belang is (zie § 5.3.4) kan hier aan de orde zijn geweest. Hoewel er geen direkt bewijs is dat TBT coatings ondanks het verbod nog worden aangebracht, wijst de sterke seizoensvariatie erop dat jachten in Breskens nog steeds worden beschermend met TBT bevattende antifouling.

Tabel 5.9: Jaargemiddelde concentraties TBT, DBT en MBT (ng/l gefiltreerd water $\pm$ standaarddeviatie) in de waterfase van diverse jachthavens (WOSRO, 1994).

Jachthaven	Jaar	TBT	DBT	MBT
Vlieland (Waddenzee)	1990	31 $\pm$ 20	17 $\pm$ 26	7 $\pm$ 8
	1991	70 $\pm$ 46	18 $\pm$ 19	7 $\pm$ 5
	1992	32 $\pm$ 42	10 $\pm$ 11	4 $\pm$ 2
	1993	23 $\pm$ 20	13 $\pm$ 13	6 $\pm$ 4
Harlingen (Waddenzee)	1990	133 $\pm$ 107	43 $\pm$ 47	14 $\pm$ 20
	1991	80 $\pm$ 39	41 $\pm$ 22	13 $\pm$ 6
	1992	102 $\pm$ 96	29 $\pm$ 15	11 $\pm$ 6
	1993	42 $\pm$ 30	19 $\pm$ 10	9 $\pm$ 8
Scheveningen (NZ-kust)	1990	202 $\pm$ 87	60 $\pm$ 61	8 $\pm$ 8
	1991	214 $\pm$ 196	44 $\pm$ 24	20 $\pm$ 19
	1992	151 $\pm$ 83	48 $\pm$ 46	16 $\pm$ 15
	1993	45 $\pm$ 39	20 $\pm$ 19	10 $\pm$ 10
Scharendijke (Grevelingen)	1990	890 $\pm$ 978	235 $\pm$ 211	25 $\pm$ 19
	1991	304 $\pm$ 184	160 $\pm$ 103	34 $\pm$ 25
	1992	262 $\pm$ 189	153 $\pm$ 104	30 $\pm$ 22
	1993	103 $\pm$ 60	106 $\pm$ 125	47 $\pm$ 72
Colijnsplaat (O.-Schelde)	1990	155 $\pm$ 163	19 $\pm$ 27	5 $\pm$ 3
	1991	81 $\pm$ 62	28 $\pm$ 13	4 $\pm$ 3
	1992	79 $\pm$ 67	38 $\pm$ 36	9 $\pm$ 8
	1993	43 $\pm$ 38	19 $\pm$ 16	14 $\pm$ 13
Breskens (W.-Schelde)	1990	149 $\pm$ 97	23 $\pm$ 28	3 $\pm$ 2
	1991	74 $\pm$ 67	21 $\pm$ 18	7 $\pm$ 5
	1992	124 $\pm$ 126	39 $\pm$ 34	13 $\pm$ 11
	1993	87 $\pm$ 71	22 $\pm$ 22	11 $\pm$ 10



Figuur 5.1: Weergave van butyltinconcentraties op verschillende data in water van zes jachthavens. De concentraties in *ng TBT-fragment/l* zijn gemiddelden van drie monsternamepunten in de havens (Ritsema, 1994). ■ = TBT; * = DBT; □ = MBT.



Figuur 5.2: Butyltinconcentraties TBT in water van jachthavens gedurende 4 opeenvolgende jaren (ng TBT-fragment/l).

5.4.2 Metingen in sediment en gesuspendeerd materiaal

In de periode tussen 1988 en 1993 zijn verschillende onderzoeken uitgevoerd naar het voorkomen van butyltinverbindingen in sediment en gesuspendeerd materiaal in het mariene en estuariene milieu (Laane *et al.*, 1989; Stäb *et al.*, 1992; Freriks, 1993; Meerendonk *et al.*, 1994). De resultaten zijn in tabel 5.10 samengevat. Op slechts weinig lokaties zijn butyltin gehalten in sedimenten of gesuspendeerd materiaal van zoute wateren bepaald. In de Westerschelde (8 lokaties) zijn de gemiddelde gehalten voor gesuspendeerd materiaal 290, 90 en 100 µg/kg voor respectievelijk TBT, DBT en MBT. Voor sedimenten in de Westerschelde bedragen de gemiddelde gehalten voor TBT, DBT en MBT achtereenvolgens 290, 60 en 100 µg/kg.

In het Harinxma kanaal te Harlingen werden zeer recent verhoogde TBT gehalten aangetroffen (zie tabel 5.10). Ook hier lijkt antifouling, dat nog in gebruik is, de oorzaak.

In de Nieuwe Waterweg en het Calandkanaal in het westelijk havengebied van Rotterdam, worden verhoogde TBT gehalten aangetroffen, in een afnemende gradiënt richting zee (zie tabel 5.10). Gezien de intensieve baggerwerkzaamheden in dit gebied gaat het hier om recent afgezet sediment. De butyltinverbindingen in dit slib, dat geklassificeerd wordt als licht verontreinigd (klasse 1, voornamelijk zeeslib), zijn met grote waarschijnlijkheid afkomstig van zeeschepen (schepen groter dan 25 meter). Voor deze schepen geldt geen verbod op het gebruik van organotinhoudende verf.

Tabel 5.10: Gehalten TBT, DBT en MBT (µg Sn/kg droge stof) in sediment en gesuspendeerd materiaal in 1988 en in 1991-1993 (gecorrigeerd voor recovery).

Lokatie	Jaar	TBT	DBT	MBT
Sediment (fractie <60µm)				
Waddenzee, Den Oever	1988	160	31	53
Oosterschelde, Colijnsplaat	1988	250	180	130
Westerschelde (open)	1988	<7-1200	<2 - 150	8 - 150
Harlingen, Van Harinxma kanaal ¹	1992	38-130 ²	40	11
Lauwersoog ¹	1992	8	9	5
Hoek van Holland (Nwe. Waterweg) ¹	1992	4-202 ²	1	3
Rijnmond, Calandkanaal-Rotterdam	1993	4-94 ³	n.a.	n.a.
Gesuspendeerd materiaal				
Westerschelde	1988	<7 - 850	2 - 360	31 - 270
Noordzee (open)	1988	< 7	< 2	< 2- 15
Westerschelde (Schaar v. O. Doel) ¹	1992	95	n.a.	n.a.
Nwe. Waterweg (Maassluis) ¹	1992	250	n.a.	n.a.

¹ uit "Speuren naar Sporen II" (Meerendonk *et al.*, 1994).

² Recovery van TBT = 44 ± 20 % bepaald in vijfvoud (Stäb en Cofino, 1992)

³ 6 lokaties; Recovery van TBT = 60 % (Freriks, 1993).

n.a. = niet bepaald

5.4.3 Metingen in organismen

In 1988 is onderzoek gedaan naar het voorkomen van tributyltin in mosselen en de platte oester uit de open wateren in het Grevelingenmeer, de Ooster- en Westerschelde (Luten, 1986; Luten, 1988), zie tabel 5.11. Gehalten zijn gegeven in TBT als tin ($\mu\text{g Sn/kg}$ nat gewicht).

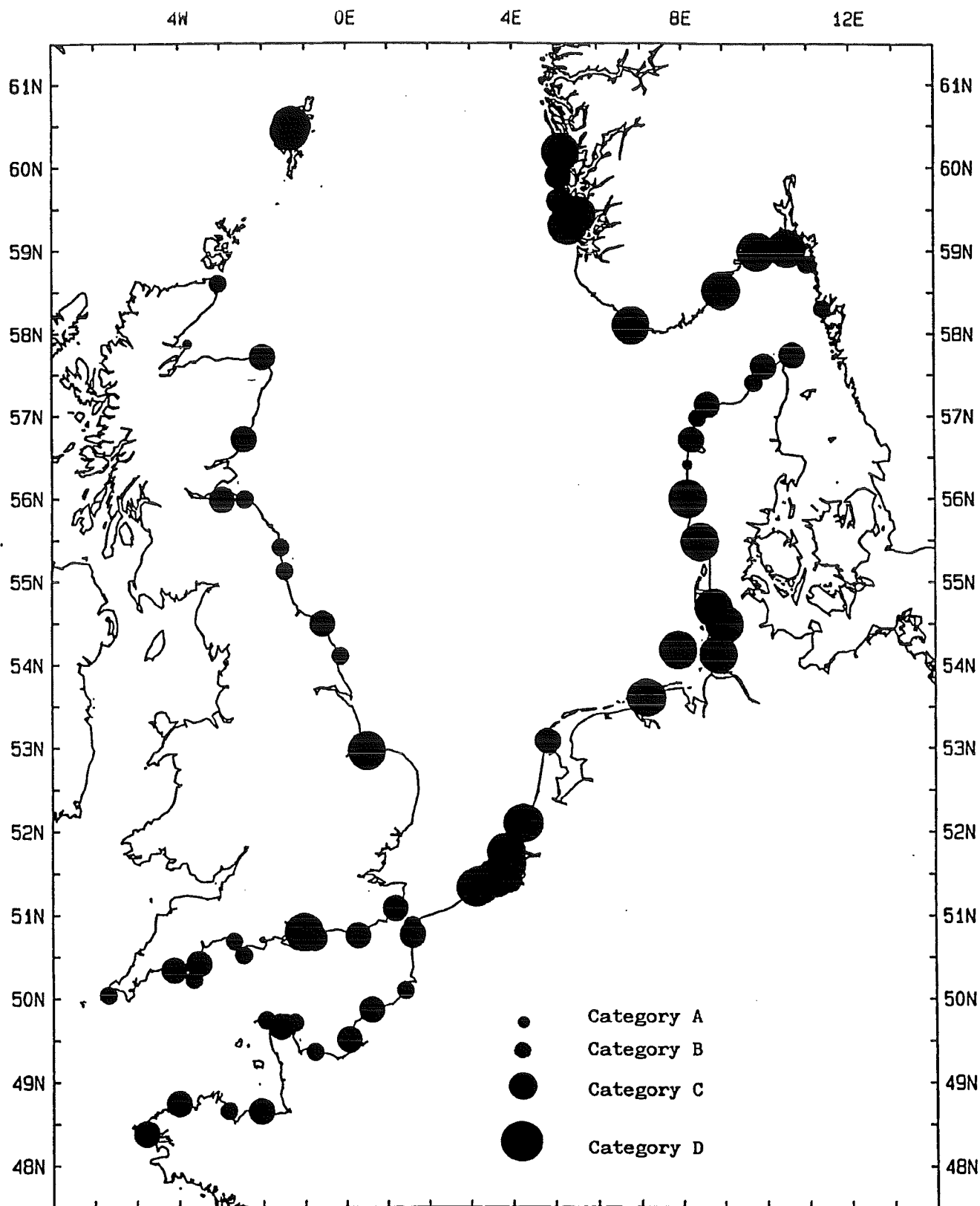
Verder zijn in 1988 een aantal open wateren en éénmaal in een haven mosselen en oesters geanalyseerd op de aanwezigheid van TBT (Quevauviller, 1989). Harding *et al.* (1992a) rapporteerden onlangs concentraties butyltin in volwassen purperslakken (*Nucella lapillus*), die uitgezet zijn langs in havens langs de gehele Noordzee. In tabel 5.12 staan de resultaten (gehalten in $\mu\text{g TBT-Sn/kg}$ drooggewicht).

Tabel 5.11: Concentraties TBT-Sn ($\mu\text{g Sn/kg}$ nat gewicht) in mosselen en platte oesters.

Lokatie/soort	TBT ($\mu\text{g/kg}$)
Oosterschelde, oester (1985)	nd*
Grevelingen, oester (1985)	nd*
Westerschelde, mossel (1985)	220
Westerschelde (Vlissingen), mossel (1988)	53
Westerschelde, Terneuzen), mossel (1988)	49

* nd=niet detecteerbaar, concentratie TBT < 25 $\mu\text{g Sn/kg}$ nat gewicht.

Harding *et al.* (1992a) hebben in 1992 een uitgebreide survey uitgevoerd naar het voorkomen van imposex in wilde populaties purperslakken en in 'schone' purperslakken die drie maanden zijn uitgehangen in jachthavens langs de gehele Noordzeekust. Tevens werd een aantal chemische analyses in water en organismen uitgevoerd (zie tabel 5.12). Alle wilde populaties purperslakken vertoonden imposex-achtige effecten. In de nabijheid van intensief pleziervaartverkeer bleken de vrouwelijke purperslakken merendeels steriel. In de zuidelijke Noordzee vielen alle wilde populaties purperslakken in de sterk tot zwaar door TBT beïnvloede categorieën C of D (indeling gebaseerd op de RPS-index - 'relative penis size' - en VDS-index - 'vas deference sequence' -; zie § 6.4 voor verklaring). Op alle lokaties in Nederland, Duitsland en België waar purperslakken waren uitgehangen in kunststof zakken, zouden gezien het stadium van de waargenomen afwijkingen, slechts steriele vrouwtjes kunnen voorkomen. Het onderzoek bevestigt hiermee reeds eerder gevonden problemen met de purperslak (Mertens en van Zwol, 1988). Het belang van het onderzoek is beperkt, omdat geen open-zee en kustlokaties buiten havens onderzocht werden. Hierdoor kan de werkelijke omvang van het probleem niet worden ingeschat. In figuur 5.3 zijn de resultaten van het onderzoek samengevat.



Figuur 5.3: Overzicht van de mate van beïnvloeding van purperslakken (*Nucella lapillus*) in havens langs de Noordzee (Harding *et al.*, 1992a) *.

* Categorie-indeling op basis van de mate waarin ei-capsules de capsule-klier van vrouwelijke purperslakken kunnen verlaten en de Vas Deference Sequence Index. A = weinig of geen effect, $VDSI < 2$; B = enig effect doch geen significante invloed op produktie van ei-capsules, $2 < VDSI < 4$; C = duidelijk effect en afname van de produktie van eicapsules, $4 < VDSI < 5$; D = ernstig effect en geen produktie van ei-capsules, $VDSI$ (zie Harding *et al.*, 1992a).

Tabel 5.12: Gehalten TBT, DBT en MBT als tin ($\mu\text{g Sn/kg}$ drooggewicht) in mosselen, oesters in 1988 (Quevauviller, 1989) en purperslakkken in 1992 (Harding *et al.*, 1992a).

Lokatie/soort	TBT	DBT	MBT
<u>MOSSEL</u>			
OOSTERSCHELDE 1988			
Colijnsplaat (in haven)	945	171	276
Colijnsplaat (buiten haven)	97-147	21-50	29-48
Open water (De Val)	53	3	7
GREVELINGEN 1988			
Scharendijke (buiten haven)	59-559	28-56	19-44
Open water (Bommenede)	59-218	38-67	68-77
WADDENZEE 1988			
Vlieland (in haven)	46	5	5
Open water	< 7	< 2	< 2
<u>OESTER</u>			
OOSTERSCHELDE 1988			
Colijnsplaat (buiten haven)	109-126	18-85	15-122
<u>PURPERSLAK*</u>			
JACHTHAVENS 1992			
Scheveningen	300	-	-
Scharendijke	510	-	-
Colijnsplaat	240	-	-

* Gehalten in $\mu\text{g/kg}$ nat gewicht.

Voor het eerst werden ook bij de wulk in de open Noordzee imposex-achtige verschijnselen waargenomen, die 20 jaar geleden nog niet gesignaleerd werden (Hallers-Tjabbes *et al.*, 1994). Deze effecten lijken te correleren met de intensiteit van het scheepvaart-verkeer op zee en daarmee wellicht met de emissie van TBT-verbindingen uit de verschillende antifoulingverven. Nader onderzoek moet deze bevindingen onderbouwen.

5.4.4 Metingen in de surface microlayer

Tributyltin wordt in verhoogde gehalten t.o.v. de waterkolom aangetroffen in de oppervlaktelaag ('surface microlayer'; SML) van de Noordzee (Cleary en Stebbing, 1987; Hardy en Cleary, 1992) en andere zeeën, estuaria en meren (Maguire en Tkacz, 1987; zie § 4.3). De gehalten variëren sterk per gebied en met de monsternamperiode, in verband met de pleziervaart:

- Engelse kustwateren: van niet detekteerbaar tot $1 \mu\text{g Sn}$ per liter SML (Cleary en Stebbing, 1987);
- Open Noordzee (Duitse Bocht): van niet detekteerbaar tot $51 \mu\text{g Sn/l SML}$ (Hardy en Cleary, 1992);
- Grote Meren Canada: van niet detekteerbaar tot $473 \mu\text{g Sn/l SML}$ (Maguire en Tkacz, 1987).

De gehalten zijn altijd vele malen hoger dan de gehalten in de waterkolom. Een deel van het TBT zal geassocieerd zijn met opgelost en particulier organisch materiaal dat in deze oppervlaktelaag eveneens in verhoogde gehalten voorkomt.

Momenteel zijn geen data beschikbaar over het voorkomen van TBT in de SML van Nederlandse watersystemen. Voor de 'surface micro-layer' zijn geen grens- en streefwaarden vastgesteld. Als de grenswaarde van 10 ng TBTO/l (zie § 5.5) wordt aangehouden (dit komt overeen met 4 ng Sn/l), vindt in de Duitse Bocht op de Noordzee een aanzienlijke overschrijding plaats. In de SML van jachthavens kan de overschrijdingsfactor oplopen tot meer dan 100.

5.5 Waargenomen overschrijdingen van kwaliteitsdoelstellingen

Voor TBTO zijn grens- en streefwaarden vastgesteld voor zoet oppervlaktewater en sediment (MILBOWA, 1991). De grenswaarde en streefwaarde zijn respectievelijk 10 ng TBTO/l en 0,1 ng TBTO/l (zie tabel 5.13). De grens- en streefwaarden voor nieuw gevormd sediment zijn respectievelijk 1,5 µg TBTO/kg en 0,1 µg TBTO/kg (standaardbodem met 10% organisch stof en 25% lutum).

Voor zwevende stof (20% organische stof en 40% lutum) liggen deze waarden een factor 2 hoger.

Hoewel de grens- en streefwaarden in MILBOWA voor het zoete water zijn vastgesteld, zijn in de ENW deze waarden overgenomen voor zowel zoet- als zoutwater.

In hoofdstuk 6 zullen verschillen in de toxiciteit van TBT in het zoet- en zoutwater aan de hand van indicatieve MTRs worden besproken. De overschrijdingen van de kwaliteitsdoelstellingen in dit hoofdstuk zijn berekend met de bovengenoemde grens- en streefwaarden.

Tabel 5.13: Grenswaarden (Milbowa) voor water en sediment, uitgedrukt als TBTO-molekuul, TBT-kation en als tin.

parameter	MILBOWA		
	water (ng/l)	nieuw gevormd sediment ¹ µg/kg d.s.	zwevend stof ¹ µg/kg d.s.
TBTO-molekuul	10	1,5	3
TBT-kation	9,7	1,45	2,9
TBTO-Sn	4,0	0,6	1,2

¹ MILBOWA (1991), standaardbodem met 10% organisch stof. Dit komt overeen met 5,8% organisch koolstof (%organisch stof = 1,724 * %organisch koolstof; zie van der Kooij, 1990). Voor zwevende stof (10% O.C.) ligt de grenswaarde, conform de Derde Nota Waterhuishouding, een factor 2 hoger.

In tabel 5.14 zijn voor de meest recente gegevens het aantal metingen, het percentage overschrijdingen van de grenswaarde en de hierbij behorende gemiddelde overschrijdingsfactor gegeven.

Voor zoetwater wordt de grenswaarde in nagenoeg alle gevallen overschreden. Metingen in jachthavens resulteren in een gemiddelde overschrijdingsfactor van circa 37. Het water in de Nieuwe Waterweg voldoet aan de gestelde grenswaarde voor zoetwater behalve in de nabijheid van de scheepswerf Wilton-Feyenoord. Hier wordt de grenswaarde met een factor 36 overschreden.

Voor zoetwatersediment vindt in minimaal 25 % van de gevallen een overschrijding van de grenswaarde plaats. De overschrijdingsfactor is gemiddeld circa 400.

Tabel 5.14: Meest recente gegevens betreffende het aantal overschrijdingen van de grenswaarde (10 ng/l) en de overschrijdingsfactor.

Watersysteem	Aantal metingen	Percentage overschrijdingen (%)	Gemiddelde overschrijdingsfactor
ZOET WATER			
Jachthavens	12	100	37
Nieuwe Waterweg	20	5	36
ZOUT WATER			
Westerschelde, open water	20	5	3
Oosterschelde, open water	3	0	-
Noordzee	5	0	-
Waddenzee, open water	1	0	-
Jachthavens	100	95	55
SEDIMENT (zoet)			
Algemeen	20	> 25*	> 400*
Flevoland	10	90	10-100
SEDIMENT (zout)			
Noordzee	2	?	< 6*
Westerschelde	18	> 67*	42*
Europoort-west	6	67	> 100
Jachthavens	3	100*	150*

* Exacte overschrijdingsfactor en aantal malen overschrijding van de grenswaarde is onbekend omdat de gehanteerde detectielimiet hoger was dan de grenswaarde.

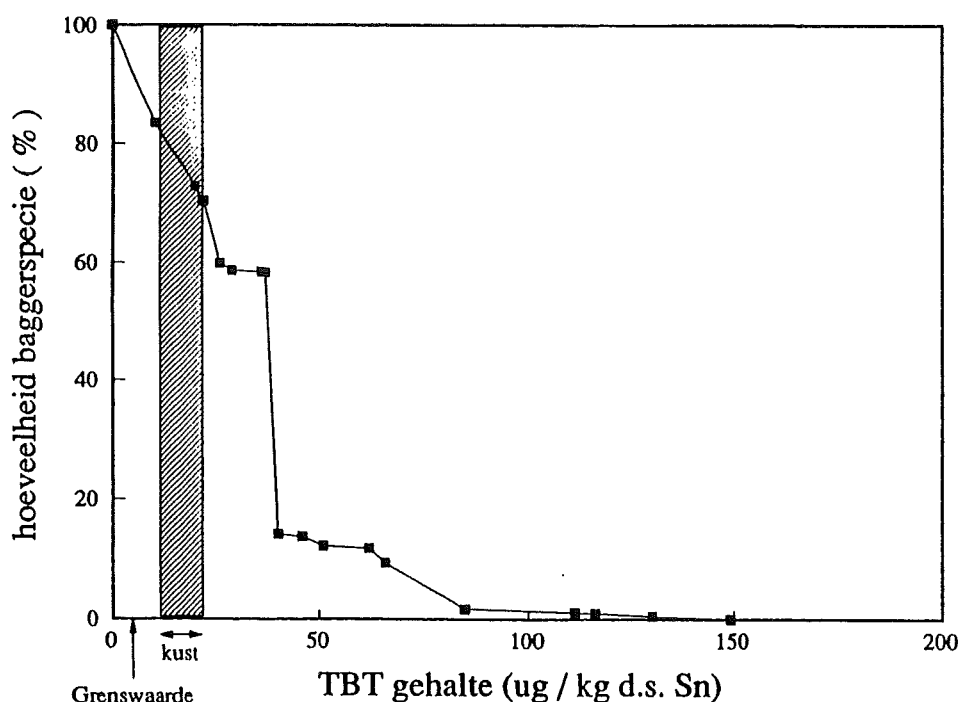
Gebaseerd op de meetgegevens uit 1988 blijkt dat de open zoute wateren in de Noordzee, Waddenzee en Oosterschelde aan de gestelde grenswaarde voldoen. Dit geldt ook voor de Westerschelde met uitzondering van één locatie ter hoogte van de organotin-producent.

