

Butyltin - verbindingen in sediment van de Noordzee en Waddenzee (1996)

verspreiding en normtoetsing (1996)

14 februari 2000

R. Laane & G. Groeneveld

Butyltin - verbindingen in sediment van de Noordzee en Waddenzee (1996)

verspreiding en normtoetsing

14 februari 2000

R.W.P.M. Laane en G. Groeneveld

Inhoudsopgave

1 Samenvatting	4
2 Inleiding	5
3 Materiaal en Methoden	7
4 Resultaten en Discussie	9
5 Referenties	12

1 Samenvatting

De tributyltin (TBT) concentratie in de fractie <math><63\mu\text{m}</math> van het oppervlakte sediment van de Nederlandse zoute watersystemen ligt vele tientallen malen boven de norm in 1996. De gevonden concentraties TBT zijn qua orde van grootte vergelijkbaar met concentraties die door anderen in de negentiger jaren in de Waddenzee zijn gevonden en liggen wat lager dan in de baggerspecie die in de kustzone wordt gestort.

Er is geen duidelijke trend waarneembaar wanneer alle beschikbare gegevens worden vergeleken die in de jaren negentig verzameld zijn.

Effecten (imposex), die hoogst waarschijnlijk door de sterk verhoogde TBT concentraties zijn veroorzaakt, worden nog steeds waargenomen in de Noordzee, de kustzone en de zoute Delta. In de Noordzee wordt imposex bij de wulk gevonden en in de Oosterschelde ligt het imposex percentage bij de wulk tussen de 90 en 100% in de periode 1991-1997. Tevens is de trefkans om purperslakken te vinden sterk afgenomen in de Oosterschelde in de periode 1994-1998.

Niet alle TBT blijkt biobeschikbaar te zijn; de "detoxificatie" van TBT in organisch rijk sediment dient nader onderzocht te worden.

Weinig is bekend over de introductie van nieuwe soorten die door biofouling op schepen worden geïntroduceerd in andere wateren. Nader onderzoek hieraan is noodzakelijk in vergelijking tot de introductie van soorten door ballast water.

Gezien de relatief hoge concentraties en de waargenomen effecten zou het internationale beleid tot een wereldwijd geaccepteerde ban van TBT moeten overgaan en er zorg voor moeten dragen dat er vervangers op de markt zijn, wanneer er in 2008 geen TBT toegepast zou mogen worden.

2 Inleiding

Tributyltin (TBT) wordt sinds de jaren zeventig op grote schaal toegepast om de aangroei op schepen door mosselen, algen en zeepokken tegen te gaan. De weerstand van het schip in het water wordt door de aangroei vergroot waardoor er meer brandstof gebruikt moet worden om dezelfde snelheid te kunnen behouden (Champ, 2000).

Voornamelijk door het gebruik op schepen wordt nu wereldwijd in het mariene milieu de verbinding TBT aangetroffen (Evers e.a., 1995; Mensink, 1999). Nadeel hiervan is dat bij erg lage concentraties TBT imposex verschijnselen geeft bij slakachtigen (Fent, 1996).

In het begin van de zeventiger jaren werden negatieve effecten op de Japanse oester (*Crassostrea gigas*) in Frankrijk waargenomen en gerelateerd aan het gebruik van organotin (Alzieu e.a., 1980). Gelijksortige problemen bij de purperslak (*Nucella lapillis*) werden enkele jaren later in Engeland waargenomen (Waldock en Miller, 1983). In eerste instantie werden de imposex verschijnselen bij gastropoden in de kustzones aangetroffen (Mensink, 1999). Echter in de begin jaren negentig bleek dat ook bij de gewone wulk (*Buccinum undatum*), die in open zee leeft, imposex werd aangetroffen. In laboratorium experimenten toonde Mensink (1999) aan dat de imposex bij de gewone wulk veroorzaakt werd door TBT.