Voor het water in jachthavens in het mariene gebied voldoen alleen Delfzijl en Lauwersoog aan de gestelde grenswaarde. De grenswaarde voor TBT wordt in alle andere genoemde havens overschreden, de gemiddelde overschrijdingsfactor bedraagt circa 55.

Voor zoutwatersedimenten valt moeilijk te zeggen of aan de gestelde grenswaarde wordt voldaan. Vaak zijn de monsters geanalyseerd met

verouderde technieken waarbij de detectielimieten hoger lagen dan de grenswaarde. Noordzee sedimenten en gesuspendeerd materiaal kunnen de grenswaarde overschrijden met maximaal een factor 6. In de Westerschelde wordt voor 67% van de gerapporteerde gehalten de grenswaarde overschreden, de gemiddelde factor is circa 42. TBT gehalten in sediment uit jachthavens voldoen nimmer aan de grenswaarde, deze wordt gemiddeld met een factor 150 overschreden.

De TBT-gehalten in slibrijke baggerspecie uit 9 verschillende havens langs de Nederlandse kust overschrijdt bijna altijd de grenswaarde van $0,6 \mu\text{g/kg d.s.}$ op basis van tin (zie figuur 5.4.), terwijl de stoffen, aan de hand waarvan het slib geklassificeerd wordt (de uniforme gehaltetoets), allen onder het grenswaarde niveau liggen. Aangezien TBT op de meeste lokaties waar onderhoudsbaggerwerkzaamheden worden uitgevoerd een probleem vormt, verdient het aanbeveling TBT op te nemen in de uniforme gehaltetoets. Bij het afleiden van een werkbare gehaltetoetswaarde voor TBT moeten de gegevens die ten grondslag liggen aan de afleiding van de grenswaarde voor sediment, zoals de toegepaste evenwichtspartitiecoëfficiënt, herbezien worden (zie ook § 4.6) en vergeleken worden met nieuwe gegevens uit toxiciteits-toetsen van sediment met benthische organismen en met informatie over afbraaksnelheden van TBT onder veldomstandigheden.



Figuur 5.4: Schatting van de hoeveelheid baggerspecie (als percentage van de totale hoeveelheid slibrijke onderhoudsbagger; gebaggerd zand is buiten beschouwing gelaten) afkomstig van negen kusthavens (inclusief het westelijke Rotterdamse havengebied) in relatie tot de grenswaarde voor TBT. Tevens is de concentratie-range aangegeven die wordt aangetroffen in zwevende stof langs de Nederlandse kust (Stronkhorst en Lourens, 1995).

5.6 Conclusies en aanbevelingen

5.6.1 Conclusies

Alle meetgegevens voor sedimenten en organismen zijn afkomstig uit inventarisatie-onderzoek. Voor zoutwater zijn de meetgegevens afkomstig uit zowel inventarisatie-onderzoek als ook uit het monitoringsprogramma van RIKZ en RIZA. Een oorzaak van het beperkte aantal gegevens voor sedimenten is het ontbreken van betrouwbare, gevoelige en selectieve analysetechnieken. Daar het monitoringsprogramma nog geen significante afname van butyltin-concentraties in jachthavens laat zien zal ook sediment in het monitoringsprogramma opgenomen moeten worden. De laboratorium-afdeling van RIKZ heeft recent een betrouwbare analysemethode voor butyl- en fenyl-tinverbindingen in sedimenten en organismen ontwikkeld.

Uit zowel de incidentele bepalingen als ook uit het meetnetgegevens blijkt dat de gestelde grenswaarde vaak wordt overschreden. De gemiddelde overschrijdingsfactor bedraagt in zoet water circa 37, in zoet sediment is deze groter dan 400. In zoutwater jachthavens is de overschrijdingsfactor circa 55, en in zoutwater sedimenten circa 150. De open zoute wateren en het gesuspendeerd materiaal uit de Noordzee overschrijden de grenswaarde met een factor < 6 . De sedimenten uit de Westerschelde geven in 67% van de gevallen een overschrijding van de grenswaarde te zien. Hierbij is de overschrijdingsfactor 42.

5.6.2 Aanbevelingen

De aangetoonde problemen concentreren zich op de eerste plaats in kleinere watersystemen als (jacht)havens en watersportgebieden. Er zal beter moeten worden gecontroleerd of het verbod op het gebruik van organotin bevattende antifouling voor recreatie-vaartuigen tot 25 m, wordt nageleefd. Uitsluitend monitoring door middel van TBT bepalingen in de waterfase lijkt minder zinvol daar belangrijke nalevering vanuit het sediment kan optreden. Hierdoor zal de TBT concentratie in de waterfase bij een goede naleving van het verbod nagenoeg constant blijven. Gezien het geringe aantal TBT metingen in sediment is het zinvol om een uitgebreide survey in de Nederlandse wateren uit te voeren. Hierbij moet dan wel gelet worden dat de detectiegrens van de analytische methode minimaal een factor vijf onder de grenswaarde ligt. Opname van de TBT bepaling in sediment in het monitorings programma naast de huidige TBT bepaling in water kan een beter beeld geven van de TBT belasting in jachthavens.

Bij de wulk (*Buccinum undatum*) en de purperslak (*Nucella lapillus*) op de Noordzee werden recent imposex-achtige effecten waargenomen (zie hoofdstuk 6). Als vaststaat dat TBT hiervan inderdaad de oorzaak is (laboratorium blootstellingsstudies geven hierop nog geen eenduidig antwoord) is het raadzaam naast het TBT meetnet in jachthavens eveneens een inventariserend onderzoek te starten voor de open watersystemen. Aangezien de concentraties daar meestal laag zijn, is nader onderzoek naar de mogelijkheden van biomonitoring wenselijk.

De concentratie-niveau's van TBT in onderhouds-baggerspecie moeten voor alle Nederlandse havens langs de Noordzee worden onderzocht, waarbij tevens moet worden overwogen TBT op te nemen in de gehalte-toets voor baggerspecie.

Momenteel zijn onvoldoende gegevens beschikbaar over het voorkomen en de effecten van organotinverbindingen in de microsurfacelayer van de Noordzee en Waddenzee. Het schaarse aantal metingen van gehalten in de microlayer van de Noordzee (Duitse Bocht) en de Engelse zuidkust sluiten nadelige effecten op jonge levensstadia van organismen in deze laag zeker niet uit, met name in de omgeving van drukke scheepvaartroutes en havens.

5.7 Literatuur

- Ashby, J.R. and P.J. Craig (1989). New method for the production of volatile organometallic species for analysis from the environment, some butyltin levels in UK sediments. *Sci. Total Environ.* **78**:219-232.
- Ashby, J.R. and P.J. Craig (1991). Speciation for analysis of organotin compounds by GC-AA and GC after ethylation by sodium tetraethylborate chromatography helium microwave-induced plasma emission spectrometry. *Appl. Organomet. Chem.* **5**:173-181.
- Blais, J.S. and W.D. Marshall (1989). Determination of ionic alkyllead compounds in water, soil and sediment by high-performance liquid chromatography quartz tube atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **4**:271.
- Boom, L. van (1994). Organotinbestrijdingsmiddelen in het watermilieu. Verslag van onderzoek naar het voorkomen van vier organotinbestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater, neerslag en waterbodem van Oostelijk en Zuidelijk Flevoland. *Heemraadschap Fleverwaard*, afd. Waterbeheer, Lelystad.
- Brand, C.M. (1988). Gehalten aan organotin-verbindingen in het water van het Grevelingenmeer en mogelijke effecten daarvan op de oester. *RIVO-rapport AQ 88-04*, IJmuiden.
- Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1987). Organotin in the surface microlayer and subsurface waters of southwest England. *Mar. Pollut. Bull.* **18**:238-246.
- Crijns, O.M., P.B.M. Stortelder, P.C.M. Frintrop, T.E.M. ten Hulscher, J.M. van Steenwijk en F.H. Wagemaker (1992). Trifenylninverbindingen. Watersysteemverkenningen. Een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. *RIZA-nota* nr. 92.014.
- Donard, O.F.X., S. Rapsomanikis and J.H. Weber (1986). Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrophotometry using an electrothermal quartz furnace after hydride generation. *Anal. Chem.* **58**:772-777.
- Donard, O.F.X. and F.M. Martin (1992). *Trends in Anal. Chem.* **11**:17.
- Donard, O.F.X. and R. Pinel (1989). Tin and Germanium. In: "Environmental Analysis using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy", R.M. Harrison and S. Rapsominikis (Eds), Ellis Horwood, Chichester.
- Donard, O.F.X. and R. Ritsema (1993). Hyphenated Techniques Applied to the Speciation of Organometallic Compounds in the Environment. In: "Techniques for Environmental Analysis". D. Barceló (Ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Ebdon, L., S.J. Hill and P. Jones (1985). Speciation of tin in natural waters using coupled high-performance liquid chromatography-flame atomic-absorption spectrometry. *Analyst* **110**:515-517.
- Fent, K. and J. Hunn (1991). Phenyltins in water, sediment, and biota of freshwater marinas. *Environ. Sci. Technol.* **25**:956-963.
- Freriks, I.L. (1993). Bepaling trifenylnin en tributyltin in sediment. *IVM-rapportage B93/2974/IF/am*.

- Goewie, C.E. (1987). Analyseresultaten project 638701 "Organotin in sedimenten". *RIVM-rapport 611/87 LOC-OSC Go/sb*.
- Hallers-Tjabbes, C.C. ten, J.F. Kemp and J.P. Boon (1994). Imposex in whelks (*Buccinum undatum*) from the open North Sea: relation to shipping traffic intensities. *Mar. Pollut. Bull.* 22: 311-314.
- Ham, M., B. Hermes, E. Lammers, N. van Loon en P.E. Ywema. (1987). ORGANOTIN. De ontwikkeling en toepassing van analysemethoden voor butyl- en fenyltinverbindingen. Doctoraalverslag RU Utrecht, p 169.
- Harding, M.J.C., S.K. Bailey and I.M. Davies (1992a). UK Department of the Environment TBT imposex survey of the North Sea. Contract PECD 7/8/214. Annex 5: The Netherlands. *Scottish Fisheries Working Paper No. 14/92*, Aberdeen, UK.
- Harding, M.J.C., S.K. Bailey and I.M. Davies (1992b). UK Department of the Environment TBT imposex survey of the North Sea. Contract PECD 7/8/214. Annex 6: Belgium. *Scottish Fisheries Working Paper No. 15/92*, Aberdeen, UK.
- Hardy, J.T. and J. Cleary (1992). Surface microlayer contamination and toxicity in the German Bight. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 91:203-210.
- Jonkers, D.A. en J.W. Everts (1992). Zeewaardig. Afleiding van risiconiveaus voor microverontreinigingen in Noordzee en Waddenzee. Rapport nr. 1992/2. VROM-DGM en RWS-DGW, 94 p.
- Kooij, L.A. van der (1990). Modderen met bagger. Een reconstructie van de ontwikkeling van normstelling en analysemethoden. *RIZA Werkdocument 90.14X*, 44 p.
- Laane R.W.P.M., J. Marquenie, R. Ritsema, K.C.J. van den Ende, O.F.X. Donard and Ph. Quevauviller (1989). Impact of tributyltin in Dutch coastal waters. An environmental problem. *DGW-nota GWAO-89.024*.
- Langston, W.J., G.R. Burt and Z. Mingjiang (1987). Tin and organotin in water, sediments, and benthic organisms of Poole Harbour. *Mar. Pollut. Bull.* 18:634-639.
- Lobinski, R., W.M.R. Dirks, M. Ceulemans and F.C. Adams (1992). Optimization of comprehensive speciation of organotin compounds in environmental samples by capillary gas chromatography helium microwave-induced plasma emission spectrometry. *Anal. Chem.* 64:159-165.
- Luten, J.B. (1986). Trifenyl- en Tributyltin in Vis, Schaal- en Schelpdieren. *TNO-rapport 0-441*.
- Luten, J.B. (1986). Onderzoek naar Trifenyl- en Tributyltin in Sediment. *TNO-rapport 763/LU/TR*.
- Luten, J.B. (1988). Trifenyl- en Tributyltin in Aal, Snoekbaars en Baars. *TNO-rapport 0-478*.
- Maguire, R.J. and R.J. Tkacz (1987). Concentration of tributyltin in the surface microlayer of natural waters. *Water Poll. Res. J. Can.* 22:227-233.
- McLaren, J.W., K.W.M. Siu, J.W. Lam, S.N. Willie, P.S. Maxwell, A. Palepu, M. Koether, and S.S. Bermann (1990). Applications of ICP-MS in marine analytical chemistry. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 337:721-728.
- Meerendonk, J.H. van, J.M. van Steenwijk, A.J.W. Phernambucq en H.L. Barreveld (1994). Speuren naar Sporen II. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1992. Rijksinstituut voor Kust en Zee/RIKZ en Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling/RIZA, *Rapport RIKZ-94.007. Rapport RIZA-94.013*.
- Mertens, O. en C. van Zwol (1988). Purperslakken en organotin. Een onderzoek naar de effecten in de Oosterschelde en de Grevelingen. Rijkswaterstaat Dienst Getijdewateren *Nota GWAO-88.039*.
- MILBOWA (Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water) (1991). Beleidsstandpunt over de notitie MILBOWA - Nota van verwijzigingen derde Nota waterhuishouding- toelichting Nota.
- Müller, M.D. (1987). Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography-flame photometric detection. *Anal. Chem.* 59:617-623.

- Quevauviller, P., M. Ewald and O.F.X. Donard (1989). Organotin compounds distribution in estuarine and coastal waters of the Netherlands. *Rapport Université de Bordeaux I*, Projectnr. DGW-950.
- Readman, J.W. and L.D. Mee (1991). The reliability of analytical data for tributyltin (TBT) in seawater and its implications on water quality criteria. *Mar. Environ. Res.* **32**:19-28.
- Ritsema, R., R.W.P.M. Laane and O.F.X. Donard (1991). Butyltins in marine waters of the Netherlands in 1988 and 1989. Concentrations and effects. *Mar. Environ. Res.* **32**:243-260.
- Ritsema, R. and R.W.M.P. Laane (1991). Dissolved butyltins in fresh and marine waters of the Netherlands in 1989. *Sci. Total Environ.* **105**:149-156.
- Ritsema, R. (1992). Speciation of organotin and organoarsenic in water samples. *Mikrochim. Acta* **109**:61-65.
- Ritsema, R. (1994). Dissolved butyltins in marine waters of the Netherlands three years after the ban. *Appl. Organomet. Chem.* **8**:5-10.
- Schweinfurth, H. (1994). Results of TBT monitoring studies. CEFIC-report to the I.M.O.-Marine Environmental Protection Committee.
- Stäb, J.A. en W.P. Cofino (1992). Onderzoek naar tri-organotin verbindingen in sediment. *IVM-rapport W-92/13*, 1992.
- Stäb, J.A., I.L. Freriks en W.P. Cofino (1993). Organotinverbindingen in driehoeksmosselen (*Dreissena polymorpha*) in de nederlandse zoete wateren. *IVM-rapport W-93/08*, 1993.
- Stäb, J.A., W.P. Cofino, B. van Hattum and U.A.T. Brinkman (1993). Comparison of GC/MSD and GC/AED for the determination of organotin compounds in the environment. *Fres. J. Anal. Chem.* **347**:247-255.
- Steenwijk, J.M. van, J.M. Lourens, J.H. van Meerendonk, A.J.W. Phernambucq en H.L. Barreveld (1992). Speuren naar Sporen I. Verkennend onderzoek naar milieuschadelijke stoffen in de zoete en zoute watersystemen van Nederland. Metingen 1990-1991. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling/RIZA en Dienst Getijdewateren/DGW, *Nota RIZA-92.057*.
- Stronkhorst, J. en J.M. Lourens (1995). RIKZ-rapport in voorbereiding.
- Tolosa, I.J.M., J. Bayonna, J. Albaiges, L.F. Alencastro and J. Tarradellas (1991). Organotin speciation in aquatic matrices by CGC/FPD, ECD and MS LC/MS. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **339**:646-653.
- Tolosa, I., L. Merlini, N. de Bertrand, J.M. Bayonna, J. Albaiges (1992). Occurrence and fate of tributyl- and triphenyltin compounds in western Mediterranean coastal enclosures. *Environ. Toxicol. Chem.* **11**:145-155.
- Waldock, M.J. and D. Miller (1983). The determination of total and tributyltin in seawater and oysters in areas of high pleasure craft activity, ICES paper 1983/E:12.
- Waite, M.E., K.E. Evans, J.E. Thain and M.J. Waldock (1989). Organotin concentrations in the Rivers Bure and Yare, Norfolk Broads, England. *Appl. Organomet. Chem.* **3**:383-391.
- WORSRO (1994). Waterkwaliteitsgegevens Opslag en Retrieval Systeem voor Routinematig Onderzoek, Rijkswaterstaat-RIKZ/RIZA.

6 Toxische effecten in aquatisch milieu

6.1 Inleiding

Het risico van een stof voor een organisme is een functie van de toxische eigenschappen van de stof, de blootstellingsconcentratie en de blootstellingsduur. Persistente stoffen met bioaccumulerende eigenschappen kunnen bij een lage blootstellingsconcentratie accumuleren tot een hoge interne concentratie die voor het organisme fataal kan worden. De toxiciteit en bioaccumulatie van alkyltinverbindingen worden in dit hoofdstuk beschreven.

Van de organotinverbindingen zijn de tri-alkyltinverbindingen voor zoogdieren en aquatische organismen het meest toxisch. Tetra-alkyltinverbindingen hebben een vertraagde en minder toxische werking. De toxiciteit van deze verbindingen wordt veroorzaakt doordat deze stoffen in de lever en de darm van organismen omgezet worden in de toxische tri-alkyltinverbindingen. Di- en vooral mono-alkyltinverbindingen zijn aanmerkelijk minder toxisch (Snoei *et al.*, 1987).

Van de tri-alkyltinverbindingen is tributyltin het meest toxisch voor aquatische organismen, terwijl voor zoogdieren trimethyl- en vooral triethylverbindingen het meest toxisch zijn. Voor insecten is trimethyltin het meest toxisch, voor gram-negatieve bacteriën tripropyltin, voor gram-positieve bacteriën tributyltin (Wong *et al.*, 1981).

De toxiciteit van de tributylverbindingen wordt bepaald door het kation-deel van de verbinding. Het anion (bijvoorbeeld Cl⁻) is nauwelijks van betekenis voor de toxiciteit. Dit is aangetoond voor verschillende tributyltinverbindingen in toxiciteitsproeven met vissen, ratten en muizen. Dit kan verklaard worden aan de hand van de speciatie van tributylverbindingen in water (zie § 4.3). Bij orale opname door zoogdieren worden de verbindingen, door het zure milieu in de maag, omgezet in TBTC. Er is daardoor weinig verschil tussen de toxische effecten van TBTO en TBTC (Schweinfurth en Günzel, 1987).

Omdat voor aquatische organismen TBT het meest toxisch is én omdat deze verbinding in het aquatisch milieu het meest voorkomt, is deze stof uitgebreid ecotoxicologisch onderzocht. Daarom zal dit hoofdstuk zich vooral richten op de toxiciteit van TBT en de belangrijkste afbraakprodukten dibutyltin (DBT) en monobutyltin (MBT).

Gebruikte eenheden

De meeste auteurs geven concentraties van de verbinding waaraan de organismen blootgesteld zijn en niet van het TBT-fragment of concen-

traties op basis van tin (Sn). In de tabellen in dit hoofdstuk is steeds de verbinding vermeld waaraan de organismen zijn blootgesteld. De effectconcentratie is echter als TBT-fragment (TBT⁺) vermeld. Effecten van TBTO zijn niet gecorrigeerd voor het atoomgewicht van zuurstof omdat het slechts 2 % verschilt van het moleculair gewicht van TBT⁺. Effecten van TBTC zijn, in die gevallen waar de auteurs de concentraties in TBTC opgeeft, gecorrigeerd met 11 % (zie § 2.2). Effectconcentraties van TBTF zijn gecorrigeerd met 6%. Voor omrekening naar concentraties uitgedrukt op basis van tin (Sn) moet een factor 0,4 (= 1/2,51) toegepast worden (zie § 2.2).

6.2 Algemeen toxisch werkingsmechanisme

Een algemeen toxisch werkingsmechanisme van TBT berust op remming van het energiemetabolisme in de cel door ontkoppeling van de oxidatieve fosforylering in de mitochondriën (Blunden en Chapman, 1986). Drie verschillende typen interacties kunnen onderscheiden worden:

- 1) TBT bindt aan een component van het ATP-synthase complex waardoor de ATP produktie wordt geremd;
- 2) de mitochondriën zwellen op en scheuren bij blootstelling aan TBT;
- 3) TBT verstoort de protonengradiënt over celmembranen doordat er een uitwisseling plaatsvindt van OH⁻ en Cl⁻ ionen.

De zeer kenmerkende verschijnselen en effecten die optreden bij twee-kleppigen en zeeslakken, zoals schelpverdikking en imposex, verlopen waarschijnlijk ook via andere mechanismen, waarbij neuro-endocriene systemen en de steroiden-huishouding verstoord zijn (Féral *et al.*, 1987).

De werking van DBT en andere diorganotinverbindingen berust eveneens op een remming van de zuurstofopname in de mitochondriën. Het toxisch werkingsmechanisme verschilt echter van dat van TBT omdat de diorganotinverbindingen de oxidatie van α -ketozen remmen, waarbij ook het anion van belang kan zijn. Zowel mono-organotin verbindingen als anorganisch tin, dat bij fysiologische pH-waarden niet reactief is, zijn nauwelijks toxisch voor zoogdieren.

6.3 Bioaccumulatie en metabolisme in aquatische organismen

6.3.1 Bioaccumulatie

Bioaccumulatie is het verschijnsel dat stoffen via opname uit het omringende water (*bioconcentratie*) of door ophoping in de voedselketen (*biomagnifikatie*) in de betreffende organismen een hogere concentratie krijgen dan het omringende medium of voedsel.

TBT bioaccumuleert in verschillende organismen. Aquatische organismen zijn in staat TBT op te nemen via voedsel, sediment en water (Langston en Burt, 1991). In mollusken is de bioaccumulatie het grootst, maar het bereiken van een evenwichtssituatie ('steady state') duurt echter erg lang (Laughlin, 1990). Bioconcentratiefactoren bepaald in veldexperimenten door bijvoorbeeld translokatie (uithangen) van schone populaties purperslakken (*Nucella lapillus*) in vervuilde gebieden worden over het algemeen niet onder 'steady state' konditie bepaald (sterk wisselende blootstellingsconcentraties) en zijn niet bruikbaar voor een schatting van de accumulatie-potentie van de verschillende butyltinverbindingen (Bryan *et al.*, 1987).

Bioconcentratiefactoren van TBT in organismen zijn in het algemeen hoger dan op basis van de hydrofobiciteit (K_{ow}) kan worden verwacht. Enerzijds wordt dit veroorzaakt doordat de K_{ow} van TBT sterk wordt beïnvloed door experimentele kondities als temperatuur, druk, pH en saliniteit (Tas, 1993). Anderzijds kan TBT naast hydrofobe partitie aan bepaalde eiwitten binden. Dit zijn vermoedelijk niet de eiwitten waaraan metalen gebonden worden (de metallothioneïnen), maar het betreft liganden die S, O of N bevatten en langzaam geproduceerd worden. Dit zou mede de oorzaak kunnen zijn van de lange tijd die nodig is voor het bereiken van een 'steady state' situatie in de mossel (Laughlin, 1990). Bijlage 3 geeft een uitgebreid overzicht van bioconcentratiefactoren die uit de wetenschappelijke literatuur zijn verzameld.

Mollusken

Bij bioaccumulatieproeven met mosselen en oesters zijn BCF's van 1500 tot 60.000 gemeten (Waldock *et al.*, 1983a,b; Laughlin *et al.*, 1988; Zuolian en Jensen, 1989; Tas, 1993; Stickle *et al.*, 1990; Salazar en Salazar, 1990, 1991).

Bij lage blootstellingsconcentraties lijkt de bioaccumulatie in tweekleppigen, in tegenspraak met de gangbare theoriën, aanzienlijk groter dan bij hogere concentraties. De hoogste BCF (60.000) is gemeten in de mossel, *Mytilus edulis* bij een waterconcentratie van 50 ng/l TBT (Zuolian en Jensen, 1989). Vermoedelijk spelen andere variabelen, zoals metabolisme en celwand-adsorptie eveneens een belangrijke rol.

Vissen

De BCF voor zoetwater vissen varieert van 400 tot 2600. Embryonale stadia van vissen hebben de laagste BCF. Yamada (1992) bepaalde onlangs bioconcentratiefactoren voor 3 soorten mariene vissen. Hij vond waarden van 2300 tot 11.000. In overeenkomst met de BCF's van tweekleppigen, vond ook Yamada (1992) hogere BCF's bij lagere blootstellingsconcentraties. Er is een indicatie, dat de BCF's van mariene vissen hoger zijn dan die van zoetwatervissen. De hoogste BCF (11.000) is gemeten in de zoutwatervis *Pagrus major*, bij een waterconcentratie van 40 ng/l TBT.

Algen

De accumulatie van TBT in de meeste mariene algen vindt voornamelijk plaats door partitie, waarbij een lineaire verzaadiging valt waar te

nemen. In een proef met 4 algensoorten werd voor 1 algensoort (*Isichrysis galbana*) een niet lineaire opname gevonden, hetgeen duidt op een specifieke interactie van TBT met het celoppervlak (Dhiles *et al.*, 1989).

De hoogste bioaccumulatie ($BCF = 12.000$) is gemeten bij de alg, *A. falcatus* (Waldock *et al.*, 1983a).

Bacteriën

TBT resistente bacteriën, veelal gram-negatieve, accumuleren TBT uit water zonder de verbinding te metaboliseren ($BCF: 360-850$). Het is een snel adsorptieproces, dode bacteriën binden zelfs meer dan levende (Blair *et al.*, 1982).

6.3.2 Eliminatie

De uitscheidingsnelheid van TBT is voor enkele organismen bepaald. De halfwaardetijd van TBT (dit is de tijd, waarin de helft van de lichaamsbelasting aan TBT uitgescheiden wordt) voor Sheepshead minnow is 14-28 dagen (Ward, 1981), voor de japanse oester (*Crassostrea gigas*) en de oester (*Ostrea edulis*) 10 dagen (Waldock *et al.*, 1983a). De halfwaardetijd voor uitscheiding door de mossel bedroeg bij blootstelling aan $2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ TBT 14,5 dagen, bij $0,75 \mu\text{g.g}^{-1}$ TBT 27,5 dagen. De halfwaardetijd van mosselen uit het veld (in het lab op schoon zand gehouden) bedroeg 50 dagen (Langston en Burt, 1991).

6.3.3 Biomagnificatie

Biomagnificatie of voedselketenaccumulatie treedt op wanneer de concentratie van een stof in een organisme hoger wordt naarmate het organisme 'hoger' in de voedselketen staat. Dit treedt op als organismen TBT niet alleen rechtstreeks uit de waterfase opnemen, maar ook uit het voedsel.

Mosselen en krabben kunnen TBT inderdaad opnemen uit algen en pekelkreeftjes. De opname uit het voedsel lijkt zelfs belangrijker dan de opname van TBT uit water (Laughlin *et al.*, 1988; Evans en Laughlin, 1984). Voor de meeste microverontreinigingen is directe opname vanuit het water voor de meeste kieuwademhalende organismen de belangrijkste opnameroute (Opperhuizen, 1994).

In natuurlijke populaties van de purperslak, *Nucella lapillus* blijkt de opname van TBT uit voedsel ongeveer de helft van de totale lichaamsbelasting te zijn. De BCF drooggewicht/water is 30.000 voor blootstelling aan water, 60.000 voor blootstelling aan TBT in water samen met gecontamineerde mosselen (voedsel voor de purperslak) (Bryan *et al.*, 1989).

Over het algemeen lijkt het risico van doorvergiftiging naar organismen die hoger in de voedselketen staan dan tweekleppigen en crustacea

niet groot, omdat vanwege de omzetting van TBT in deze organismen, de verblijftijd in het organisme niet erg groot zal zijn.

6.3.4 Metabolisme

De capaciteit om TBT te metaboliseren varieert sterk per organisme. In de maag en de hepatopancreas van crustacea en in de lever van vissen wordt TBT door het mono-oxygenase (MO) enzym-systeem omgezet. Dit gebeurt in 2 fasen. In de eerste fase wordt TBT door cytochroom P-450 enzymen voornamelijk omgezet in β -hydroxybutyl-dibutyltin en in de verdere afbraakprodukten dibutyltin en monobutyltin. Door fase 2 enzymen worden de gevormde metabolieten geconjugeerd met sulfaten, glucuronaten en carbohydraten. De laatste verbindingen zijn wateroplosbaar en kunnen het organisme via de gal en faeces verlaten (Lee, 1991).

Oesters, mosselen en wellicht ook andere mollusken zoals slakken, hebben in tegenstelling tot vissen en crustacea een laag ontwikkeld MO-systeem, waardoor TBT in deze dieren sterker kan accumuleren (Lee, 1991).

Ook tussen taxonomisch gerelateerde organismen zijn grote verschillen in metabole activiteit gevonden. Blauwe krabben (*Callinectes sapidus*) gevoerd met aan TBT blootgestelde garnalen (*Palaemonetes pugio*) blijken TBT snel te metaboliseren, in tegenstelling tot de garnalen. Het gehalte DBT en MBT in de krab oversteeg snel de concentratie TBT (Rice *et al.*, 1989).

Er zijn aanwijzingen dat TBT in vissen, ondanks de aanwezigheid van een redelijk ontwikkeld MO-systeem, toch slecht gemetaboliseerd wordt. Dit wordt vermoedelijk veroorzaakt door de remming van het MO-systeem door TBT. De mogelijkheid van vissen om milieuverontreinigingen te detoxificeren kan dus door TBT worden beperkt, waardoor vissen na blootstelling aan TBT gevoeliger kunnen zijn voor andere stoffen (Fent en Stegeman, 1991; Lee, 1991).

Lee (1991) stelde, dat bij mollusken TBT-effecten als imposex, schelpverdikking, verminderde groei en eiproduktie en het ontbreken van sexuele differentiatie, gerelateerd kunnen zijn aan de binding van TBT of TBT-metabolieten aan enzymen. TBT en hormonen volgen dezelfde metabole routes, zodat remming van het cytochroom P-450 systeem kan leiden tot effecten op de produktie en metabolisme van hormonen. Dit zou een algemene verklaring voor het ontstaan van imposex kunnen zijn.

In vertebraten is het Cytochroom P-450 enzymesysteem betrokken bij de synthese van vitamine D, dat een rol speelt bij de regulatie van het Ca-metabolisme. Vermoedelijk speelt dit mechanisme bij mollusken een soortgelijke rol, waardoor bijvoorbeeld in oesters een relatie kan bestaan tussen de remming van het Cyt P-450 en het ontstaan van schelpverdikking door TBT.

6.4 Toxiciteit van TBT in aquatische organismen

Vissen en grote kreeftachtigen zijn minder gevoelig voor TBT dan mollusken, fytoplankton en kleine kreeftachtigen (Cardwell en Sheldon, 1986). Vooral jonge levensstadia van tweekleppigen zijn zeer gevoelig voor TBT. De LC₅₀-waarde voor larven van de japanse oester (*Crassostrea gigas*) bedraagt 1,6 µg/l, maar voor volwassen oesters 1800 µg/l. Eieren van oesters en mosselen zijn nog gevoeliger dan larven (Roberts, 1987).

TBT heeft een remmende werking op zowel de reproductie, de ontwikkeling van bevruchte eieren als op de 'early life stages'. Embryo's van vissen nemen TBT minder op omdat het buitenste vruchtvlies beschermend werkt. Ze vertonen vaak een lagere gevoeligheid dan larven (Rice *et al.*, 1989).

Gevonden fysiologische effecten van TBT op aquatische organismen zijn oog- en huidaandoeningen, effecten op spier, nier en zenuwweefsel en effecten op het immuno- en hormonale systeem (Fent, 1992). De toxiciteit van TBT voor vissen lijkt toe te nemen met een toename van de temperatuur (Fent, 1992).

In tabel 6.1 respectievelijk 6.2 staan de laagste in de literatuur gevonden LC₅₀-waarden en NOEC's voor zoetwaterorganismen. Tabel 6.3 en 6.4 bevatten deze waarden voor brak- en zoutwaterorganismen. Tabel 6.5 en 6.6 geven de LC₅₀-waarden en NOEC's van andere organotinverbindingen dan TBT (met uitzondering van trifenyyltinverbindingen) voor respectievelijk zoet-, brak- en zoutwater. Voor informatie over de toxiciteit van trifenyyltinverbindingen wordt verwezen naar het recent verschenen stofstudiedocument Trifenyyltinverbindingen (Crijs *et al.*, 1992).

Tabel 6.1: Laagste gevonden acute-effectconcentratie (LC50) (µg/l TBT⁺) van tributyltinverbindingen voor organismen uit zoet aquatisch milieu.

klasse	LC ₅₀ (µg/l)	tijd (uur) type effect	stof	soort	literatuur
bacteriën	-				
algen/plankton	-				
kreeftachtigen	5,3	96u LC ₅₀	TBTC	<i>Daphnia magna</i>	Meador, 1986
tweekleppigen	40	24u LC ₅₀	TBTO	<i>Australorbis glabratus</i>	Ritchie, 1964
vissen	3,5	96u LC ₅₀	TBTO	<i>Salmo gairdneri</i>	Martin, 1989

- geen gegevens beschikbaar; gebruikte afkortingen: TBTO = tributyltinoxide, TBTC = tributyltinchloride, TBTF = tributyltinfluoride.

Tabel 6.2: Laagste gevonden chronische-effectconcentratie (NOEC) ($\mu\text{g/l TBT}^+$) van tributyltinverbindingen voor organismen uit zoet aquatisch milieu.

klasse	NOEC ($\mu\text{g/l}$)	tijd(dagen), type effect	soort	stof	literatuur
bacteriën	-	-	-	-	-
algen/plankton	18	NOEC groei	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	TBTO	Matthijssen, 1989
kreeftachtigen	0,56	20d NOEC groei	<i>Daphnia magna</i>	TBTO	Matthijssen, 1989
tweekleppigen	0,32	33d NOEC reproductie	<i>Lymnaea stagnalis</i>	TBTO	Matthijssen, 1989
vissen	0,036	110d NOEC mortaliteit	<i>Salmo gairdneri</i>	TBTC	De Vries, 1991

- geen gegevens beschikbaar; Gebruikte afkortingen: TBTO = tributyltinoxide, TBTC = tributyltinchloride.

6.4.1 Groei en reproductie

Vanwege het irreversibele karakter van het effect zijn reproductie-effecten van stoffen op organismen vaak schadelijker dan acute effecten, waarbij bijvoorbeeld een deel van de populatie sterft.

Bij 20 ng/l treedt er groeivertraging op bij broed van de oester (*Crassostrea gigas*) (Lawler en Aldrich, 1987). Mossellarven *Mytilus edulis* vertonen groeivertraging bij concentraties $> 6 \text{ ng/l}$ (Lapota *et al.*, 1993). Onderzoek naar groeivertraging bij vissen is alleen uitgevoerd met zoetwatervissen. De NOEC-groeivertraging van de rijstvis (*Oryzias latipes*) bedraagt vanaf het eistadium na 90 dagen $3,2 \mu\text{g/l}$ (Wester *et al.*, 1990) en van guppy's (*Poecilia reticulata*) startend met jonge vissen na 91 dagen $0,32 \mu\text{g/l}$ (Mathyssen-Spiekman *et al.*, 1989). De NOEC-groei van zoetwater crustacea zoals de watervlo (*Daphnia magna*) is na 20 dagen $0,56 \mu\text{g/l}$ (Mathyssen-Spiekman *et al.*, 1989); van de zoutwater-soort (*Acanthomysis sculpta*) bedraagt zij na 63 dagen $0,25 \mu\text{g/l}$ (Davidson *et al.*, 1986).

De NOEC-overleving, groei en reproductie van de zoutwater polychaeta (*Neanthes arenaceodentata*) na 70 dagen is $0,05 \mu\text{g/l}$ (Moore *et al.*, 1991).

Bij de oester (*Ostrea edulis*) treedt een verstoring van de reproductie op bij een concentratie van $0,24 \mu\text{g/l}$. Er treedt een vertraging op van de sex-verandering van man naar vrouw gedurende de gametogenese. Bij een hogere concentratie van $2,6 \mu\text{g/l}$, is de gonadenontwikkeling volledig geremd en worden geen larven gevormd (Thain *et al.*, 1986). Voor de larven van de mossel (*Mytilus mercenaria*) leidt een blootstelling van 5 dagen aan 50 ng/l tot een zodanige groeivertraging dat het veliger geen metamorfose kan ondergaan in het pediveliger stadium (Laughlin *et al.*, 1987).

Tabel 6.3: Laagste gevonden acute-effectconcentratie (LC50) (µg/l TBT⁺) van tributyltinverbindingen voor organismen uit zout en brak aquatisch milieu.

klasse	LC ₅₀ (µg/l)	tijd (uur) saliniteit type effect	soort	stof	litera- tuur
bacteriën	0,018	0,25 uur 32‰ EC ₅₀ groeiremming	<i>Photobacteri- um phospho- reum</i>	TBTC	Dooley, 1987
algen/plankton	0,33	72u 32‰ EC ₅₀ groei/reproductie	<i>Skeletonema costatum</i>	TBTO	Walsh, 1985
kreeftachtigen	0,42	96u 32‰ LC ₅₀	<i>Acanthomysis sculpta</i>	TBT- verf	David- son, 1986
	0,5	72u 10‰ LC ₅₀	<i>Eurytemora affinis</i>	TBTC	Bus- hong, 1988
tweekleppigen	1,0	48u 20‰ LC ₅₀	<i>Mercenaria mercenaria</i>	TBTC	Ro- berts, 1987
	1,6	48u 32‰ LC ₅₀	<i>Crassostrea gigas</i>	TBTO	Thain, 1983
vissen	3	96u 10‰ LC ₅₀	<i>Menidia beryllina</i>	TBTC	Bus- hong, 1988
	1,5	96u 28‰ LC ₅₀	<i>Oncorhyn- chus tshawyt- scha</i>	TBTO	Short, 1987
polychaeta	4	96u 32‰ LC ₁₀₀	<i>Arenicola cristata</i>	TBTO	Walsh, 1986

- geen gegevens beschikbaar; gebruikte afkortingen: TBTO = tributyloxide, TBTC = tributylchloride

De NOEC voor reproductie van de watervlo (*Daphnia magna*) is na 20 dagen 1 µg/l en de NOEC groei 0,56 µg/l (Mathyssen-Spiekman et al., 1989). Voor de zoutwater *Acanthomysis sculpta* bedraagt de NOEC-reproductie na 63 dagen 0,09 µg/l (Davidson et al., 1986).

6.4.2 Immunologische werking

De fagocytose ofwel de mogelijkheid van cellen om bacteriën en schadelijke stoffen te kunnen vernietigen, wordt bij vissen door TBT verkleind. De Vries et al. (1991) toonden aan dat regenboogforellen een verlaagde weerstand kregen tegen bacteriën bij blootstelling aan di- en

Tabel 6.4: Laagste gevonden chronische-effectconcentratie (NOEC) ($\mu\text{g/l}$ TBT⁺) van tributyltinverbindingen voor organismen uit zout en brak aquatisch milieu.

klasse	NOEC ($\mu\text{g/l}$)	tijd (dag), saliniteit type effect	soort		literatuur
bacteriën	-	-	-	-	-
algen/plankton	-	-	-	-	-
kreeftachtigen	0,012	6d, 11‰, mortaliteit	<i>Acartia tonsa</i>	TBTC	Bushong, 1990
	0,09	63d, 32‰, reproductie	<i>Acanthomysis sculpta</i>	TBT verf	Davidson, 1986
tweekleppigen	0,006	25d, 32‰, groei	<i>Mytilus edulis</i>	TBT	Lapota, 1993
Polychaeta	0,05	70d, 32‰, mortaliteit, groei en repro- ductie	<i>Neanthes arenaceoden- tata</i>	TBTC	Moore, 1991
vissen	-	-	-	-	-
stekelhuidigen	0,89	1,5 u, 32‰ reproductie	<i>Echinometra mathaei</i>	TBTC	Ringwood, 1992

- geen gegevens beschikbaar; TBTC = tributyltinchloride.

Tabel 6.5: Laagste gevonden acute en chronische-effectconcentratie ($\mu\text{g/l}$) van organotinverbindingen (anders dan TBT) voor organismen uit zoet aquatisch milieu.

klasse	Verbinding en concentratie ($\mu\text{g/l}$)	tijd(dagen), type effect	soort	litera- tuur
bacteriën	-	-	-	-
algen/plankton	T ₄ ET	100 8d EC ₅₀ groei en reproductie	<i>Ankistrodesmus falca- tus</i>	Wong, 1981
	T ₄ MT	570 idem	idem	idem
	T ₄ PrT	14 idem	idem	idem
tweekleppigen	T ₄ PrT	85 1d, LC ₅₀	<i>Australorbis glabra- tus</i>	Ritchie, 1964
vissen	DBT	40 110d, NOEC mortaliteit	<i>Salmo gairdneri</i>	de Vries, 1991

- geen gegevens beschikbaar. Gebruikte afkortingen: T₄ = tetra, D = di, M = methyl; E = ethyl; Pr = propyl. Behalve DBT worden de genoemde verbindingen niet toegepast.

tri-butyltinverbindingen. Een hoeveelheid van 0,2 $\mu\text{g/l}$ TBT en 200 $\mu\text{g/l}$ DBT verlaagde de weerstand significant.

De aantasting van de fagocytotische werking is in *in vitro* proeven aangetoond in nier-macrofagen van estuariene vissen en in oester haematocyten (Rice en Weeks, 1990).

Tabel 6.6: Laagste gevonden acute en chronische-effectconcentratie (µg/l) van organotinverbindingen (anders dan TBT) voor organismen uit zout en brak aquatisch milieu.

klasse	Verbinding en concentratie (µg/l)	tijd(dagen), type effect	soort	literatuur
bacteriën	DBT 217	0,02 32% EC ₅₀ -groeiremming	<i>Photobacterium phosphoreum</i>	Steinhau- ser, 1985
	T ₄ -OctylT 0,63	idem	idem	idem
	Di-octylT 1,5	idem	idem	idem
algen/plankton	T ₄ ET 127	3d EC ₅₀ -groeiremming	<i>Thalassiosira pseudonas</i>	Walsh, 1985
	T ₄ BT 17	3d EC ₅₀ -groeiremming	<i>Skeletonema costatum</i>	Walsh, 1985
	TMT 214	3d EC ₅₀ groeiremming	<i>Skeletonema costatum</i>	Walsh, 1985
	TET 3,8	3d EC ₅₀ groeiremming	<i>Thalassiosira pseudonas</i>	Walsh, 1985
	DBT 35	3d EC ₅₀ groeiremming	<i>Skeletonema costatum</i>	Walsh, 1985
	Methyltin 78	3d EC ₅₀ groeiremming	<i>Skeletonema costatum</i>	Walsh, 1985
	DBT 2	25d, NOEC groei	<i>Mytilus edulis</i>	Lapota, 1993
tweekleppigen	TMT 105	13d, 15%, LC ₅₀	<i>Rhithropanopeus harrisii</i>	Laughlin, 1985
	TET 92	idem	idem	idem
	TPT 98	idem	idem	idem
	T(iso)BT 27	idem	idem	idem
	T(iso)BT 95	idem	idem	idem
	DMT 20-300	idem	idem	idem
	DPT 3860	13d, 15%, LC ₅₀	idem	Laughlin, 1985

Gebruikte afkortingen: T₄ = tetra; D = di; M = methyl; E = ethyl; P = propyl.
Ethyl-, propyl-, i-butyl- en trimethyltinverbindingen worden niet toegepast.

6.4.3 Teratogeniteit

Experimenten met de Fiddler crab (*Uca pugilator*) hebben uitgewezen, dat TBT bij concentraties vanaf 0,5 µg/l waarschijnlijk een teratogene stof is, die het proces van differentiatie en morfogenese stoort (Weis *et al.*, 1987, 1988).

6.4.4 Genotoxiciteit

TBT is geen tumorpromotende stof en is waarschijnlijk niet mutageen en carcinogeen. Alleen bij cytotoxische concentraties zijn aanwijzingen van mutagene effecten aangetoond (Davis, 1987).

Dixon en Prosser (1986) vonden in een proef met 12 uur oude mossel-larven geen aanwijzing voor een genotoxische werking van TBT, ook niet na toevoeging van een inducerende stof zoals phenobarbital.

6.4.5 Gedrag

Vissen vertonen een vluchtgedrag voor TBT bij concentraties vanaf 1 µg/l (mummichog, *Fundulus heteroclitus*) (Pinkney *et al.*, 1985). Deze concentraties zijn lager zijn dan de lethale concentraties, maar zijn wel hoger dan concentraties die in het veld gevonden worden. De watervlo (*Daphnia magna*) vertoont een verhoogde positieve phototaxis bij blootstelling aan TBT (Meador, 1986). Dit effect treedt op bij een concentratie van 500 ng/l, hetgeen 0,1 x LC₅₀ is. Gedragsverandering kan leiden tot veranderde beschikbaarheid voor predatie en andere voedselprocessen en kan mogelijk leiden tot een verandering in de structuur van de gemeenschap.