In 1988 zijn voor het eerst opgeloste TBT concentraties in estuariene en mariene Nederlandse oppervlakte water gemeten en gerapporteerd (Quevauviller, 1989; Ritsema e.a., 1991; Ritsema en Laane, 1991). Concentraties opgelost TBT lagen tussen <0.1 en 7200 ng.l^{-1} . Een concentratie van 1 tot 5 ng.l^{-1} is al voldoende om negatieve effecten te veroorzaken bij de purperslak. In de Nederlandse kustzone werd imposex verschijnselen bij de purperslak (*Nucella lapillis*) gevonden in de begin jaren tachtig (Ritsema e.a., 1991; Evers e.a., 1995).

De negatieve effecten van TBT hebben reeds in 1982 in Frankrijk er toe geleid dat er een verbod van het gebruik van TBT houdende verf werd uitgevaardigd voor schepen kleiner dan 25 meter. Engeland volgde met een gelijke wetgeving in 1987.

Samenvattend richten de nationale wetgevingen voor TBT zich op:

- beperkt gebruik op schepen kleiner dan 25 meter,
- eliminatie van het gebruik van TBT op schepen in ondiepe kustgebieden waar oesters groeien,
- beperkingen op de uitloogsnelheid van TBT en
- het elimineren van het gebruik van vrije TBT in verven.

De International Maritime Organisation (IMO) heeft recent (november 1999) besloten een wereldwijde ban van TBT in januari 2003 in te laten gaan en januari 2008 is voorgesteld als uiterste datum voor het hebben van TBT houdende verf op alle schepen. Tegelijkertijd is besloten dat de IMO het gebruik van veilige anti-fouling technieken moet promoten (Champ, 2000). Het wordt echter in twijfel getrokken of dit internationale beleid voldoende is. Er zijn veel derde wereldlanden die waarschijnlijk doorgaan met het gebruik van TBT houdende verf. Daarbij komt dat er geen alternatief voor TBT voorhanden is.

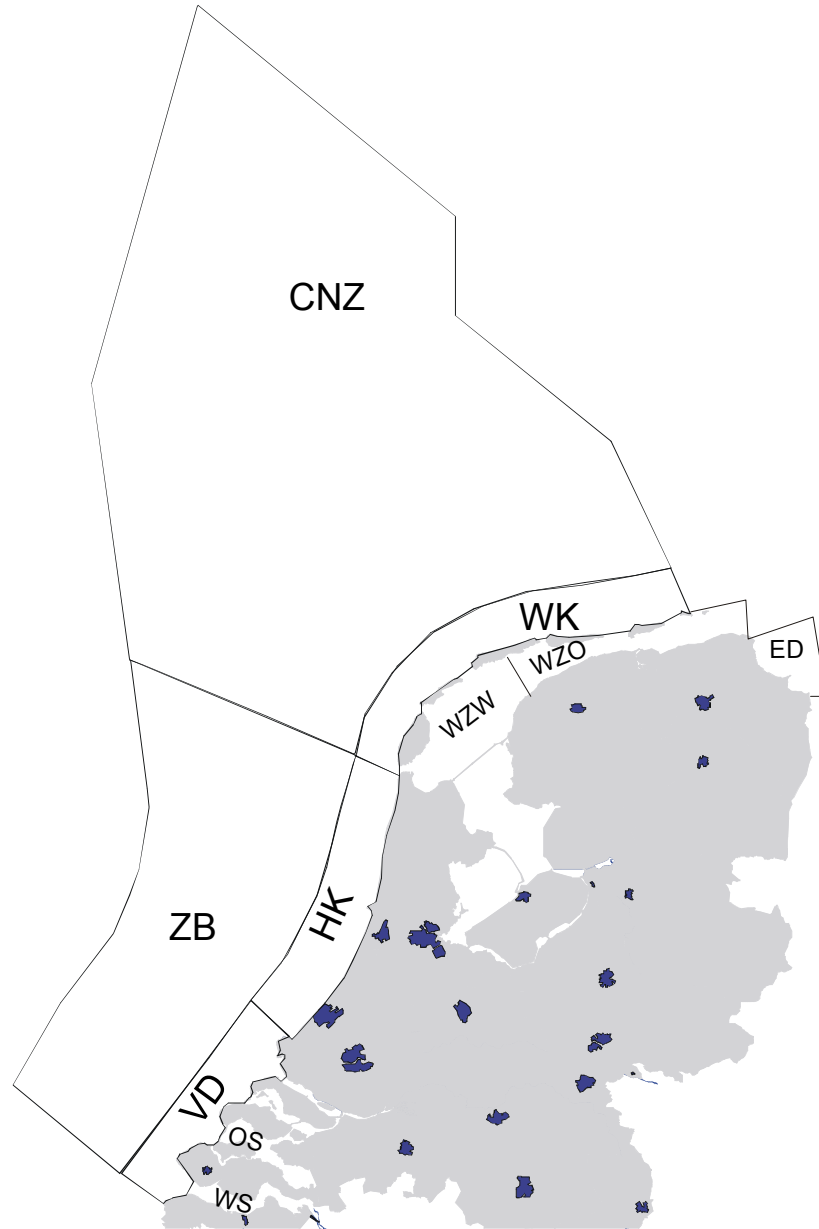
In 1990 is Rijkswaterstaat een monitoringprogramma gestart voor de bepaling van opgeloste butyltinverbindingen in het water van een aantal jachthavens. Tussen 1990 en 1996 vond Stronkhorst (1998) een significante daling in de opgeloste TBT concentraties in zes Nederlandse jachthavens. In 1990 lagen maximale en minimale concentraties TBT tussen de 32 en 890 $\mu\text{g. l}^{-1}$ en in 1996 waren deze gedaald tot 6 en 62 $\mu\text{g. l}^{-1}$.