Mathyssen-Spiekman *et al.*, 1989) voerden gedragsproeven met verschillende soorten zoetwatervissen uit. De NOEC voor gedragsbe-invloeding bedroeg 1 µg/l TBTO na langere blootstelling (± 90 dagen) tot 5,6 µg/l bij blootstelling van 4 dagen.

6.4.6 Schelpontwikkeling bij oesters

De ontwikkeling van de schelp van oesters wordt verstoord door TBT. De mate van schelpverdikking wordt gemeten met de STI (Shell Thick-ness Index), het quotiënt van de lengte en dikte van de bovenste schelp (Dyrynda, 1992). STI waarden kleiner dan 5 duiden op ernstige schelpverdikking, waarden groter dan 10-12 worden gevonden bij niet aangetaste mosselen.

Schelpverdikking komt al voor bij lage concentraties TBT in het water. Stephenson (1991) heeft in Californië jonge oesters uitgezet en na 2-5 maanden geanalyseerd. In havens waar de concentratie TBT hoger was dan 50 ng/l werden geen normale oesters meer aangetroffen. Bij water-

concentraties van < 10 ng/l kwamen nog deformaties voor. De NOEC is dus lager dan 10 ng/l. In havens waarin gedurende langere tijd (18 maanden) geen scheepvaart plaatsvond, werd in een experiment met de oester, *Crassostrea gigas*, geen schelpverdikking gevonden na 2 tot 3 maanden uithangen van de oesters (Stephenson, 1991).

Thain *et al.* (1987) melden een NOEC voor schelpverdikking van 2-20 ng/l TBT voor de oester, *Crassostrea gigas*.

Mertens en van Zwol (1988) vonden in de Oosterschelde in 1988 schelpverdikking. De STI bedroeg bij Colijnsplaat 5 en in De Val 8 tot 9,5.

Na het verbod op het gebruik van TBT voor kleinere schepen in Engeland zijn de omstandigheden voor schelpdieren in de havens verbeterd. Dyrynda (1992) heeft van juli 1989 tot januari 1991 een experiment uitgevoerd in Poole Harbour (UK), waarbij oesters uitgezet zijn op verschillende plaatsen in de haven. Vóór het verbod op TBT in 1987 is in deze haven een oestercultuur volledig mislukt door schelpverdikking. Bij het experiment werd nog slechts in een baai, met intensief scheepvaartverkeer en een slechte waterverversing, schelpverdikking aangetroffen. Nog aanwezige oesters van de vroegere oestercultuur met schelpverdikking vertoonden tekenen van herstel. In 1989 vertoonde 30 % van de populatie tekenen van herstel; in 1990 53 % : nieuw gevormde schelpen hadden een normale samenstelling.

6.4.7 Imposex

Imposex is de ontwikkeling van mannelijke geslachtskenmerken bij vrouwelijke organismen, dat voornamelijk bij slakken wordt waargenomen. Er ontstaat een penisachtige uitgroeï en er wordt een incomplete vas deferens (een afvoerend vat) gevormd, welke in vergevorderde gevallen de vulva overwoekert en de eicapsule-afzet verhindert. De eicapsules accumuleren in de capsuleklier en het vrouwtje is steriel geworden. Deze accumulatie kan leiden tot het scheuren van de capsuleklier waardoor het vrouwtje vroegtijdig sterft (Mertens en van Zwol, 1988). In extreme gevallen werd produktie van sperma in het ovarium opgemerkt (Gibbs *et al.*, 1988; Spooner *et al.*, 1991).

De mate van imposex wordt aangegeven als de 'relative penis size' (RPS-index) of de 'vas deferens sequence' (VDS-index). De RPS index is de gemiddelde omvang van de penis bij vrouwtjes in verhouding tot de gemiddelde omvang van de mannelijke penis. De omvang van beide geslachten wordt aangegeven als de derde macht van de lengte van de penis.

De mate van imposex hangt af van de lichaamsbelasting met TBT. Bij organismen, die TBT metaboliseren komt minder imposex voor (Stickle *et al.*, 1990). Ook bleken jonge dieren uit translokatie experimenten gevoeliger voor TBT dan volwassen dieren (Gibbs *et al.*, 1988).

Imposex wordt voornamelijk veroorzaakt door tributyltin. Tripropyltin, dat echter geen commerciële toepassingen kent, veroorzaakt ook imposex, terwijl het ook sterker accumuleert dan TBT. Dibutyltin en monobutyltin veroorzaken geen imposex. Tetrabutyltin veroorzaakt na injectie meer imposex dan na blootstelling via water, omdat het in het organisme wordt omgezet in TBT (Bryan *et al.*, 1988).

Imposex komt bij de slakken (*Nucella lapillus* en *Ilyanassa obsoleta*) al voor bij blootstelling aan 2,5 ng/l TBT; bij 10 ng/l is 50 % van de vrouwelijke dieren steriel, bij hogere gehalten is de reproductie ernstig verstoord, en bij 18-25 ng/l is er geen voortplanting meer mogelijk. Als de dieren verplaatst worden naar niet gecontamineerd water blijft de penis nog zeker 10 maanden groeien, de hersteltijd voor deze symptomen ligt tenminste in de orde van enkele jaren (Stickle *et al.*, 1990).

Na het verbod van TBT in 1987 in Engeland heeft de populatie purper-slakken zich langzamerhand weer hersteld. Op meerdere lokaties bepaalden Evans *et al.* (1991) in 1986 de RPS. Overal bleek de RPS hoog, was het percentage mannelijke dieren groot en was tevens de reproductie gering. In 1989 is de RPS op dezelfde lokaties significant lager, zijn er evenveel mannelijke als vrouwelijke exemplaren en treedt herstel van de populatie op.

Mertens en van Zwol (1988) vonden bij translokatie-experimenten met de purperslak (*N. lapillus*) in de Zeeuwse wateren en jachthavens al na 7 weken aanwijzingen van imposex, welke het hoogst was in jachthavens. De van nature op deze plaatsen aanwezige purperslakken vertoonden een zodanige mate van imposex dat de populatie gedoemd leek uit te sterven.

In 1992 is door Schotse onderzoekers (Harding *et al.*, 1992) onderzoek gedaan aan purperslakken langs de gehele Noordzee kust. Het doel was de gehele Nederlandse kust te bestrijken. In de praktijk zijn echter alleen enkele havens bestudeerd, waar zowel bij wilde purperslakken als bij door de onderzoekers uitgehangen dieren in hoge mate imposex en een complete *vas deferens* voorkwam. De RPS was 35 - 65 %. Bij alle vrouwelijke exemplaren kwam een *vas deferens* voor.

Recent is ook in de open Noordzee imposex aangetroffen. Ten Hallers-Tjabbes *et al.* (1994) troffen langs scheepsvaartroutes imposex aan bij de wulk *Buccinum undatum*. De frequentie nam toe met een toename van de scheepvaartintensiteit. Twintig jaar geleden werd nog geen imposex bij wulken aangetroffen. Op laboratoriumschaal werd bevestigd dat wulken die in de ei-fase aan TBT worden blootgesteld op volwassen leeftijd imposex kunnen ontwikkelen (pers. mededeling J. Boon, NIOZ, 1994).

6.4.8 Effecten van TBT op micro-organismen

De aktiviteit van alkyltinverbindingen op micro-organismen neemt logaritmisch toe met een toename van het aantal C-atomen in de alkylketens. Alkyltinverbindingen remmen de kolonievorming van bacteriën. TBT remt gram-positieve bacteriën sterker dan gram-negatieve. De reden hiervan is de complexere membraanstructuur van de gram-negatieve bacteriën (Yamada, 1978). Het is niet gelukt een microorganisme te isoleren dat kan groeien op TBT. Er zijn wel bacteriesoorten geïsoleerd, (*P.aeruginosa* en *A.Faecalis*), die TBT kunnen afbreken (Blair *et al.*, 1982).

6.4.9 Body burden (lichaamsbelasting) in relatie tot effecten

Effecten worden in het algemeen gerelateerd aan concentraties in het medium (water, voedsel). In de literatuur wordt soms aangegeven welke effecten optreden bij een bepaalde lichaamsbelasting. In tabel 6.7 staan de 'body burdens' vermeld met het effect dat bij bepaalde organismen is waargenomen.

Tabel 6.7: Relatie 'body burden' en effecten van TBT.

Organisme	Body burden (mg/kg nat- gewicht)	orgaan	effect	literatuur
Oester, <i>O.Edulis</i>	0,4	zacht weefsel	reproductie	Thain, 1986
Vis, <i>Chinook salmon</i>	7	lever	mortaliteit	Short, 1986
	3,5	hersenen	idem	idem
	0,52	spier	idem	idem
Mollusken, purper- slak, <i>N.lapillus</i>	1 (drooggewicht)	zacht weefsel	40 % imposex	Bryan, 1986
Mud snail, <i>I.obsoleta</i>	0,62-0,73 (droog- gewicht)	zacht weefsel	100 % imposex	Bryan, 1989
Mossel, <i>M.edulis</i>	1,5	zacht weefsel	groeireduc- tie	Salazar, 1991

6.5 Effecten van TBT op bentische organismen

Er zijn verschillende proeven uitgevoerd waaruit blijkt dat verschillende organismen TBT rechtstreeks uit sediment kunnen opnemen. Wormen kunnen aan sediment gebonden TBT opnemen, dat hiermee voor bodemdier-etende organismen beschikbaar is (Maguire en Tkacz, 1985). Het is aangetoond dat deposit-eters aanmerkelijk meer TBT uit sediment opnemen dan uit water. Een sedimentconcentratie van 0,75

mg/kg TBT kan leiden tot het verdwijnen van mosselpopulaties (Langston en Burt, 1991).

Bij blootstelling van de garnaal, *Palaemonetes pugio* aan TBT verontreinigd sediment was de LC₅₀ (10 dagen): 31 mg/kg TBT. De NOEC was 1 mg/kg TBT in een statisch systeem. In een doorstroomsysteem bedroeg zij 10 mg/kg. (Clark *et al.*, 1987).

In troebel estuarien water kan de opname van TBT door benthische organismen via deeltjes een belangrijke rol spelen (Quevauviller *et al.*, 1989).

Het aantal sedimenttoxiciteits gegevens moet sterk uitgebreid worden om een reële schatting te kunnen maken van het risico van TBT dat geadsorbeerd is aan sediment. Dit is met name relevant voor licht verontreinigde onderhoudsbagger uit het westelijke Rotterdamse havengebied (zie § 5.4.2). Hoewel deze specie op basis van de gehalte toets van klasse 1 kwaliteit is en dus verspreid mag worden in de Noordzee, liggen de TBT gehalten soms boven de grenswaarden van 1,5 µg TBTO per kg sediment (d.s.).

6.6 Normstelling en afleiding indicatieve MTR-waarden

Met het uitkomen van de derde Nota waterhuishouding is op het niveau van de Algemene Milieukwaliteit (kwaliteitsdoelstellingen 2000) een effectgerichte normstelling geïntroduceerd. Hierbij zijn normen voor water en waterbodembodem voor het eerst op elkaar afgestemd.

In MilBoWa (1991) zijn in het kader van Integrale normstelling voor verschillende milieucompartimenten (bodem, oppervlaktewater) op elkaar afgestemde normen afgeleid voor een aantal stoffen, waaronder enkele organotinverbindingen. Doel van de notitie is het operationaliseren van een systeem van grens- en streefwaarden voor bodem en oppervlaktewater. Een grenswaarde is een kwaliteitsniveau dat tenminste moet worden bereikt of gehandhaafd. Een streefwaarde is een kwaliteitsniveau waarbij geen nadelig te waarden effecten te verwachten zijn. In de Evaluatie Nota Water (1994) zijn de grens- en streefwaarden van MilBoWa, hoewel ze berekend zijn met data van zoetwaterorganismen, overgenomen voor zowel zoet- als zoutwater.

Grenswaarden uit MilBoWa zijn gebaseerd op het "maximaal toelaatbaar" risiconiveau (MTR), streefwaarden op een "verwaarloosbaar" milieurisico (VR) afgeleid in "Streven naar Waarden" (v.d. Meent *et al.*, 1990).

Als uitgangspunt is geformuleerd dat een MTR gelijk is aan de concentratie waarbij (theoretisch) 95 % van de soorten in een ecosysteem volledig beschermd is. Het verwaarloosbaar risiconiveau (VR) gelijk is aan 0.01 maal het MTR.

Het 95 %-soortsbeschermingsniveau kan per individuele stof worden berekend als tenminste voor 4 verschillende groepen organismen (bijvoorbeeld vis, weekdier, kreeftachtige en alg) chronische NOEC-waarden aanwezig zijn (Van Straalen en Denneman, 1989; gemodificeerd

volgens Aldenberg en Slob, 1991). In "Streven naar Waarden" is voor TBT met NOECs van zoetwaterorganismen een MTR en een VR afgeleid.

Ten behoeve van dit document zijn NOECs verzameld van zowel zoet- als zoutwaterorganismen (tabel 6.8 en 6.9). Er is een MTR zoet/zout afgeleid, alsmede een MTR zoet en MTR zout afzonderlijk op basis van de nu bekende data.

Tabel 6.8: Geselecteerde zoetwater NOEC's (zie ook bijlage 4).

klasse	soort	NOEC parameter	literatuur	NOEC $\mu\text{g/l}$ TBT ⁺
algen	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	groeiremming	1)	18
	<i>Scenedesmus pannonicus</i>	groeiremming	2)	32
kreeftachtigen	<i>Daphnia magna</i>	groeï	3)	0,56
tweekleppigen	<i>Lymnaea stagnalis</i>	reproductie	4)	0,32
vissen	<i>Salmo gairdneri</i>	mortaliteit	5)	0,036
	<i>Poecilia reticulata</i>	groeï	6)	0,32

Referenties: 1-3,5 en 6) Matthijssen-Spiekman, 1989; 5) De Vries, 1991;

Tabel 6.9: Geselecteerde brak en zoutwater NOEC's (zie ook bijlage 4).

klasse	soort	NOEC parameter	literatuur	NOEC $\mu\text{g/l}$ TBT ⁺
algen	<i>Pavlova lutheri</i>	groeï	7)	0,1
kreeftachtigen	<i>Acartia tonsa</i>	mortaliteit	8)	0,012
	<i>Acanthomysis sculpta</i>	reproductie	9)	0,09
	<i>Rhithropanopeus harrisii</i>	groeï	10)	10
tweekleppigen	<i>Crassostrea gigas</i>	groeï	11)	0,01
	<i>Ostrea edulis</i>	groeï	12)	0,02
	<i>Isognomon californicum</i>	groeï	13)	0,018
	<i>Mytilus edulis</i>	groeï	14)	0,006
polychaeta	<i>Neanthes arenaceodentata</i>	mortaliteit, groeï en reproductie	15)	0,05
stekelhuidigen	<i>Echinometra mathaei</i>	reproductie	12)	0,89

Referenties: 7) Beaumont, 1986; 8) Bushong, 1990; 9) Davidson, 1986; 10) Laughlin, 1983; 11) Lawler, 1987 12) Thain, 1985; 13) Ringwood, 1992; 14) Lapota, 1993; 15) Moore, 1991.

De met deze gecombineerde zoet- en zoutwater NOEC's berekende indicatieve MTR is:

I-MTR zoet/zout : 2 ng/l TBT⁺ (op tin basis: 0,8 ng/l Sn)

Indicatieve MTR's berekend met zoet- en zoutwater NOECs afzonderlijk zijn:

I-MTR zoet : 9 ng/l TBT⁺ (op tin basis: 3,7 ng/l Sn)

I-MTR zout : 1 ng/l TBT⁺ (op tin basis: 0,4 ng/l Sn)

De grenswaarde voor water in MilBoWa bedraagt 10 ng TBTO/l (9,7 ng TBT-fragment/l) (zie § 5.5).

In "Zeewaardig" (Jonkers en Everts, 1992) werd een MTR van 7,2 ng/l afgeleid. Deze waarde is het gemiddelde van de MTR zout (afgeleid van één zoutwater NOEC voor crustacea, *Acartia tonsa*), en de MTR zoet uit het rapport *Streven naar Waarden* (Meent *et al.*, 1990).

Uit de tot nu toe beschikbare gegevens kan geconcludeerd worden dat TBT in zout water ongeveer een orde van grootte toxischer is dan in zoetwater.

Benadrukt dient te worden, dat bovenstaande MTRs indicatieve MTRs zijn. In het kader van het VROM project Integrale Normstelling Stoffen (INS) worden t.z.t. MTRs afgeleid.

6.7 Effecten van alkyltinverbindingen op mensen en zoogdieren

6.7.1 Humane toxiciteit

Tributyltinverbindingen veroorzaken bij de mens bij concentraties boven de 0,05% niet allergische, huidirritaties. Van de dibutyltinverbindingen zijn alleen dermale effecten aangetoond van dibutyltinchloride. Hoewel niet praktisch toegepast veroorzaakt damp van methyltinverbindingen psychische verstoringen, ademhalingsproblemen en hoofd-, buik- en maagpijnen. Er treedt een snel herstel op na beëindiging van de blootstelling. (Snoey *et al.*, 1987; Boyer, 1989).

In Frankrijk zijn slachtoffers gevallen na inname van een medicijn, Stalinol. De oorzaak van deze intoxicatie bleek een verontreiniging in het medicijn: Tri-Ethyltin (TET). 100 mensen stierven na een dosis van ongeveer 3 g TET in de loop van 6-8 weken. Inname van 70 mg TET verdeeld over 8 dagen veroorzaakte bij volwassenen effecten als hoofdpijn, onevenwichtigheid en urineretentie (Snoey *et al.*, 1987; Boyer, 1989).

6.7.2 Zoogdiertoxiciteit

Acute toxiciteit

Butyltinverbindingen zijn matig tot zeer toxisch voor laboratorium-zoogdieren.

De toxiciteit van alkyltinverbindingen voor de rat neemt af bij een toenemende lengte van de alkylketen. Waarschijnlijk worden de laag moleculaire verbindingen beter in het maag-darm traject opgenomen. Trialkylverbindingen zijn het meest toxisch. In tabel 6.10 wordt een overzicht gegeven van de acute orale LD₅₀ waarden voor verschillende alkyltinverbindingen in de rat (Snoey *et al.*, 1987).

Tabel 6.10: Acute orale LD₅₀ waarden voor verschillende alkyltinverbindingen in de rat.

stof*	LD ₅₀ (mg/kg)
Mono-butyltin trichloride	220; 2300
Di-butyltin dichloride	219; 126; 112-182
Tri-butyltin chloride	122; 349; 129
Tetra-butyltin	> 4000
Tri-methyltin acetaat	91
Tri-ethyl acetaat	4
Tri-propyltin acetaat	118
Tri-butyltin acetaat	380; 125-136
Tri-octyltin acetaat	> 1000

* Van de genoemde verbindingen worden alleen de butyltinverbindingen toegepast.

Bij inhalatie van TBTO bedraagt de LC₅₀ voor de rat 77 mg/m³. De NOEC-inhalatie is 0,16 mg/m³. De dermale LD₅₀ is voor de rat en het konijn 500 - 11500 mg/kg.

Niet lethale acute en chronische effecten

Het meest kritische effect hebben alkyltinverbindingen op het **immuun-systeem**. Di- en tributyltin en ook di- en trioctyl zijn immunotoxisch in de rat.

Andere effecten zijn:

- Trimethyltin- en triethyltinverbindingen zijn **neurotoxisch** in de rat. TBTO is niet neurotoxisch
- Er zijn toxische effecten op **de gal en de lever** bij proefdieren aangetoond na toediening van TBT.
- Toxische effecten op **de nier** van de rat zijn aangetoond door trimethyltin. TBT is aanzienlijk minder toxisch voor de nier.

- TBT veroorzaakt na blootstelling van de huid ontstekingen en necrose.

Een carcinogene werking van TBT kon niet worden aangetoond. Mutageniteit lijkt bij hogere dieren niet waarschijnlijk.

Embryotoxische en teratogene effecten treden op bij doses die ook maternale toxiciteit veroorzaken (Davis, 1987). Lichte groeivertragingen van de foetus treden op lagere concentraties TBT (Schweinfurth en Günzel, 1987).

6.7.3 NOEC en ADI-waarden

"No Observed Effect Concentrations" (NOEC's) voor tributyltin in de rat variëren van 4 tot 25 mg/kg TBT in het dieet gedurende 4 weken tot 2 jaar voor uiteenlopende effecten. De NOEC voor effecten van TBT op het immuunsysteem zijn 0,5 mg/kg in het voer gedurende 2 jaar en 5 mg/kg in het voer in kortdurende experimenten (WHO, 1990).

NOEC van maternale toxiciteit en embryo-, foeto-toxiciteit bij konijnen is 1 mg/kg (Schweinfurth en Günzel, 1987), 5 mg/kg bij de rat en 6 mg/kg bij de muis. NOEC van dibutyltin in de rat varieert van 20-40 mg/kg in het voer.

Gebaseerd op kort- en langdurige proeven, is de ADI ("Acceptable Daily Intake"), voor mensen voorgesteld van 1,6 - 5 µg/kg TBT. Gebaseerd op een NOEC van TBTO voor ratten van 4 ppm en een safety factor van 100 is een ADI voorgesteld van 3,2 µg/kg. Gebaseerd op deze waarde zou de concentratie in vis voor menselijke consumptie 1.9 mg/kg mogen zijn (Schweinfurth en Günzel, 1987).

6.8 Samenvatting en conclusies

Werkingsmechanisme

Het algemene toxische werkingsmechanisme van tributyltin berust op remming van het energiemetabolisme in de cel door ontkoppeling van de oxidatieve fosforylering in de mitochondriën van cellen.

Door 'in vivo' transformatie en door biodegradatie door microorganismen kunnen tributyltinverbindingen worden omgezet in di- en monobutyltinverbindingen. DBT en andere diorganotinverbindingen zijn in staat de zuurstofopname in mitochondriën te remmen.

De fysiologische en biochemische basis waarmee verschijnselen als schelpverdikking en imposex kunnen worden verklaard, is tot nu toe nog onvoldoende bekend, maar zijn waarschijnlijk gerelateerd aan verstoring van neuro-endocriene systemen en de steroïden-huishouding.

Bioaccumulatie

Tributyltin verbindingen accumuleren in vissen, mollusken en algen.

Afleiding uit gepubliceerde K_{ow} -waarden levert geen betrouwbaar resultaat vanwege de selectieve binding van TBT aan bepaalde eiwitten, de trage instelling van de evenwichtstoestand en de sterke afhankelijkheid van de K_{ow} van saliniteit, pH, temperatuur en druk.

Afhankelijk van het type organisme zal zowel opname van TBT vanuit de waterfase (pelagische vissen) als vanuit voedsel en sediment van belang zijn.

Zoet aquatisch milieu

Acute toxiciteit

Acute toxiciteitsgegevens voor kreeftachtigen, tweekleppigen en vissen zijn van tributyltinverbindingen en de belangrijkste omzettingsprodukten (di- en monoBT) bekend. Er zijn weinig toxiciteitsgegevens over algen en waterbodemorganismen. In zoet water zijn kleine kreeftachtigen en vissen veelal het gevoeligst. Toetsing van de aangetoonde gehalten in water, waterbodem en organismen aan kwaliteitsdoelstellingen resulteert in problemen voor aquatische organismen op vele lokaties in Nederland.

Chronische toxiciteit

Chronische toxiciteitsgegevens zijn beschikbaar voor algen, kreeftachtigen, tweekleppigen en vissen. Tributyltin is chronisch zeer toxisch voor vissen en tweekleppigen. Andere organotinverbindingen, met uitzondering van trifenyltin, vertonen een veel lagere chronische toxiciteit voor aquatische organismen.

Zout aquatisch milieu

Acute toxiciteit

Acute toxiciteitsgegevens voor bacteriën, algen, kreeftachtigen, tweekleppigen en vissen zijn beschikbaar van tributyltinverbindingen en de belangrijkste omzettingsprodukten (di- en monoBT) bekend. De laagst gevonden acute-effectconcentraties lopen voor de verschillende groepen van organismen niet ver uiteen. Vooral jonge levensstadia van tweekleppigen zijn zeer gevoelig voor TBT. LC_{50} -waarden voor tributyltinverbindingen zijn voor zoutwaterorganismen over het algemeen lager dan voor zoetwaterorganismen. Toetsing van de aangetoonde gehalten in water, waterbodem en organismen aan kwaliteitsdoelstellingen resulteert ook in brakke en zoute wateren in te verwachte problemen voor aquatische organismen op vele lokaties in Nederland. Met name in en rond jachthavens en langs drukke scheepvaartroutes zijn de risico's op schadelijke effecten op bepaalde gevoelige organismen groot.

Chronische toxiciteit

Chronische toxiciteitsgegevens zijn beschikbaar voor algen, kreeftachtigen, tweekleppigen en polychaeten. Chronische toxiciteitsgegevens voor zoutwater vissen konden niet gevonden worden. Tributyltin is

chronisch zeer toxisch voor kreeftachtigen en tweekleppigen. Andere organotinverbindingen, trifenyyltin uitgezonderd, vertonen een veel lagere chronische toxiciteit voor aquatische organismen. Bepaalde organismen, met name slakken, zijn extreem gevoelig voor TBT. Reeds bij concentraties die tot voor kort nog onder de analytische bepalingsgrens lagen (3 ng.l^{-1}) kon imposex worden waargenomen. Bij de wulk (*Buccinum undatum*) op de Noordzee zijn imposex-achtige verschijnselen ontdekt die correleren met de intensiteit van zeescheepvaartverkeer.

Aanbevelingen

Op grond van overschrijdingen van grens- en streefwaarden op allerlei lokaties in Nederlandse oppervlaktewateren en waterbodems is regelmatige monitoring van TBT in zowel de waterfase als de waterbodem wenselijk. Deze gegevens kunnen worden aangevuld met chemische monitoring in biota (bijvoorbeeld met driehoeksmosselen). Het accent moet daarbij worden gelegd op jachthavens en langs drukke scheepvaartroutes. Omdat op de open Noordzee eveneens imposex-achtige verschijnselen bij de wulk zijn waargenomen zouden ook op de Noordzee regelmatig metingen in water en biota van dezelfde lokatie moeten worden uitgevoerd. Daarnaast moeten gecontroleerde laboratorium blootstellingsexperimenten met wulken de dosis-respons relatie beter onderbouwen.

Om een goede probleemanalyse van de zoute wateren te kunnen maken, moet biomonitoring van TBT met purperslakken zoals uitgevoerd door Harding *et al.* (1992) zich niet alleen richten op jachthavens maar ook op andere plaatsen langs de kust en op referentielokaties.

Tot slot moet de toxiciteit van TBT dat geadsorbeerd is aan sediment beter onderzocht worden met toetsen met benthische organismen. De resultaten uit deze toetsen moeten worden gebruikt bij de afleiding van sediment kwaliteitsdoelstellingen.

6.9 Literatuur

- Aldenberg, T. and W. Slob. (1991). Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data. *RIVM rapport* nr. 719102002, Bilthoven.
- Beaumont, A.R. and M.D. Budd. (1984). High mortality of the larvae of the common mussel at low concentrations of tributyltin. *Mar. Poll. Bull.* 15:402-405.
- Blair, W.R., G.J. Olson, F.E. Brinckman and W.P. Iverson. (1982). Accumulation and fate of tri-n-butyltin cation in estuarine bacteria. *Microb. Ecol.* 8:241-251.
- Blunden, S.J. and A. Chapman (1986). Organotin compounds in the environment. In: *Organometallic compounds in the environment. Principles and reactions.* P.J. Craig, Ed., Longman Group Limited, UK, Chapter 3.
- Boyer, I.J. (1989). Toxicity of dibutyltin, tributyltin and other organotin compounds to humans and to experimental animals. *Toxicology* 55 (3): 253-298.

- Bryan, G.W., P.E. Gibbs, L.G. Hummerstone, and G.R. Burt. (1989). Uptake and transformation of ^{14}C -labelled tributyltin chloride by the Dog-whelk *Nucella lapillus*: Importance of absorption from the diet. *Mar. Environ. Res.* 28:241-245.
- Bryan, G.W., P.E. Gibbs, R.J. Huggett, L.A. Curtis, D.S. Bailey and D.M. Dauer (1989). Effects of tributyltin pollution on the mud snail *Ilyanassa obsoleta*, from the York river and Sarah creek, Chesapeake bay. *Mar. Pol. Bull.* 20 (9):458-462.
- Bryan, G.W., P.E. Gibbs, G.R. Burt and L.G. Hummerstone. (1987). The effects of tributyltin (TBT) accumulation on adult Dog-whelks, *Nucella Lapillus*: long term field and laboratory experiments. *J. Mar. Biol. Ass. UK* 67:525-544.
- Bryan, G.W., P.E. Gibbs, L.G. Hummerstone and G.R. Burt. (1986). The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Ass. UK* 66:611-640.
- Bushong, S.J., M.C. Ziegenfuss, M.A. Unger and L.W. Hall. (1990). Chronic tributyltin toxicity experiments with the Chesapeake bay copepod *Acartia tonsa*. *Environ. Toxicol. Chem.* 9:359-366.
- Bushong, S.J. and L.W. Hall. (1988). Acute toxicity of tributyltin to selected Chesapeake bay fish and invertebrates. *Wat. Res.* 22(8):1027-1032.
- Cardwell, R.D. and A.W. Sheldon. (1986). A risk assessment concerning the fate and effects of tributyltins in the aquatic environment. In: *Oceans '86* Proceed. Organotin Symposium, Washington, USA.
- Chiles, T.C., P.D. Pendoley, and R.B. Laughlin. (1989). Mechanisms of tri-N-butyltin bioaccumulation by marine phytoplankton. *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 46:859-862.
- Clark, J.R., J.M. Patrick, J.C. Moore, and E.M. Lores. (1987). Waterborne and sediment-source toxicities of six organic chemicals to Grass shrimp (*Palaemonetes pugio*) and Amphioxys (*Branchiostoma caribaeum*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 16:401-407.
- Crijns, O.M., P.B.M. Stortelder, P.C.M. Frintrop, T.E.M. ten Hulscher, J.M. van Steenwijk en F. Wagemaker (1992). **Trifenyyltinverbindingen.** Watersysteemverkenningen, een analyse van de problematiek in aquatisch milieu, RIZA nota 92.014.
- Davidson, B.M., A.O. Valkirs, and P.F. Seligman. (1986). Acute and chronic effects of tributyltin on the mysid *Acanthomysis sculpta*. In: *Oceans '86* Proceed. Organotin Symposium, Washington, USA.
- Davis, A. (1987). Evaluation of the genetic and embryotoxic effects of bis (tri-n-butyl)tin oxide (TBTO), a broad spectrum pesticide, in multiple in vivo and in vitro short-term tests. *Mutat. Res.* 188:65-95.
- Dhiles, P. Pendoley and R.B. Laughlin (1989). Mechanisms of tri-n-butyltin bioaccumulation by marine phytoplankton. *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 46:859-862.
- Dixon, D.R. and H. Prosser. (1986). An investigation of the genotoxic effects of an organotin antifouling compound (bis(tributyltin)oxide) on the chromosomes of the edible mussel *Mytilus edulis*. *Aquat. Toxicol.* 8:185-195.
- Dooley, C.A. and P. Kenis. (1987). Response of bioluminescent bacteria to alkyltin compounds. In: *Proceedings, Oceans '87, Vol.4.* Organotin Symposium, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, pp. 1517-1524.
- Dyrynda, E.A. (1992). Incidence of abnormal shell thickening in the Pacific oyster *Crassostrea gigas* in Poole Harbour (UK) subsequent to the 1987 TBT restrictions. *Mar. Poll. Bull.* 24(3):156-163.
- Evaluatienota Water (1994). Rijkswaterstaat. *Derde Nota waterhuishouding*, vergaderjaar 1993-1994, 21 250, nrs. 27-28
- Evans, S.M., A. Hutton, M.A. Kendall and A.M. Samosir. (1991). Recovery in populations of dogwhelks *Nucella lapillus* suffering from imposex. *Mar. Poll. Bull.* 22(7): 331-333.

- Evans, D.W. and R.B. Laughlin. (1984). Accumulation of bis(tributyl)oxide by the Mud crab, *Rhithropanopeus harrisi*. *Chemosphere* 13:213-219.
- Fent, K. and J.J. Stegeman. (1991). Effects of tributyltin chloride in vitro on the hepatic microsomal monooxygenase system in the fish *Stenotomus chrysops*. *Aquat. Toxicol.* 20:159-168.
- Fent, K. (1992). Embryotoxic effects of tributyltin on the minnow *Phoxinus phoxinus*. *Environ. Poll.* 76:187-194.
- Fent, K. and W. Meier. (1992). Tributyltin-induced effects on early stages of minnows *Phoxinus phoxinus*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 22: 428-438.
- Féral, C., S. Le Gall, M.-C. Martin and C. Lengronne (1987). The neuroendocrine mechanism responsible for sexual inversion of the gonad in the protandrous hermaphroditic mollusc, *Crepidula fornicata* L. *Gen. Comp. Endocrinol.* 65:432-438.
- Ghoneum, M., A.E. Hussein, G. Gill and L.J. Alfred. (1990). Suppression of murine natural killer activity by tributyltin: in vivo and in vitro assessment. *Environ. Res.* 52(2):178-186.
- Gibbs, P.E., P.L. Pascoe and G.R. Burt. (1988). Sex change in the female Dog-whelk *Nucella lapillus*, induced by tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Ass. UK* 68:715-731.
- Hallers-Tjabbes, C.C. ten, J.F. Kemp, J.P. Boon. (1994). Imposex in Whelks (*Buccinum undatum*) from the open North sea: relation to shipping traffic intensities. *Mar. Pollut. Bull.* 22: 311-314.
- Harding, M.J.C., S.K. Bailey and I.M. Davies (1992). UK Department of the Environment TBT imposex survey of the North Sea. Contract PECD 7/8/214. Annex 5: The Netherlands. *Scottish Fisheries Working Paper No. 14/92*, Aberdeen, UK.
- Jonkers, D.A. en J.W. Everts.(1992). Zeewaardig. Afleiding van risiconiveaus voor microverontreinigingen in Noordzee en Waddenzee. Publicatiereeks Gebiedgericht Beleid. nr. 1992/2 DGW en VROM.
- Langston, W.J. and G.R. Burt. (1991). Bioavailability and effects of sediment-bound TBT in deposit-feeding Clams, *Scrobicularia plana*. *Mar. Environ. Res.* 32:61-77.
- Lapota, D., D.E. Rosenberger, M.F. Platter-Rieger and P.F. Seligmen. (1993). Growth and survival of *Mytilus edulis* larvae exposed to low levels of dibutyltin and tributyltin. *Marine Biology* 115 413-419.
- Laughlin, R.B.(1990). Mechanisms of TBT bioaccumulation by marine bivalves molluscs. In: *Proceed. 3^e International Organotin Symposium*, Monaco.
- Laughlin, R.B., W. French, and H.E. Guard. (1988). Accumulation of bis(tributyltin)oxide by the marine mussel *Mytilus edulis*. *Environ. Sci. Technol.* 20:884-890.
- Laughlin, R.B., P. Pendoley and R.G. Gustafson. (1987). Sublethal effects of tributyltin on the hard shell clam *Mercenaria mercenaria*. In: *Oceans 1987*:1494-1498. *Proceed. Organotin Symposium*, Washington, USA.
- Laughlin, R.B., R.B. Johannesen, W. French, H. Guard, and F.E. Brinckman (1985). Structure-activity relationships for organotin compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* 4:343-351.
- Laughlin, R., W. French, H.E. Guard (1983). Acute and sublethal toxicity of tributyltin oxide (TBTO) and its putative environmental product, Tributyltin sulfide (TBTS) to zoal mud crabs, *Rhithropanopeus harrisi*. *Water Air Soil Pollut.* 20:69-79.
- Laughlin, R.B. (1982). Sublethal responses of the tadpoles of the european frog *Rana temporaria* to two tributyltin compounds. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 28:494-499.
- Lawler, I.F. and J.C. Aldrich. (1987). Sublethal effects of bis(tributyltin)oxide on *Crassostrea gigas spat.* *Mar. Poll. Bull.* 18(6):274-278.
- Lee, R.F. (1991). Metabolism of tributyltin by marine animals and possible linkages to effects. *Mar. Environ. Res.* 32:29-35.

- Maguire, R.J. and R.J. Tkacz. (1985). Degradation of the tri-n-butyltin species. *J. Agricul. Food Chem.* **33**:947-953.
- Martin, R.C., D.G. Dixon, R.J. Maguire, P.V. Hodson, R.J. Tkacz. (1989). Acute toxicity, uptake, depuration and tissue distribution of tri-n-butyltin in rainbow trout, *Salmo gairdneri*. *Aquat. Toxicol.* **15**:37-52.
- Mathijssen-Spiekman, J.H. Canton and C.J. Roghair. (1989). Onderzoek naar de toxiciteit van TBTO voor een aantal zoetwaterorganismen. RIVM rapport nr. 668118 001.
- Meent, van de D., T. Aldenberg, J.H. Canton, C.A.M. v Gestel en W. Slooff. (1990). Streven naar waarden. Achtergrondstudie ten behoeve van de nota "Milieukwaliteitsnormering water en bodem". Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne. Bilthoven Rapport no. 670101 001.
- Meador, J.P. (1986). An analysis of photobehavior of *Daphnia magna* exposed to tributyltin. In: *Proceedings Oceans '86*, Vol.3. Organotin Symposium, Washington.
- Mertens, O. en C. van Zwol. (1988). Purperslakken en organotin, een onderzoek naar effecten in de Oosterschelde en de Grevelingen. Rijkswaterstaat, Dienst Getijdewateren, Rapport GWAO-88.039.
- MilBoWa (1991). Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water. Kamerstukken II, 1990-1991, 21 990, nr.1, 's-Gravenhage.
- Moore, D.W., T.M. Dillon and B.C. Suedel. (1991). Chronic toxicity of tributyltin to the marine polychaeta worm, *Neanthes arenaceodentata*. *Aquat. Toxicol.* **21**:181-198.
- Opperhuizen, A. (1994). Opname en bioaccumulatie van organische microverontreinigingen in aquatische ecosystemen uit water, voedsel en sedimenten. In: *Contaminanten in bodems en sediment. Sorptie en biologische beschikbaarheid*. Symposiumverslag, 29 april 1993 te Ede, ISBN 90-369-0024-7, Rijksinstituut voor Kust en Zee/RIKZ, 33-43.
- Pinkney, A.E., L.W. Hall, M.J. Lenkevich, D.T. Burton and S. Zeger. (1985). Comparison of avoidance responses of an estuarine fish *Fundulus heteroclitus* and crustacean *Palaemonetes pugio* to bis (tri-n-butyltin) oxide. *Water Air Soil Poll.* **25**:33-40.
- Quevauviller, P., M. Ewald and O.F.X. Donard (1989). Organotin compounds distribution in estuarine and coastal waters of the Netherlands. *Rapport Université de Bordeaux I*, Projectnr. DGW-950.
- Rice, C.D. and B.A. Weeks. (1990). The influence of in vivo exposure to tributyltin on reactive oxygen formation in oyster toadfish macrophages. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **19**(6):854-857.
- Rice, C.D., J.W. Short and W.B. Stickle. (1989). Uptake and catabolism of tributyltin by blue crabs fed TBT contaminated prey. *Mar. Environ. Res.* **27**:137-145.
- Ringwood, A.H. (1992). Comparative sensitivity of gametes and early developmental stages of a sea urchin species (*Echinometra mathaei*) and a bivalve species (*Isognomon californicum*) during metal exposures. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **22**:288-295.
- Ritchie, L.S., L.A. Berrios-Duran, L.P. Frick and I. Fox. (1964). Molluscicide time-concentration relationship of organotin compounds. *Bull. WHO* **31**: 147-149.
- Roberts, M.H. (1987). Acute toxicity of tributyltinchloride to embryos and larvae of two bivalve molluscs, *Crassostrea virginica* and *Mercenaria mercenaria*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **39**(6):1012-1019.
- Salazar, S.M. and M.H. Salazar.(1990). Bioaccumulation of tributyltin in mussels. In: *Proceedings 3^e International Organotin Symposium*, Monaco.
- Salazar, M.H. and S.M. Salazar. (1991). Assessing site-specific effects of TBT contamination with mussel growth rates. *Mar. Environ. Res.* **32**: 131-150.
- Schweinfurth, H.A. and P. Günzel. (1987). The tributyltins: Mammalian toxicity and risk evaluation for humans. In: *Proceedings, Oceans '87*, Vol.4. Organotin Symposium, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, pp. 1421-1432.

- Short, J.W. and F.P. Thrower. (1986). Accumulation of butyltins in muscle tissue of Chinook salmon reared in sea pens treated with tri-n-butyltin. *Mar. Poll. Bull.* 17(12):542-545.
- Short, J.W. and F.P. Thrower. (1987). Toxicity of tri-n-butyltin to chinook salmon, *Onchorhynchus tshawytscha*, adapted to seawater. *Aquaculture* 61: 193-200.
- Snoey, N.J., A.H. Penninks and W. Seinen. (1987). Biological activity of organotin compounds-an overview. *Environ. Res.* 44:335-353.
- Spooner, N., P.E. Gibbs, G.W. Bryan and L.J. Goad. (1991). The effect of tributyltin upon steroid titres in the female Dogwhelk, *Nucella lapillus* and the development of imposex. *Mar. Environ. Res.* 32:39-49.
- Steinhäuser, K.G., W. Amann, A. Späth and A. Polenz. (1985). Untersuchungen zur aquatischen Toxizität zinnorganischer Verbindungen. *Vom Wasser* 65: band 1985.
- Stephenson, M. (1991). A Field bioassay approach to determining tributyltin toxicity to oysters in California. *Mar. Environ. Res.* 32:51-59.
- Stickle, W.B., J.L. Sharp, S.D. Rice and J.W. Short. (1990). Imposex induction in *Nucella lima* via mode of exposure to tributyltin. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 143(3):165-180.
- Straalen, N.M. van and C.A.J. Denneman. (1989). Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria. *Ecotox. Environ. Saf.* 18:241-251.
- Stromgren, T. and T. Bongard. (1987). The effect of tributyltin oxide on growth of *Mytilus edulis*. *Mar. Poll. Bull.* 18(1):30-31.
- Tas, J.W. (1993). Fate and effects of triorganotins in the aquatic environment. Bioconcentration kinetics, lethal body burdens, sorption and physico-chemical properties. *Ph.D. Thesis*, University of Utrecht, december 1993.
- Thain, J.E., M.J. Waldock and M.E. Waite. (1987). Toxicity and degradation studies of tributyltin and dibutyltin in the aquatic environment. In: *Proceedings, Oceans '87, Vol.4. Organotin Symposium*, IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, pp. 1398-1405.
- Thain, J.E., M.J. Waldock and M. Helm. (1986). The effect of tributyltin on the reproduction of the oyster *Ostrea edulis*. *ICES CM* 1986/E:14.
- Thain, J.E., M.J. Waldock. (1985). The growth of bivalve spat exposed to organotin leachates from antifouling paints. *ICES CM* 1985/E:28.
- Thain, J.E. (1983). The acute toxicity of bis(tributyl tin)oxide to the adults and larvae of some marine organisms. *ICES CM* 1983/E:13.
- Valkirs, A.O., M. Bradley, M. Davidson and P.F. Seligman. (1987). Sublethal growth effects and mortality to marine bivalves from long-term exposure to tributyltin. *Chemosphere* 16:201-220.
- Vries, H. de, A.H. Penninks, N.J. Snoey and W. Seinen. (1991). Comparative toxicology of organotin compounds to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) yolk sac fry. *Sci. Total Environ.* 103:229-243.
- Waldock, M.J., J. Thain and D. Miller. (1983a). The accumulation and depuration of bis(tributyltin)oxide in oysters. *ICES* 1983/E:52.
- Waldock, M.J. and J.E. Thain. (1983b). Shell thickening in *Crassostrea gigas*: organotin antifouling or sediment induced. *Mar. Poll. Bull.* 14:411-415.
- Walsh, M.J. (1985). Effects of organotins on growth and survival of two marine diatoms *Skeletonema costatum* and *Thalassiosira pseudonana*. *Chemosphere* 14:382-392.
- Walsh, M.J. (1986). Lugworm larvae in toxicity tests: survival and development when exposed to organotins. *Environ. Toxicol. Chem.* 5:749.
- Ward, G.S., G.C. Cramm, P.R. Parrish, H. Trachman and A. Slesinger. (1981). Bioaccumulation and chronic toxicity of bis(tributyltin)oxide (TBTO) tests with a saltwater fish. In: *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment*. D.R. Branson and K. Dickson (Eds.), Philadelphia, USA. American Society for Testing and Materials, pp. 134-144.
- Weis, J.S. and K. Kim. (1988). Tributyltin is a teratogen in producing deformities in limbs of the fiddler crab, *Uca pugilator*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17:583-587.

- Weis, J.S., J. Gottlieb and J. Kwiatkowski. (1987). Tributyltin retards regeneration and produces deformities of limbs in the fiddler crab, *Uca pugilator*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **16**:321-326.
- Weis, J.S. and J. Perlmutter. (1987). Effects of tributyltin on activity and burrowing behavior of the Fiddler crab *Uca pugilator*. *Estuaries* **10**(4):342-346.
- Wester, P.W. and J.H. Canton. (1987) Histopathological study of *Poecilia reticulata* (guppy) after long term exposure to bis(tri-n-butyltin)oxide (TBTO) and di-n-butyltindichloride (DBTC). *Aquat. Toxicol.* **10**:143-165.
- Wester, P.W., J.H. Canton, A.A.J. v.Iersel, E.I. Krajnc and H.A.M.G. Vaessen (1990). The toxicity of bis(tri-n-butyltin) oxide (TBTO) and di-n-butylidi chloride (DBTC) in the small fish species *Oryzias latipes* (medaka) and *Poecilia reticulata* (guppy). *Aquat. Toxicol.* **16**:53-72.
- Wong, P.T.S., Y.K. Chau, O. Kramar and G.A. Bengert. (1981). Structure-toxicity relationship of tin compounds on algae. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **39**:483-488.
- Wright, D.A. and W.H. Roosenburg. (1982). Trimethyltin toxicity to larval *Ucapugi lator*: Effects of temperature and salinity. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* **11**:491-495.
- Yamada, H. (1992). Bioconcentration and elimination of bis(tributyltin)oxide and trifenyyltinchloride in several marine fish species. *Wat. Res.* **26**(12):1589-1595.
- Zuolian, C. and A. Jensen (1989). Accumulation of organic and inorganic tin in blue mussel, *Mytilus edulis*, under natural concentrations. *Mar. Pollut. Bull.* **20**:281-286.
- Zwol, C. van en O. Mertens. (1988). Oesters en organotin. Rijkswaterstaat, Dienst Getijdewateren. *Rapportnr. GWAO-88027*.

7 Beleidsoverzicht

7.1 Inleiding

TBT-verbindingen kennen twee belangrijke toepassingsgebieden: in de scheepvaart als aangroeiwerend middel en in de houtverduurzaming. In de Bestrijdingsmiddelenwet worden ze daarom gerekend tot de categorie van de *niet-landbouw*bestrijdingsmiddelen. Daarnaast is er nog een kleine landbouwtoepassing als wondafdekmiddel. Vanwege de uiteenlopende toepassingen van TBT-verbindingen zijn meerdere beleidsinstanties, waaronder WVS, VROM, LNV en V&W betrokken bij de TBT-problematiek.

Het milieubeleid, het waterbeleid en het bestrijdingsmiddelenbeleid zijn op TBT-verbindingen van invloed.

In paragraaf 7.2 worden de beleidsdoelstellingen en de maatregelen waarmee zij bereikt moeten worden beschreven op grond van de beleidsnota's. In paragraaf 7.3 zal het Internationale beleid worden beschreven. De voortgang van het beleid, de effecten van het beleid op watersystemen en de knelpunten komen respectievelijk in paragraaf 7.4 en 7.5 aan de orde.

Tenslotte worden conclusies en aanbevelingen in paragraaf 7.6 gegeven.

7.2 Nationaal Beleid

7.2.1 Milieubeleid

In het Nationaal Milieubeleidsplan (NMP, 1989) en het recent verschenen Nationaal Milieubeleidsplan-2 (NMP-2, 1994) wordt het algemeen milieubeleid beschreven.

In het jaar 2010 moeten de in het beleid geformuleerde milieudoelstellingen en streefwaarden zijn bereikt. Wat betreft het terugdringen van risico's veroorzaakt door hoge concentraties van stoffen zijn in het NMP '89 concrete beleidsdoelstellingen aangegeven. Deze houden in het niet meer overschrijden van het Maximaal Toelaatbaar Risico in 2000 en het streven naar het niet meer overschrijden van het verwaarloosbaar risico in 2010, door middel van preventie en sanering.

7.2.2 Waterkwaliteitsbeleid

Het vigerend waterkwaliteitsbeleid wordt weergegeven in de derde Nota Waterhuishouding (1989). In deze nota worden doelstellingen en hoofdlijnen van het beleid voor de landelijke waterhuishouding aange-

geven. In de recent verschenen Evaluatienota Water (ENW, 1994) worden aanvullende maatregelen geformuleerd voor de beleidsterreinen waarvoor doelstellingen uit de derde Nota niet worden gehaald.

Voor organische microverontreinigingen, waaronder TBT-verbindingen, is het einddoel dat de emissies verminderd worden in de orde van 90%. Hiertoe worden verschillende maatregelen aangegeven. Voor TBT-verbindingen zijn van belang:

- uitvoeren saneringen industriële lozingen als uitwerking van het RAP en NAP. Dit is bij de enige organotin producent in Nederland gebeurd (zie Hoofdstuk 3);
- onderzoek naar en stimuleren van toepassing schone technologie door de industrie;
- intensivering van de vergunningverlening door regelmatige herziening van lozingsvergunningen van grote lozers; intensivering handhaving. Aan producenten van organotinverbindingen wordt in principe alleen nog een lozingsvergunning (in WVO-kader) verleend als de lozing voldoende is beperkt op basis van Best Beschikbare Techniek. De wet baseert zich daarmee op de kaderrichtlijnen voor zwartelijst stoffen van de EG (76/464/EEC). Bij de enige producent van organotinverbindingen in Nederland wordt slib en sludge verkregen via het afvalwaterbehandelingssysteem omgezet tot tin-as in een verbrandingsoven. De emissie naar lucht is gecontroleerd in het kader van de Wet Luchtverontreiniging. Vanuit de resterende reststroom (tin-as) die valt onder de Wet op Chemisch Afvalstoffen (WCA), wordt metallisch tin teruggewonnen.
- vermindering van emissies van TBT-houdende antifouling verven naar oppervlaktewater door:
 - * beperking van toepassing en verkoop. Dit is uitgewerkt door de verkoop van verpakkingen kleiner dan 20 l te verbieden en door het verbod op de toepassing van de TBT-houdende antifouling op plezierjachten kleiner dan 25 meter.
- bevorderen van maatregelen in het buitenland via internationaal overleg.

Met het beleidsstandpunt over de notitie Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water (MilBoWa, 1990) is de effectgerichte normstelling ingevuld. Voor TBTO is in MilBoWa een grenswaarde van 10 ng/l vastgesteld. Voor de betekenis, de afleiding en indicatieve MTR's van TBTX voor zoet- en zoutwater organismen wordt verwezen naar paragraaf 6.6.

De kwaliteitsdoelstellingen vastgelegd met grens- en streefwaarden, houden voor de waterkwaliteitsbeheerder een inspanningsverplichting in.

Maatregelen kunnen door chemische en biologische monitoring op effectiviteit beoordeeld worden. Chemische monitoring in water-, zwevend stof en bodemcompartiment geeft een beeld van het voorko-

men van stoffen en van trends in de tijd van hun concentraties in het milieu. Met behulp van veldgegevens kan een uitspraak gedaan worden over de kwaliteit en kwaliteitsontwikkeling van het betreffende compartiment.

Uit veldgegevens (Hoofdstuk 5) blijkt dat TBT-verbindingen vooral onderzocht zijn in het water en sediment van jachthavens en hier momenteel nog veelvuldig aangetroffen worden. Minder gegevens zijn beschikbaar over het voorkomen van TBT-verbindingen in het sediment van vaargeulen en open wateren. De beperkte gegevens wijzen erop dat TBT-verbindingen in deze systemen kunnen voorkomen in grenswaarde overschrijdende gehalten.

7.2.3 Meerjarenprogramma Hygiëne en Materiaalbescherming

TBT-verbindingen behoren tot de groep van niet-landbouwbestrijdingsmiddelen. Op dit moment wordt gewerkt aan een meerjarenprogramma voor niet-landbouwbestrijdingsmiddelen, de lid 2-middelen (antifouling, houtconserveringsmiddelen, desinfektantia, huishoudelijk toegepaste bestrijdingsmiddelen, etc.).

Dit Meerjarenprogramma Hygiëne en Materiaalbescherming (MJP-H) zal naar verwachting in 1996 verschijnen. Maatregelen met betrekking tot TBT-verbindingen zijn op grond hiervan voorlopig niet te verwachten. Daarom zal vooruitlopend hierop in 1995 een aanpak worden geformuleerd voor een aantal speerpuntsectoren waaronder het gebruik van organotin als aangroeiwerende stof op schepen groter dan 25 meter.

7.3 Internationaal Beleid

Sinds de jaren zeventig zijn er verschillende internationale verdragen opgesteld met het doel dumping en lozing van onder andere TBT-verbindingen tegen te gaan. Zo is er het EG-kader richtlijn uit 1976 tegen lozingen op het oppervlakte water in de EG, het Rijnchemieverdrag van 1976 tegen lozingen in de Rijn en het EG-verdrag van 1980 tegen lozingen naar het grondwater.

De regelgeving is in hoofdzaak gericht op schepen kleiner dan 25 meter lengte. In de Europese Gemeenschap, Scandinavië, Noord-Amerika, Australië en Nieuw Zeeland zijn tributyltinverven verboden voor schepen die kleiner zijn dan 25 meter. In het algemeen geldt het verbod ook voor voorwerpen die gebruikt worden voor maricultuur. De meeste landen sluiten schepen met een aluminium romp uit van het verbod omdat alternatieven voor TBT tot nu toe hoge concentraties koper bevatten, hetgeen ernstige corrosie van aluminium veroorzaakt (Willemsen en Ferrari, 1992a). Alleen in een aantal staten van de Noord-Amerika geldt een totaalverbod op de applicatie van organotinverven. Het betreft de staten Californië, Alaska, Maine en Virginia (Willemsen en Ferrari, 1992b).

Tevens trad in Engeland in 1987 de "Control of Pollution (Antifouling Paints) (Amendment) Regulations 1986" in werking. Hiermee wordt een wettelijke reductie van het gehalte aan organotinverbindingen van verf beoogd van 7,5 naar 5,5%. In 1987 heeft de Parijse Commissie deze maatregelen als aanbeveling aanvaard en neemt hiermee stringenter maatregelen in overweging. In Engeland zullen toelatingsen voor conventionele verven gebaseerd op vrij aanwezige organotinverbindingen ("free association paints") ingetrokken worden. Slechts SPC-verven gebaseerd op tributyltin-copolymeer zullen toegelaten zijn (pers. mededeling J.A. Jonker, ORTEP-Association, 1994).

De EG heeft richtlijnen uitgevaardigd die het gebruik van organotinverven voor kleine schepen en maricultuur voor lidstaten verbieden met ingang van 1990. Verder heeft de Commissie van de Europese Gemeenschappen een voorstel tot wijziging van de Richtlijn 76/464/EEC (betreffende in aquatisch milieu geloosde verontreinigingen) geformuleerd, waarin naast de trifenyltin-verbindingen ook prioriteit wordt toegekend aan het vaststellen van emissiegrenswaarden en kwaliteitsdoelstellingen van TBTO (EG, 1990).

TBT-verbindingen staan op de NAP-lijst van prioritaire stoffen, waarmee tenminste een reductie van 50% van de emissie naar de Noordzee door de verschillende Noordzeelanden nagestreefd moet worden. Voor Nederland speelt hierbij het RAP een belangrijke rol, wat o.a. een reductie van 50% van de TBTX op basis van de Best Beschikbare technieken in 1995 tot doel heeft. Tevens heeft het RAP het teruggingen van de afbraakprodukten (DBT-verbindingen) en van tetrabutyltin tot doel (zie Tabel 7.1).

Opvallend is dat individuele TBT-verbindingen veelvuldig op internationale prioriteiten lijsten voorkomt. Verder kan opgemerkt worden dat binnen het NAP en de derde Noordzee Ministerconferentie geen afspraken zijn gemaakt over mono-, di- en tetrabutyltinverbindingen.

In IMO-kader (International Maritime Organisation) wordt aangegeven dat de huidige overheden nadere aandacht aan de regelgeving van organotin houdende antifouling produkten, gebaseerd op TBTO, zouden moeten geven in de vorm van lozingen en verspreiding, industriële processen (verwijdering en afval), voorlichting aan pleziervaartgebruikers en registratie van gebruik.

In de tussentijdse Ministersconferentie over de Bescherming van de Noordzee (Kopenhagen, 7-8 december 1993) is besloten een speciaal verzoek aan de Internationale Maritieme Organisatie te richten om het gebruik van tributyltin drastisch te verminderen en een totaal verbod in overweging te nemen.

Tabel 7.1: Voorkomen van butyltinverbindingen (individueel of als groep) op prioriteitenlijsten voor emissiereductie in (inter)nationaal verband.

stof	EG-132	VROMz	IRC	RAP	NAP
stofgroep: Tributyltin waaronder tributyltin- acetaat, tributyltin- zouten + andere tributyltinderivaten					X
individuele stof: dibutyltin-dichloride	X	X	X	X	
dibutyltin-oxiden	X	X	X	X	
Dibutyltin-zouten + anderen	X	X	X	X	
Tributyltin-oxide	X	X		X	
Tetrabutyltin	X	X	X	X	

Toelichting bij de afkortingen in de tabel:

EG-132:	lijst van 132 potentiële zwarte-lijststoffen, waarvoor in nationaal beleid gestreefd wordt naar beëindiging van de verontreiniging in de EG, door middel van sanering aan de bron met behulp van de best bestaande technieken; in Nederland wordt dit beleid geïmplementeerd in de WVO. Bovendien worden in geval van EG-Richtlijnen voor specifieke stoffen grenswaarden vastgelegd in AMvB's;
VROMz:	IMP-milieubeheer 1986-1990; zwarte-lijst stoffen; aangemerkte stoffen waarvoor met voorrang EG-richtlijnen worden opgesteld in het kader van de moederrichtlijn 76/464/EEC;
IRC:	werklijst van 83 stoffen waarvoor de Rijnsoeverstaten streven naar beëindiging van de verontreiniging van de Rijn op basis van toepassing van de best beschikbare technieken;
RAP:	lijst van stoffen waarvoor de landen die het Rijn Actieplan ondersteunen programma's dienen op te stellen om de emissies in het Rijnstroomgebied te reduceren met behulp van de stand der techniek; gestreefd wordt naar 50% emissiereductie in 1995 ten opzichte van 1985;
NAP:	lijst van stoffen waarvoor de landen die het Noordzee Actieplan ondersteunen nationale emissiereductieprogramma's opstellen, gericht op minimaal 50% reductie in 1995 ten opzichte van 1985 (lijst Annex A).

7.4 Voortgang beleid

Het gebruik van organotinhoudende antifouling in de recreatievaart wordt inmiddels via regelgeving teruggedrongen. Voor de kustwateren en de zee vormt de recreatievaart echter een geringe belasting. In jachthavens (in binnen- en buitenwater) zijn verhoogde concentraties van TBT-verbindingen waargenomen. Bij effectuering van het voorgenomen beleid zal hier de milieukwaliteit uiteindelijk verbeteren. Ten gevolge van nalevering van TBT uit het sediment kan het echter lang duren voor een herstel waargenomen zal worden.

In het Verenigd Koninkrijk, Frankrijk, Japan en de USA is inmiddels de waterkwaliteit met betrekking tot TBTO op een aantal locaties

verbeterd. Dit is niet het geval in gebieden waar regelmatig gebag-
gerd moet worden. Het is duidelijk dat het verbod van TBT houdende
antifouling in de pleziervaart voldoende is om de reductiedoelstellin-
gen te realiseren. De voorgenomen reductie voor TBT-verbindingen
bedraagt 50% en staat verwoord in de afspraken van de Noordzee
Ministerconferentie.

De belangrijkste belasting is afkomstig van de beroepsvaart. In anti-
fouling-middelen voor de zeescheepvaart worden hoofdzakelijk TBT-
verbindingen als biocide toegepast. De exacte hoeveelheid gebruikte
antifouling is door het internationale karakter van de toepassing moei-
lijk te bepalen. De belasting van het milieu met TBT-verbindingen
door de beroepsvaart zal enerzijds in de haven plaatshebben en ander-
zijds op de scheepvaartroutes geconcentreerd zijn, afhankelijk van het
type antifouling dat op de scheepshuid toegepast is. De afgifte van
TBT-verbindingen aan de waterfase door de conventionele antifouling
(het continue-contact type) is afhankelijk van de turbulentie-snelheid
van het water. Als een schip in de haven ligt is de turbulentie snel-
heid laag en de uitloging lager dan tijdens varen. Terwijl in de haven
juist een grote behoefte is aan een effectieve aangroeiwering. De zo-
genaamde "self polishing copolymer" (SPC's) antifoulings kennen een
turbulentie onafhankelijke uitloging, dat wil zeggen dat de oplossnel-
heid constant is in de tijd en nauwelijks afhankelijk is van de water-
turbulentie (Willemsen en Ferrari, 1992a,b). Op dit moment gebrui-
ken ongeveer 70% van alle zeeschepen SPC's. Hierdoor vermindert
de diffuse belasting met TBT-verbindingen. Dit effect wordt echter
teniet gedaan door de verwachte toename van de zeescheepvaart,
waardoor de diffuse belasting weer toeneemt (Coppoolse en Kersten,
1992).

De emissiereductie wordt op dit moment voornamelijk bewerkstelligd
door richtlijnen voor gebruik van antifouling voor de pleziervaart,
terwijl de belasting veroorzaakt door de pleziervaart relatief klein is.
Zo wordt er volgens het CBS (1987) in 1985 93% van de organotin-
verbindingen afgezet aan de beroepsvaart en 7% aan de pleziervaart.
Verder blijft een groot deel van de TBT-verbindingen volgens schat-
tingen (zie hoofdstuk 5) in jachthavens achter. Inmiddels is het ge-
bruik van TBT-houdende antifouling door de pleziervaart terugge-
bracht van 4050 kg Sn/jaar in 1988, 1805 kg Sn/jaar in 1989 tot 146
kg Sn/jaar in 1990.

Een overzicht van de lozingen van TBT-verbindingen in Nederland in
het Rijnstroomgebied met een prognose van 1995 geeft het volgende
beeld (zie tabel 7.2).

Tabel 7.2: Overzicht van de belasting van het oppervlaktewater in 1985 en 1990 en een prognose voor 1995 voor organotin-verbindingen voor geheel Nederland (Coppoolse en Kersten, 1992).

Organotinverbindingen (Sn) (ton)	Industrie (ton)	Kommunaal (ton)	Diffuus (ton)	Totaal (ton)
1985	3,4	< <	6,7	10,1
1990 reductie	0,3	< <	5,9	6,2 40 %
prognose reductie 1995	0,18	< <	5,5	5,7 45 %
Doelstelling reductie 1995				50 %

< < = geen significante lozing

7.5 Effecten van het beleid op de watersystemen; knelpunten

In verschillende kaders is het beleid erop gericht de reductie van TBT-verbindingen terug te brengen met behulp van brongerichte (preventie) en effectgerichte (sanering) maatregelen. Één van de belangrijkste problemen bij het beperken van het gebruik van giftige antifouling, is het vinden van alternatieven (Willemsen en Ferrari, 1992b). Het simpelweg vervangen van de ene toxische stof door een andere (koper, arseen, tin of triazinen), wat in het verleden herhaaldelijk voorkwam, leidt meestal niet tot een bevredigende oplossing. Voor de beroepsvaart wordt gezocht naar milieu verantwoorde alternatieven, die een schip instaat stellen om 5 jaar te kunnen blijven varen zonder dat het verfsysteem onderhoud behoeft (Vughts, 1990).

In verschillende landen vindt momenteel onderzoek plaats aan de volgende reële alternatieven (Willemsen en Ferrari, 1992b):

- periodiek verwijderen van aangroei, bij voorkeur in combinatie met andere aangroeiwerende systemen, zoals 'non-stick coatings'. Voordelen: niet milieubelastend indien aangroei goed wordt afgevoerd; ver ontwikkelde technieken. Nadelen: eventuele inzet van duikers is kostbaar; de onderliggende coating kan beschadigd worden en schoonmaken werkt niet preventief, waardoor meer brandstof en onderhoud nodig is. De US-Navy test momenteel prototypes van onderwaterrobots, die tijdens stilliggen van het schip aangroei verwijderen (pers. mededeling P.R. Willemsen, TNO-Coatings);
- 'non-stick coatings', eventueel in combinatie met "repellers" (zie verder) waarop de micro-organismen (de microbiologische onderlaag) en daarmee ook bijvoorbeeld zeepokken, geen kans krijgen te hechten. Voordelen: aangroei eenvoudiger te verwijderen, misschien zelfs bij hoge vaarsnelheden, niet milieubelastend. Nadelen: nu nog relatief duur; slijtage tijdens varen; nog in onderzoeksfase (Schmidt *et al.*, 1994).

- "repellers", die in de gebruikte concentraties niet-toxisch zijn. Dit soort stoffen wordt ook door bepaalde organismen (sponzen, stekelhuidigen et cetera) in de natuur geproduceerd om aangroei tegen te gaan. Voordeel: niet milieubelastend. Nadeel: nog in eerste onderzoeksfase.
- het ontwikkelen van coatings waarin de antifouling onoplosbaar verankerd liggen. Met quarternaire ammoniumzouten zijn veelbelovende resultaten behaald.
- minimaliseren organotin uitloging. Dit aspect is reeds in gang gezet met het gebruik van zelfslipende copolymeren.
- elektrochemische hydrolyse met behulp van geleidende coatings. Vermoedelijk wordt fouling niet voorkomen door de elektrische spanning, maar door het ontstaan van toxische stoffen, zoals waterstofperoxyde en chloor- en broomverbindingen. Voordeel: onder invloed van licht zouden de gevormde stoffen snel afgebroken worden en corrosie wordt hiermee ook tegengegaan (Krstajić *et al.*, 1992). Nadeel: ontstaan van mogelijk milieubelastende en vaak vluchtige stoffen zoals organohalogen verbindingen waaronder chloroform, bromoform en hypobromide; de aard en effecten van de gevormde stoffen zijn nog onvoldoende bekend.

Andere alternatieven bieden geen duurzame oplossing. De beste vooruitzichten liggen vermoedelijk in het gebruik van niet-toxische stoffen ("repellers") al dan niet in combinatie met 'non-stick' coatings, onoplosbare actieve componenten en elektrolyse. Bij de uiteindelijke afweging zullen ook productieprocessen van de alternatieven en de invloed op andere milieucompartimenten (atmosfeer) in ogenschouw genomen moeten worden.

Het effectief weren van aangroei op het onderwaterschip heeft als belangrijk voordeel dat kosten bespaard kunnen worden met betrekking tot het brandstofverbruik. Bij het huidige gebrek aan pasklare alternatieven voor het gebruik van TBT-houdende antifouling zal bij het ontwikkelen van maatregelen onder andere een afweging gemaakt moeten worden tussen brandstofverbruik, de verhoogde emissie van vervuilende stoffen via rookgassen (CO₂, PAKs et cetera; zie Wulfraat en Evers, 1993) en het toestaan van giftige stoffen in nieuw te ontwikkelen antifouling.

Om de problemen ten gevolge van diffuse emissie in de kustwater, open zee en in het bijzonder in de internationale havens aan te kunnen pakken zal er internationaal overeenstemming bereikt moeten worden over de beperking van gebruik en emissie. Het bereiken van een dergelijke overeenstemming zal sterk afhankelijk zijn van de technische alternatieven voor antifouling die in de nabije toekomst geboden worden. Het terugbrengen van diffuse emissies is complex. Het terugdringen van het gebruik kan door de afzet te reguleren en beperkingen op te leggen aan de toepassing en richtlijnen voor de gebruiker. Waterkwaliteitsbeheerders hebben sedert 1991 een beperkte opsporingsbevoegdheid voor overtredingen van voorschriften krachtens de Bestrijdingsmiddelenwet (Crijns *et al.*, 1992).

Controle welke antifouling op een schip aanwezig is, is hiermee mogelijk geworden.

Naast de diffuse verspreiding van TBT-verbindingen door de toepassing van antifouling-verven, kunnen deze verbindingen in tweede instantie nogmaals een bron van verontreiniging vormen door ophoping in het sediment. TBT-verbindingen kunnen onder bepaalde omstandigheden een sterke neiging vertonen om aan zwevend stof te adsorberen (zie hoofdstuk 4). De opmerkelijk hoge persistentie in het sediment maakt dat sterk verontreinigd sediment zelf een bron van verontreiniging kan gaan vormen en dat het meerdere jaren kan duren voor dat reductie maatregelen zich zullen weerspiegelen in een significante afname van tributyltinverbindingen in de waterfase (zie § 5.4). Een probleem vormen de scheepvaartroutes en de havens die regelmatig gebaggerd moeten worden, waardoor de aan zwevend stof gesedimenteerde organische tinverbindingen geresuspendeerd worden (zie § 5.4; Downson *et al.*, 1992). Een aanscherping van het baggerspeciebeleid in de zoute wateren door ook te toetsen op TBT-verbindingen zou een aanvullende maatregel kunnen zijn om verspreiding van TBT-verbindingen in zee verder tegen te gaan.

7.5 Conclusies en aanbevelingen

Conclusies

Nationaal beleid

Het huidige en voorgenomen beleid met betrekking tot TBT-verbindingen is enerzijds gericht op vermindering van emissies uit puntbronnen (productiebedrijven, scheepswerven etc.). Emissies bij productiebedrijven zijn nagenoeg gesaneerd. Aanvullende maatregelen in het bijzonder bij scheepswerven zijn evenwel nog mogelijk en zinvol te overwegen.

Anderzijds is het beleid gericht op vermindering van de diffuse emissie van TBT-verbindingen. Dit beleid is tot op heden ontoereikend om de problemen op te lossen. Vooral de zeescheepvaart veroorzaakt emissies van TBTX (> 97 %). Echter, voor deze tak van scheepvaart is nog geen specifiek beleid geformuleerd. Momenteel is alleen een verbod op organotinhoudende antifouling in de recreatievaart ingesteld. De effectiviteit van dit verbod is nog niet in alle watersystemen zichtbaar. Handhaving en controle zijn instrumenten die daarbij maximaal moeten worden ingezet.

Het Meerjarenprogramma Hygiëne en Materiaalbescherming, waarin het beleid voor o.m. antifoulingmiddelen nader vormgegeven moet worden, heeft vertraging opgelopen en zal pas in 1996 verschijnen. Maatregelen op basis van dit programma zijn op korte termijn evenmin te verwachten.

Internationaal

Gezien de grensoverschrijdende problematiek van TBTX door de zeescheepvaart, is het noodzakelijk dat ook in internationaal kader emissiereducerende maatregelen worden genomen. Internationaal beleid voor het terugdringen van het gebruik van organotinhoudende verven in de beroepsvaart verkeert echter pas in de beginfase. Op de Ministersconferentie over de Bescherming van de Noordzee (Kopenhagen, 7-8 december 1993) is besloten een speciaal verzoek aan de Internationale Maritieme Organisatie te richten om het gebruik van tributyltin drastisch te verminderen en een totaal verbruiksverbod in overweging te nemen.

De doelstelling in het Noordzee-actieplan om de toevoer van gevaarlijke stoffen via rivieren en estuaria naar de Noordzee met tenminste 50 % te reduceren in 1995 ten opzichte van 1985, zal voor de organotinverbindingen niet gehaald worden. Voor het Nederlandse Rijnstroomgebied wordt verwacht dat de diffuse emissies in 1995 niet zullen afnemen ten opzichte van 1985.

Restricties op TBT-gebruik moeten niet beperkt blijven tot nationale wetgevingen maar internationaal vastgelegd worden, eventueel met prioriteit in landen rond de Noordzee.

Daarom moeten voorgestelde maatregelen worden ingebracht in de "International Maritime Organisation" (IMO) en de International Council for the Exploration of the Sea (ICES).

Gevolgen voor de watersystemen

De huidige alarmerende toestand van de watersystemen geeft aan dat dringend maatregelen gewenst zijn.

Onderzoek heeft aangetoond dat schadelijke effecten van TBT-verbindingen optreden op organismen die leven in of op de bodem (ten Hallers-Tjabbes, 1994) en de "surface microlayer" van de Noordzee (Karbe, 1992). Onderzoek naar duurzame alternatieven, anders dan het gebruik van toxische stoffen, moet gestimuleerd worden. Tussentijds zal gezocht moeten worden naar methoden om het TBT-gebruik en de TBT-uitloging uit de gebruikte antifoulings zoveel mogelijk te minimaliseren. Hierbij kan gedacht worden aan het effectiever aanbrengen van de verf op scheepshuiden, aan betere opvangsystemen voor verfschilvers bij scheepswerven, aan windafscherming om verwaaiing te voorkomen, gesloten straal- en verfsystemen en aan het toepassen van zelfslipende copolymere antifoulings met een lagere TBT-afgiftesnelheid dan de huidige SPM-verven ($\ll 1 \mu\text{g. cm}^{-2}.\text{dag}^{-1}$).

Het monitoren van TBT-verbindingen is noodzakelijk om voorgenomen maatregelen te controleren en de ontwikkeling van de water- en waterbodemkwaliteit in de tijd te kunnen volgen. In het verleden werd volstaan met de analyse van totaal tin. Sinds kort bestaan betrouwbare analysetechnieken om butyltinverbindingen afzonderlijk te bepalen. Op dit moment worden bij verschillende instellingen (RIKZ, IVM, RITOX en TNO) analyses van TBT-, DBT en MBT-verbindingen uitgevoerd. Uit de meeste resultaten blijkt dat TBT-verbindingen in het sediment de grenswaarde ruim overschrijden en dat de concentra-

ties nog geen duidelijke afname in de tijd laten zien. Dit betekent dat TBT-verbindingen meer aandacht zou moeten krijgen en voorlopig niet van de I-lijst afgevoerd kunnen worden. Op een aantal lokaties, zoals in jachthavens en langs drukke scheepvaartroutes moet zelfs intensiever gemeten worden, zowel in de waterfase - eventueel met behulp van biologische monitoring - als in het sediment.

Aanbevelingen

1. Het Meerjarenprogramma Hygiëne en Materiaalbescherming moet versneld beschikbaar komen om de problemen met TBT-verbindingen op korte termijn aan te pakken.
2. Gezien het omvangrijke en specifieke gebruik in de zeescheepvaart moet op korte termijn een internationaal totaal verbruiksverbod worden nagestreefd.
3. De effectiviteit van het gebruiksverbod op TBTX bevattende antifoulingsmiddelen moet onderzocht worden.
4. Onderzoek naar duurzame alternatieven moet gestimuleerd worden.
5. Daarnaast moeten methoden gezocht worden om het TBTX-gebruik en de TBT-uitloging uit de gebruikte antifoulings te minimaliseren.
6. TBT-, DBT en MBT-verbindingen verdienen meer aandacht in monitoringsprogramma's. Hierbij moet ook in sediment worden gemeten.

7.6 Literatuur

- Cleary, J.J. (1990). Organotins in coastal waters of southwest England: an assessment of environmental recovery, 3rd International Organotin Symposium, Monaco, 1990.
- Coppoolse, J. en H. Kersten. Emissiereductie Rijn- en Noordzee Actieplan. Tussensstand en Prognose. RIZA Nota 92.065, 47 p.
- Derde Nota Waterhuishouding. Water voor nu en Later. Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, 21 250, nrs. 1-2, 's-Gravenhage, 1989.
- Dowson, P.H., D. Pershke, J.M. Bubb and J.N. Lester (1992). Spatial distribution of organotins in sediments of lowland river catchments. *Environ. Poll.* 76:259-266.
- Evaluatienota Water (1994). Rijkswaterstaat. *Derde Nota waterhuishouding*, vergaderjaar 1993-1994, 21 250 nrs.nr. 27-28.
- Hallers-Tjabbes, C.C. ten, J.F. Kemp and J.P. Boon (1994). Imposex in whelks (*Buccinum undatum*) from the open North Sea: relation to shipping traffic intensities. *Mar. Pollut. Bull.* 22:311-314.
- Jonkers, D.A. en J.W. Everts (1992). Zeewaardig. Afleiding van risiconiveaus voor microverontreinigingen in Noordzee en Waddenzee. Rapport nr. 1992/2. VROM-DGM en RWS-DGW, 94 p.
- Karbe, L. (1992). Toxicity of surface microlayer, subsurface water and sediment elutriates from the German Bight: summary and conclusions. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 91:197-201.

- Kooij, L.A. van der (1990). Modderen met bagger. Een reconstructie van de ontwikkeling van normstelling en analysemethoden. *RIZA Werkdocument 90.14X*, 44p.
- Krstajić, N., V.D. Jović, B. Bilen and Z. Nikolić (1992). An attempt for providing simultaneous cathodic protection and antifouling of ships in sea water. *Int. Shipbuild. Progr.* **39** (419):279-285.
- Langston, W.J. and G.R. Burt (1991). Bioavailability and effects of sediment-bound TBT in deposit-feeding Clams, *Scrobicularia plan.* *Mar. Environ. Res.* **32**:61-77.
- Mee, L.D. and S.W. Fowler (1991). Organotin biocides in the marine environment: a managed transient? *Mar. Environ. Res.* **32**:1-5.
- MilBoWa (1991). Milieukwaliteitsdoelstellingen Bodem en Water. Kamerstukken II, vergaderjaar 1990-1991, *21 990 nr. 1*, 's-Gravenhage.
- Ministeriële verklaring van de derde internationale conferentie over de bescherming van de Noordzee. North Sea Conference, The Hague, March 7 - 8, 1990.
- Nationaal Milieubeleidsplan (NMP). Tweede Kamer, vergaderjaar 1988-1989, *21 137*, nrs.1-2, 's-Gravenhage, 1989.
- Nationaal Milieubeleidsplan plus (NMP-plus). Tweede Kamer, vergaderjaar 1989-1990, *21 137*, nr. 20, 's-Gravenhage, 1991.
- Nationaal Milieubeleidsplan-2 (NMP-2). Milieu als maatstaf. Tweede Kamer, vergaderjaar 1993-1994, *23 560*, nrs. 1-2, 's-Gravenhage, 1993.
- Ritsema, R. and R.W.P.M. Laane (1991). Butyltins in marine waters of the Netherlands in 1988 and 1989; concentrations and effects. *Mar. Environ. Res.* **32**:243-260.
- Schmidt, D.L., C.E. Coburn, B.M. DeKoven, G.E. Potter, G.F. Meyers and D.A. Fisher (1994). Water-based non-stick coatings. *Nature* **368**:39-41.
- De verontreiniging van de Rijn, Tweede Kamer Vergaderjaar 1989-1990, *12 872*, 's-Gravenhage.
- Vughts, F.F. (1990). Aangroeiwerende verven (antifouling paints). *NTT de zee* **19(5)**:148-150.
- Willemsen, P.R. en G.M. Ferrari (1992a). Emissies van organotin naar Nederlands oppervlaktewater. *TNO-rapport C 92.1004*.
- Willemsen, P.R. en G.M. Ferrari (1992b). Aangroeiwering: stand van zaken en ontwikkeling. *TNO-rapport C 92.1003*.
- Wulffraat, K.J. and E.H.G. Evers (1993). Atmospheric emissions of microcontaminants from North Sea ship traffic. *Report GWWS-93.157x*, National Institute for Coastal and Marine Management\RIKZ, The Hague.

Lijst met bijlagen

- Bijlage 1: SimpleBox modeldefinities, invoergegevens, stofeigenschappen en resultaten.
- Bijlage 2: Risico-schatting aquatische organismen conform CTB-beslisbomen.
- Bijlage 3: Bioconcentratiefactoren van TBT.
- Bijlage 4: NOEC's van TBT en DiBT voor zoet, brak en zout water.

Bijlage 1: SIMPLEBOX modeldefinitie, invoergegevens, stofeigenschappen en resul- taten.

November 1993 SimpleBox vs 1.0 (930801)
SIMPLEBOX MODEL DEFINITION

COMPOUND PROPERTIES			User	Form	Val	Used
(A)	COMPOUND NAME		TBT+		HYPO	TBT+
(A)	FORMULA		Sn(C4H9)3+		HyPo	Sn(C4H9)3+
(A)	MOL WEIGHT	[g.mol-1]	2.90E+02		250	2.90E-01 kg.mol-1
(A)	Kow	[m(w)3.m(o)-3]	6.31E+03		1E+05	6.31E+03 -
(A)	VAPOR PRESSURE	[Pa]	8.50E-05		1E-03	8.50E-05 Pa
(A)	SOLUBILITY	[mg.l-1]	1.90E+00	5E+01		6.55E-03 mol.l.m-3
(A)	PASSreadytest	[y/n]	n		n	n
(D)	STND(water)	[g.l-1]	3.00E-06	4E-03		1.03E-05 mol.l.m-3
(D)	STND(sed)	[g.kg(d)-1]		7E-03		2.39E-05 mol.l.kg-1
(D)	STND(soil)	[g.kg(d)-1]		9E-04		3.26E-06 mol.l.kg-1
(D)	STND(grndwater)	[g.l-1]		3E-06		1.03E-05 mol.l.m-3
(D)	STND(air)	[g.m-3]		3E-08		8.73E-11 mol.l.m-3
(A)	K(air-water)	[-]	8.44E-06	5E-06		8.44E-06 -
(A)	TEMPERATURE	[deg. C]	1.20E+01		12	2.85E+02 K
(A)	K(susp-water)	[-]		6E+02		5.78E+02 -
(A)	Kp(susp)	[l.kg(d)-1]	2.31E+03	6E+02		2.31E+03 l.kg-1
(A)	CORG(susp)	[% C]	1.00E+01		10	1.00E-01 -
(A)	K(bio-water)	[-]		3E+02		3.16E+02 -
(A)	BCF(fish)	[l.kg(w)-1]		3E+02		2.93E+02 l.kg-1
(A)	FAT(fish)	[vol %]			5	5.00E-02 -
(A)	K(sed-water)	[-]		1E+03		1.16E+03 -
(A)	Kp(sed)	[l.kg(d)-1]	2.31E+03	4E+02		2.31E+03 l.kg-1
(A)	CORG(sed)	[% C]	5.80E+00		5	5.80E-02 -
(A)	K(soil1-water)	[-]		3E+02		3.16E+02 -
(A)	Kp(soil1)	[l.kg(d)-1]		3E+02		3.16E+02 l.kg-1
(A)	CORG(soil1)	[% C]			5	5.00E-02 -
(A)	K(soil2-water)	[-]		3E+02		3.16E+02 -
(A)	Kp(soil2)	[l.kg(d)-1]		3E+02		3.16E+02 l.kg-1
(A)	CORG(soil2)	[% C]			5	5.00E-02 -
(A)	K(soil3-water)	[-]		3E+02		3.16E+02 -
(A)	Kp(soil3)	[l.kg(d)-1]		3E+02		3.16E+02 l.kg-1
(A)	CORG(soil3)	[% C]			5	5.00E-02 -

ENVIRONMENT CHARACTERISTICS			User	Form	Val	Used
(A)	SYSTEM NAME		Yacht-basin		NETH	Yacht-basin
(D)	VOLUME(air)	[m3]		8E+06		7.50E+06 m3
(D)	VOLUME(water)	[m3]	2.50E+04	2E+04		2.50E+04 m3
(D)	VOLUME(susp)	[m3]		2E+00		1.50E+00 m3
(D)	VOLUME(bio)	[m3]	1.00E-10	2E-01		1.00E-10 m3
(D)	VOLUME(sed)	[m3]		2E+02		2.25E+02 m3
(D)	VOLUME(soil1)	[m3]	1.00E-10	2E+02		1.00E-10 m3
(D)	VOLUME(soil2)	[m3]	1.00E-10	7E+02		1.00E-10 m3
(D)	VOLUME(soil3)	[m3]	1.00E-10	4E+00		1.00E-10 m3
(D)	SYSTEMAREA	[km2]	7.50E-03		37975	7.50E+03 m2
(D)	AREAFRAC(water)	[%]	1.00E+02		12.5	1.00E+00 -
(D)	AREAFRAC(soil1)	[%]			41.5	4.15E-01 -
(D)	AREAFRAC(soil2)	[%]			45	4.50E-01 -
(D)	AREAFRAC(soil3)	[%]			1	1.00E-02 -
(A)	HEIGHT(air)	[m]			1000	1.00E+03 m
(A)	DEPTH(water)	[m]	2.50E+00		3	2.50E+00 m
(A)	SUSP(water)	[mg.l-1]	1.50E+01		15	1.50E-02 kg.m-3
(A)	FRwater(susp)	[-]	9.00E-01		0.9	9.00E-01 -
(A)	BIO(water)	[mg.l-1]			1	1.00E-03 kg.m-3
(A)	FRwater(bio)	[-]			0.95	9.50E-01 -
(A)	DEPTH(sed)	[cm]	3.00E+00		3	3.00E-02 m
(A)	FRwater(sed)	[-]	8.00E-01		0.8	8.00E-01 -
(A)	DEPTH(soil1)	[cm]			5	5.00E-02 m
(A)	DEPTH(soil2)	[cm]			20	2.00E-01 m
(A)	DEPTH(soil3)	[cm]			5	5.00E-02 m
(A)	FRair(soil)	[-]			0.2	2.00E-01 -
(A)	FRwater(soil)	[-]			0.4	4.00E-01 -
(A)	FRsolid(soil)	[-]			0.4	4.00E-01 -
(A)	RHOSolid	[kg.m-3]	2.50E+03		2500	2.50E+03 kg.m-3

DEFINITION

(D) TAU(air)	[d]		2E-04		1.53E+01 s
(A) WINDspeed	[m.s-1]			5	5.00E+00 m.s-1
(D) TAU(water)	[d]	7.20E+01	1E-04		6.22E+06 s
(A) STREAMS	[m3.s-1]	4.02E-03		2600	4.02E-03 m3.s-1
(A) RUNOFF	[m3.s-1]		2E-14		1.58E-14 m3.s-1

LOADING PARAMETERS

		User	Form	Val	Used
DIRECT EMISSIONS					
(D) Edirect(air)	[t.y-1]	0.00E+00	1E-09		1.05E-13 mol.s-1
(D) Edirect(water)	[t.y-1] year	4.00E-03	1E-09		4.37E-07 mol.s-1
(D) Edirect(water)	[t.y-1] summer	8.00E-03	1E-09		8.75E-07 mol.s-1
(D) Edirect(water)	[t.y-1] winter	2.00E-03	1E-09		2.19E-07 mol.s-1
(D) Edirect(soil1)	[t.y-1]	1.00E-09	1E-09		1.09E-13 mol.s-1
(D) Edirect(soil2)	[t.y-1]	0.00E+00	1E-09		1.05E-13 mol.s-1
(D) Edirect(soil3)	[t.y-1]	0.00E+00	1E-09		1.05E-13 mol.s-1
(A) PRODUCTION	[t.y-1]	0.00E+00	1E-06		1.05E-10 mol.s-1
(A) POPULATION	[inh]	0.00E+00	3E+00		2.63E+00 inh
(A) EMISfact(air)	[%]	0.00E+00		0.1	1.00E-03 -
(A) EMISfact(water)	[%]	0.00E+00		0.1	1.00E-03 -
(A) EMISfact(soil1)	[%]	1.00E-01		0	1.00E-03 -
(A) EMISfact(soil2)	[%]	0.00E+00		0.1	1.00E-03 -
(A) EMISfact(soil3)	[%]	0.00E+00		0.1	1.00E-03 -

EMISSIONS VIA SEWAGE TREATMENT PLANT

(D) Estp(air)	[t.y-1]	0.00E+00	1E-10		1.05E-14 mol.s-1
(D) Estp(water)	[t.y-1]	0.00E+00	2E-10		2.10E-14 mol.s-1
(D) Estp(susp)	[t.y-1]	0.00E+00	4E-23		4.84E-27 mol.s-1
(D) Estp(soil2)	[t.y-1]	0.00E+00	6E-10		6.29E-14 mol.s-1
(A) CONCstp(water)	[g.l-1]	0.00E+00	5E+00		1.81E+01 mol.m-3
(A) CONCstp(susp)	[g.kg(d)-1]	0.00E+00	1E+04		4.18E+01 mol.kg-1
(A) CONCstp(sludge)	[g.kg(d)-1]	0.00E+00	2E+04		5.43E+01 mol.kg-1
(A) EFFLUENT(stp)	[m3.d-1]	1.00E-10	4E-01		1.16E-15 m3.s-1
(A) SOLIDS(stp)	[kg(d).d-1]	1.00E-10	2E-01		1.16E-15 kg.s-1
(A) SUSPeft(stp)	[mg.l-1]	1.00E-10	40		1.00E-13 kg.m-3
(A) STPcapacity	[eq]	0.00E+00	2E+00		2.49E+00 eq
(A) STPload	[kg.d-1]	0.00E+00	3E-09		1.05E-13 mol.s-1
(A) ACTIVetime	[d.y-1]	3.65E+02		365	1.00E+00 -
(A) FR(effstp)	[-]	0.00E+00		0.2	2.00E-01 -
(A) FR(sludgestp)	[-]	0.00E+00		0.6	6.00E-01 -
(A) FR(volatstp)	[-]	0.00E+00		0.1	1.00E-01 -

IMPORT

(D) IMPORT(air)	[t.y-1]	1.00E-10	4E-01		1.09E-14 mol.s-1
(A) AIRinflow	[m3.s-1]	0.00E+00	5E+05		4.89E+05 m3.s-1
(A) CONCimp(air)	[g.m-3]	0.00E+00	3E-08		8.73E-11 mol.m-3
(D) IMPORT(water)	[t.y-1]	1.00E-10	9E-12		1.09E-14 mol.s-1
(A) WATERinflow	[m3.s-1]	1.00E-10	4E-03		1.00E-10 m3.s-1
(A) CONCimp(water)	[g.l-1]		3E-06		1.03E-05 mol.m-3
(D) IMPORT(susp)	[t.y-1]	1.00E-10	8E-13		1.09E-14 mol.s-1
(A) SUSPimport	[mg.l-1]			4E+01	3.70E-02 kg.m-3
(A) CONCimp(susp)	[g.kg(d)-1]		7E-03		2.39E-05 mol.kg-1

TRANSFORMATION PROCESSES

		User	Form	Val	Used
(D) kdeg(air)	[d-1]	0.00E+00	2E-03		2.30E-08 s-1
(A) krad(OH)	[d-1]	0.00E+00		4E-03	5.01E-08 s-1
(D) kdeg(water)	[d-1]	0.00E+00	4E-02		4.75E-07 s-1
(A) kdeg(test)	[d-1]	4.10E-02	7E-04		4.10E-02 d-1
(A) BACT(test)	[cfu.ml-1]	0.00E+00		4E+04	4.00E+04 cfu.ml-1
(A) BACT(water)	[cfu.ml-1]	0.00E+00		4E+04	4.00E+04 cfu.ml-1
(D) kdeg(sed)	[d-1]	1.40E-03	2E+00		1.62E-08 s-1
(A) BACT(sedwater)	[cfu.ml-1]		2E+09	5E+09	2.25E+09 cfu.ml-1
(A) FRdisslvd(sed)	[mol %]		7E-02		6.92E-04 -
(D) kdeg(soil1)	[d-1]		5E-03		5.26E-08 s-1
(D) kdeg(soil2)	[d-1]		5E-03		5.26E-08 s-1
(D) kdeg(soil3)	[d-1]		5E-03		5.26E-08 s-1
(A) BACT(soilwater)	[cfu.ml-1]		4E+06	2E+06	3.50E+06 cfu.ml-1
(A) FRdisslvd(soil)	[mol %]		1E-01		1.27E-03 -

INTERMEDIA TRANSFER PROCESSES		User	Form	Val	Used
AIR/WATER and AIR/SOIL EXCHANGE					
(D) DRYDEPaerosol	[m(air).s-1]	1.00E-10	5E-04		1.00E-10 m.s-1
(A) FRass(aerosol)	[-]		5E-01		5.41E-01 -
(A) AEROSOLdeprate	[cm.s-1]			1E-01	1.00E-03 m.s-1
(D) WASHOUT	[m(air).s-1]	1.00E-10	4E-03		1.00E-10 m.s-1
(A) RAINrate	[mm.y-1]			8E+02	2.41E-08 m.s-1
(A) SCAVratio	[-]		2E+05		1.63E+05 -
(D) GASABS(water)	[m(air).s-1]	1.00E-10	2E-03		1.00E-10 m.s-1
(D) VOLAT(water)	[m(water).s-1]		2E-15		1.84E-15 m.s-1
(A) kaw(air)	[m.s-1]		4E-03	1E-03	3.94E-03 m.s-1
(A) kaw(water)	[m.s-1]		5E-05	1E-05	5.00E-05 m.s-1
(D) GASABS(soil1)	[m(air).s-1]		3E-05		3.22E-05 m.s-1
(D) VOLAT(soil1)	[m(soil).s-1]		2E-12		1.87E-12 m.s-1
(D) GASABS(soil2)	[m(air).s-1]		3E-05		3.22E-05 m.s-1
(D) VOLAT(soil2)	[m(soil).s-1]		2E-12		1.87E-12 m.s-1
(D) GASABS(soil3)	[m(air).s-1]		3E-05		3.22E-05 m.s-1
(D) VOLAT(soil3)	[m(soil).s-1]		2E-12		1.87E-12 m.s-1
(A) kasl(air)	[m.s-1]		4E-03	1E-03	3.94E-03 m.s-1
(A) kasl(soilair)	[m.s-1]			6E-06	5.56E-06 m.s-1
(A) kasl(soilwater)	[m.s-1]			6E-10	5.56E-10 m.s-1
SUSP/WATER and BIO/WATER PARTITIONING					
(D) TRANS(susp-wat)	[m(susp)3.s-1]		3E-05		2.89E-05 m3.s-1
(D) TRANS(wat-susp)	[m(wat)3.s-1]		2E-02		1.67E-02 m3.s-1
(A) EQUtime(susp)	[hr]			1E+01	3.60E+04 s
(D) TRANS(bio-wat)	[m(bio)3.s-1]		2E-16		1.81E-16 m3.s-1
(D) TRANS(wat-bio)	[m(wat)3.s-1]		6E-14		5.71E-14 m3.s-1
(A) EQUtime(bio)	[hr]		1E+02		3.83E+05 s
WATER/SEDIMENT EXCHANGE					
(D) GROSSsedrate	[m(sed).s-1]	1.00E-10	1E-10		1.00E-10 m.s-1
(A) SETTlvelocity	[m(water).s-1]	1.00E-10		3E-05	1.00E-10 m.s-1
(D) RESUSPrate	[m(sed).s-1]		-1.E-11		-1.49E-11 m.s-1
(A) PROD(susp)	[kg(d).d-1]			0E+00	0E+00 kg.s-1
(A) NETsedrate	[m.s-1]		2E-11		2.36E-11 m.s-1
(D) ADSORB(sed)	[m(water).s-1]		3E-08		2.75E-08 m.s-1
(D) DESORB(sed)	[m(sed).s-1]		2E-11		2.38E-11 m.s-1
(A) kws(water)	[m.s-1]			3E-06	2.78E-06 m.s-1
(A) kws(sed)	[m.s-1]			3E-08	2.78E-08 m.s-1
SOIL TO WATER TRANSFER					
(D) RUNOFF(soil1)	[m(soil).s-1]	1.00E-10	1E-20		1.00E-10 m.s-1
(D) RUNOFF(soil2)	[m(soil).s-1]	1.00E-10	1E-20		1.00E-10 m.s-1
(D) RUNOFF(soil3)	[m(soil).s-1]	1.00E-10	1E-20		1.00E-10 m.s-1
(A) FRACrun(soil1)	[-]	1.00E-10		5E-01	1.00E-10 -
(A) FRACrun(soil2)	[-]	1.00E-10		5E-01	1.00E-10 -
(A) FRACrun(soil3)	[-]	1.00E-10		5E-01	1.00E-10 -
(A) EROSION(soil1)	[mm.y-1]	1.00E-10		0E+00	3.17E-21 m.s-1
(A) EROSION(soil2)	[mm.y-1]	1.00E-10		0E+00	3.17E-21 m.s-1
(A) EROSION(soil3)	[mm.y-1]	1.00E-10		0E+00	3.17E-21 m.s-1
TRANSPORT FROM SYSTEM					
(D) BURIAL(sed)	[m(sed).s-1]		1E-10		1.00E-10 m.s-1
(D) LEACH(soil1)	[m(soil).s-1]	0E+00	8E-21		7.63E-21 m.s-1
(D) LEACH(soil2)	[m(soil).s-1]	0E+00	8E-21		7.63E-21 m.s-1
(D) LEACH(soil3)	[m(soil).s-1]	0E+00	8E-21		7.63E-21 m.s-1
(A) FRACinf(soil1)	[-]	1.00E-10		4E-01	1.00E-10 -
(A) FRACinf(soil2)	[-]	1.00E-10		4E-01	1.00E-10 -
(A) FRACinf(soil3)	[-]	1.00E-10		4E-01	1.00E-10 -

TABLE 3: ANALYSIS REPORT

DOCUMENTATION

Model version SimpleBox vs 1.0 (930801), Lotus123 version
 Model files SIMBOX.bat(930801); SIMBOX10.wk1(930801);
 SIMINT10.exe(930801); SPLITRES.exe(910212)
 Date and time of analysis 11/24/93 16:27
 Analyst E. Evers
 Description of the analysis: Computation antifouling (TBT) in yacht-basin

DATA USED

COMPOUND	TBT+	SYSTEM	yacht-basin
MOL WEIGHT	290.04 g.mol-1	SYSTEM AREA	0.0075 km2
LOG KOW	3.80	AREA WATER	0.0075 km2
VAPOR PRESSURE	8.5E-05 Pa	AREA NATURAL SOIL	0 km2
SOLUBILITY	1.9E-03 g.l-1	AREA AGRICULTURAL SOIL	0 km2
HENRY'S LAW CONSTANT	0.02 Pa.m3.mol-1	AREA OTHER SOIL	0.000075 km2
KP (suspended matter)	2309 l.kg-1	RESIDENCE TIME AIR	0.0 d
KP (sediment)	2309 l.kg-1	RESIDENCE TIME WATER	72.0 d
KP (natural soil)	316 l.kg-1	EFFLUENT STP	2.8E+06 m3.d-1
KP (agricultural soil)	316 l.kg-1	DILUTION FACTOR	3.47E+12 [-]
KP (other soil)	316 l.kg-1	SLUDGE PRODUCTION STP	0 kg.d-1
DEGRADATION RATE (air)	2.0E-03 d-1	QUALITY STANDARD (wat)	30 µg.l-1
DEGRADATION RATE (water)	4.1E-02 d-1	QUALITY STAND (sedim)	6.9E-03 g.kg-1
DEGRADATION RATE (sediment)	1.4E-03 d-1	QUALITY STAND (soil)	9.5E-04 g.kg-1
DEGRADATION RATE (soil)	4.5E-03 d-1	QUAL STAND (groundw)	3.0E-06 g.l-1

FATE

*DIRECT EMISSION TO AIR	9.6E-10 t.y-1	*EXPORT WITH AIR	1.2E-09 t.y-1
*DIRECT EMISSION TO WATER	4.1E-03 t.y-1	*EXPORT WITH WATER	9.8E-04 t.y-1
*DIRECT EMISSION TO SOIL	2.9E-09 t.y-1	TOTAL EXPORT	9.85E-04 t.y-1
*EMISSION from STP to AIR	9.6E-11 t.y-1	*BURIAL IN SEDIMENT	3.1E-06 t.y-1
*EMISSION from STP to WATER	1.9E-10 t.y-1	*LEACHING TO GROUNDWATER	2.6E-19 t.y-1
*EMISSION with WWTP SLUDGE	5.7E-10 t.y-1	TOTAL ACCUMULATION	3.13E-06 t.y-1
TOTAL EMISSIONS	4.05E-03 t.y-1		
		*DEGRADATION in AIR	4.3E-16 t.y-1
*IMPORT with AIR	1.0E-10 t.y-1	*DEGRADATION in WATER	2.9E-03 t.y-1
*IMPORT with WATER	2.0E-10 t.y-1	*DEGRADATION SEDIMENT	6.5E-05 t.y-1
TOTAL IMPORT	3.00E-10 t.y-1	*DEGRADATION in SOIL	7.0E-19 t.y-1
		TOTAL DEGRADATION	2.98E-03 t.y-1

DISTRIBUTION & RISK

WHOLE YEAR

	CONCENTRATION	RISK QUOTIENT	DISTRIBUTION
AIR	7.9E-17 g.m-3	0.0000000 -	0.0 %
WATER			
* DISSOLVED	7.8E-06 g.l-1	2.5883443 -	59.4 %
* PARTICULATE	2.5E-07 g.l-1		2.0 %
* SEDIMENT	1.1E-03 g.kg-1	0.1615008 -	38.6 %
SOIL			
* NATURAL SOIL	1.0E-07 g.kg-1	0.0001055 -	0.0 %
* AGRICULTURAL SOIL	1.4E-07 g.kg-1	0.0001491 -	0.0 %
* OTHER SOIL	4.0E-06 g.kg-1	0.0041958 -	0.0 %
GROUNDWATER			
* NATURAL SOIL	3.2E-10 g.l-1	0.0001055 -	

DISTRIBUTION & RISK

SUMMER

WATER			
* DISSOLVED	1.6E-05 g.l-1	5.0140258 -	59.4 %
* PARTICULATE	5.3E-07 g.l-1		2.0 %
* SEDIMENT	2.2E-03 g.kg-1	0.3230015 -	38.6 %

DISTRIBUTION & RISK

WINTER

WATER			
* DISSOLVED	3.9E-06 g.l-1	1.2941734 -	59.4 %
* PARTICULATE	1.3E-07 g.l-1		2.0 %
* SEDIMENT	5.6E-04 g.kg-1	0.0807505 -	38.6 %

Bijlage 2: Risico-schatting aquatische organismen conform CTB-beslisbomen.

Acute toxiciteitstesten: algen

PEC/EC_{50}	$>$	0,3	groot risico
$0,003 < PEC/EC_{50}$	$\leq$	0,3	zie chronische toxiciteitsgegevens
PEC/EC_{50}	$\leq$	0,003	klein risico

Acute toxiciteitsgegevens: kreeftachtigen en vissen

PEC/LC_{50}	$>$	0,1	groot risico
$0,001 < PEC/LC_{50}$	$\leq$	0,1	zie chronische toxiciteitsgegevens
PEC/LC_{50}	$\leq$	0,001	klein risico

Chronische toxiciteitsgegevens: algen, kreeftachtigen en vissen

$PEC/NOEC$	$>$	0,1	groot risico
$0,001 < PEC/NOEC$	$\leq$	0,1	zie chronische toxiciteitsgegevens
$PEC/NOEC$	$\leq$	0,001	klein risico

Bijlage 3: Bioconcentratiefactoren van TBT.

Soort	Organisme	tijd dagen	conc. µg/l	BCF	ref	opmerkin- gen
Mollusca	<i>M.edulis</i>	60	0,452	23.000	1	± steady state
Mollusca	<i>M.edulis</i>	60	0,204	26.500	1	± steady state
Mollusca	<i>M.edulis</i>	60	0,079	37.500	1	± steady state
Mollusca	<i>M.edulis</i>	14	0,023-0,045	1000-3000	2	steady state
Mollusca	<i>M.edulis, juve- nile</i>	72	0,5	4700-63.000	3	
Mollusca	<i>M.edulis</i>	51	0,45-0,05	5000-60.000	4	
Mollusca	<i>C.gigas</i>	21	0,2	6000	5	steady state
Mollusca	<i>C.gigas</i>	56	0,2	11.400	5	steady state
Mollusca	<i>C.gigas</i>	21	0,15	6000	5	steady state
Mollusca	<i>C.gigas</i>	21	1,25	2000	5	steady state
Mollusca	<i>C.gigas, spat</i>	56	0,15	10.000	6	
Mollusca	<i>C.gigas, spat</i>	56	1,6	3.000	6	
Mollusca	<i>O.edulis</i>	21	0,15	1500	6	steady state
Mollusca	<i>O.edulis</i>	21	1,25	1000	6	steady state
Mollusca	<i>M.nasuta</i>	60	0,204	10.400	6	± steady state
Mollusca	<i>N.lima</i>	60	0,064	4390	7	
Mollusca	<i>N.lima</i>	90	0,064	2860	7	
Vissen	<i>P.reticulata</i>	28	0,032	1600	8	
Vissen	<i>P.phoxinus larven</i>	4	8,9	538	9	
Vissen	<i>P.phoxinus embryo</i>	4,2	8,9	107	9	
Vissen	<i>Sheepshead minnow</i>	58	1,6	2600	10	
Vissen	idem			25.000	10	in de lever
Vissen	idem			1600	10	in de spier
Vissen	<i>Regenboogforel</i>	64	0,21	406	11	butyltin
Vissen	idem			570	11	butyltin én metabolie- ten
Vissen	<i>Chinook zalm</i>	4	1,49	4300	12	lever, geen steady state
Vissen				1300	12	hersen en, geen steady state

Soort	Organisme	tijd dagen	conc. µg/l	BCF	ref opmerkin- gen
Vissen				200	12 spier, geen steady state
Vissen	<i>Pagrus major</i>	56	0,04-0,659	11000-9400	15
Vissen	<i>Mugil cephalus</i>	56	0,09 -0,122	3000-2300	15
Vissen	<i>Rudarius erco- des</i>	56	0,10 -0,12	3600-3200	15
Bacteriën	Gram-negatieve bacteriën	0,17	100.000	360-850	13
Zeegras	<i>Zostera mari- na</i> , eelgrass	14	67	12.000	14 geen steady state
Alg	<i>A.falcatus</i>	7		30000	5

1) Salazar, Oceans1987; 2) Laughlin, 1988; 3) Salazar, Monaco; 4) Zuolian,1989; 5) Waldock, 1983 ICES; 6) Waldock, 1983; 7) Stickle, 1990; 8) Wester, 1990; 9) Fent, 1991; 10) Ward, 1981; 11) Martin, 1989; 12) Short, 1986; 13) Blair, 1982; 14) Francois 1989; 15) Yamada, 1992.

Bijlage 4: NOEC's van TBT en DBT voor zoet, brak en zout water.

Latijnse naam	algemene naam	levensstadium	stof	conc. µg/l	effect NOEC	blootstel- lingsduur	review code	referentie	saliniteit	zuurstof	pH	temperatuur
<u>Algen</u>												
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>		log fase	TBTO	18	groeiremming	4	2	1	0	6	7.7	24
<i>Scenedesmus pannonicus</i>		log fase	TBTO	32	groeiremming	4	2	1	0	6	7.7	24
<i>Pavlova lutheri</i>			TBTO	0,1	groeiremming		1	2	37	-	-	-
<u>Kreeftachtigen</u>												
<i>Daphnia magna</i>	Watervlo	< 24 uur	TBTO	0,56	gedrag	2	2	1	0	6	7.7	19
<i>Daphnia magna</i>	Watervlo	< 24 uur	TBTO	1	LD 0	20	2	1	0	6	7.7	19
<i>Daphnia magna</i>	Watervlo	< 24 uur	TBTO	1	gedrag en reproductie	20	2	1	0	6	7.7	19
<i>Daphnia magna</i>	Watervlo	< 24 uur	TBTO	0,56	groeï	20	2	1	0	6	7.7	19
<i>Acartia tonsa</i>		< 48 uur	TBTC	0,012	mortaliteit	6	1	3	11	7.8	8.3	21
<i>Rhithropanopeus harrisii</i>	Mud crab	larve	TBTO	5	groeï	13	2	4	15	25		
<i>Acanthomysis sculpta</i>	mysid	juvenile	TBT (verf)	0,25	mortaliteit	63	1	5	32	6.5	8	18
<i>Acanthomysis sculpta</i>	mysid	juvenile	TBT (verf)	0,31	groeï	21	1	5	32	6.5	8	18
<i>Acanthomysis sculpta</i>	mysid	juvenile	TBT (verf)	0,25	groeï	63	1	5	32	6.5	8	18
<i>Acanthomysis sculpta</i>	mysid	juvenile	TBT (verf)	0,09	reproductie	63	1	5	32	6.5	8	18
<u>Vissen</u>												
<i>Salmo gairdneri</i>	Regenboogforel	Yolk sac fry	DBTC	40	mortaliteit	110	2	6	0	14		
<i>Salmo gairdneri</i>	Regenboogforel	Yolk sac fry	TBTC	0,04	mortaliteit	110	2	6	0	14		

Latijnse naam	algemene naam	levensstadium	stof	conc. µg/l	effect NOEC	blootstel- lingsduur	review code	referentie	saliniteit	zuurstof	pH	temperatuur
<i>Oryzias latipes</i>	Medaka	eieren	TBTO	3,2	mortaliteit, groei/gedrag	90	2	7	0			
<i>Oryzias latipes</i>	Medaka	eieren	TBTO	0,32	histopathologisch	90	2	7	0			
<i>Oryzias latipes</i>	Medaka	eieren	TBTO	1	levereffecten	90	2	7	0			
<i>Oryzias latipes</i>	Medaka	4 a 5 wkn	TBTO	5,6	gedrag	4	2	1	0	6	7.7	19
<i>Oryzias latipes</i>	Medaka	< 6 uur	TBTO	3,2	(LD 0)	104	1	1	0	6	7.7	24
<i>Oryzias latipes</i>	Medaka	< 6 uur	TBTO	1	gedrag	104	1	1	0	6	7.7	24
<i>Oryzias latipes</i>	Medaka	< 6 uur	TBTO	0,32	histologische effect	104	1	1	0	6	7.7	24
<i>Poecilia reticulata</i>	Guppy	3 a 4 wkn	TBTO	5,6	gedrag	4	2	1	0	6	7.7	19
<i>Poecilia reticulata</i>	Guppy	3 a 4 wkn	TBTO	3,2	(LD)	91	2	1	0	6	7.7	23
<i>Poecilia reticulata</i>	Guppy	3 a 4 wkn	TBTO	1	gedrag	91	2	1	0	6	7.7	23
<i>Poecilia reticulata</i>	Guppy	3 a 4 wkn	TBTO	0,32	groei	91	2	1	0	6	7.7	23
<i>Poecilia reticulata</i>	Guppy	3 a 4 wkn	TBTO	0,01	histologische effect	91	2	1	0	6	7.7	23
<i>Poecilia reticulata</i>	Guppy	juvenile	TBTO	0,32	groei	90	2	8	0	8	8	23
<i>Poecilia reticulata</i>	Guppy	juvenile	TBTO	0,01	histologie	30	2	8	0	8	8	23
<i>Poecilia reticulata</i>	Guppy	juvenile	DBTO	1800	groei	90	2	8	0	8	8	23
<i>Gasterosteus aculeatus</i>	Stekelbaars	1 a 2 dgn	TBTO	5,6	gedrag	4	2	1	0	6	7.7	19
<i>Gasterosteus aculeatus</i>	Stekelbaars	4 a 5 wkn	TBTO	3,2	gedrag	4	2	1	0	6	7.7	19
<u>Tweekleppigen</u>												
<i>Lymnaea stagnalis</i>	slak	5 mnd	TBTO	1,8	gedrag	4	2	1	0	6	7.7	19
<i>Lymnaea stagnalis</i>		3 mnd	TBTO	1	LD 0	33	2	1	0	6	7.7	19

Latijnse naam	algemene naam	levensstadium	stof	conc. µg/l	effect NOEC	blootstel- lingsduur	review code	referentie	saliniteit	zuurstof	pH	temperatuur
<i>Lymnaea stagnalis</i>		3 mnd	TBTO	0,32	gedrag, reproductie	33	2	1	0	6	7.7	19
<i>Ostrea edulis</i>	oester											
<i>Crassostrea gigas</i>	Japanse oester											
<i>Isogononum californicum</i>		ei	TBTC	1								
<i>Isogononum californicum</i>		embryo	TBTC	0,1								
<i>Isogononum californicum</i>		larve	TBTC	0,02								
<i>Mytilus edulis</i>	mossel	volwassen	TBT(verf)*	0,13	groei	66	2	12	32			
<u>Polychaeta</u>												
<i>Neanthes arenaceodentata</i>	mariene worm	juvenile	TBT	0,05	overleving, groei, reproductie	70	1	13	30	7	8	23
<i>Neanthes arenaceodentata</i>	mariene worm	life cycle	TBT	0,05	overleving, groei, reproductie	70	1	13	30	6.6	8.1	23
<u>Stekelhuidigen</u>												
<i>Echinometra mathaei</i>	zeeklit	sperma	TBTC	1	reproductie		2	11	30			

1) Mathijssen-Spiekman, 1989; 2) Beaumont, 1986; 3) Bushong, 1990; 4) Laughlin, 1983; 5) Davidson, 1986; 6) de Vries, 1001; 7) Wester, 1990; 8) Wester, 1987; 9) Thain, 1985; 10) Lawler, 1987; 11) Ringwood, 1992; 12) Valkirs, 1987; 13) Moore, 1991.

* concentratie uitgedrukt in TBTC.