Vanaf 1998 worden de TBT concentraties ook in zwevende stof en het oppervlakte sediment van enkele locaties in de Nederlandse kustzone gemeten (Swertz, 1999). Zowel in het zwevende materiaal als in de fractie kleiner dan 63 μm in het oppervlakte sediment van de Westerschelde, het Veerse meer, de Oosterschelde en het Grevelingen meer was de concentratie TBT vele malen hoger dan de voor TBT geldende norm (0,3 ng Sn per gram droog gewicht). In 1998 zijn TBT concentraties in het oppervlakte sediment van de Waddenzee gemeten (IVM, 1998). Concentraties TBT in de fractie kleiner dan 63 μm lagen tussen de 6,7 en 39 ng Sn per gram droog gewicht. Gesignaleerd werd dat deze concentraties vele malen boven de Nederlandse norm voor TBT lagen.

3 Materiaal en Methoden

De oppervlakte sedimenten van de Nederlandse kustzone zijn in 1996 bemonsterd. Voor een uitgebreide beschrijving en de ligging van de locaties wordt hier verwezen naar het rapport van Van Zeijl (2000). De gegevens zijn per watersysteem weergegeven (Fig. 1).

Figuur 1. Ligging van de verschillende watersystemen in de Nederlandse zoute wateren.
Locations of the different watersystems in the Dutch coastal zone.
CNZ= centrale Noordzee; ED= Eems-Dollard; HK= Hollandse kust; OS=Oosterschelde; VD=Voordelta; WK= Wadden kust; WS= Westerschelde; WZO= Waddenzee oost; WZW=Waddenzee



Butyltinverbindingen werden na ethylering geëxtraheerd met een organisch oplosmiddel gaschromatografisch gescheiden en met een atomaire emissie detector aangetoond (De Jong, 1999; SIME, 1999). Detectiegrens is 0,5 ng. TBT per gram droog sediment.

Na opwerken en drogen van de fractie kleiner dan 63µm zijn de monsters niet direct geanalyseerd. Er bestaat een mogelijkheid dat door afbraak de gehalten

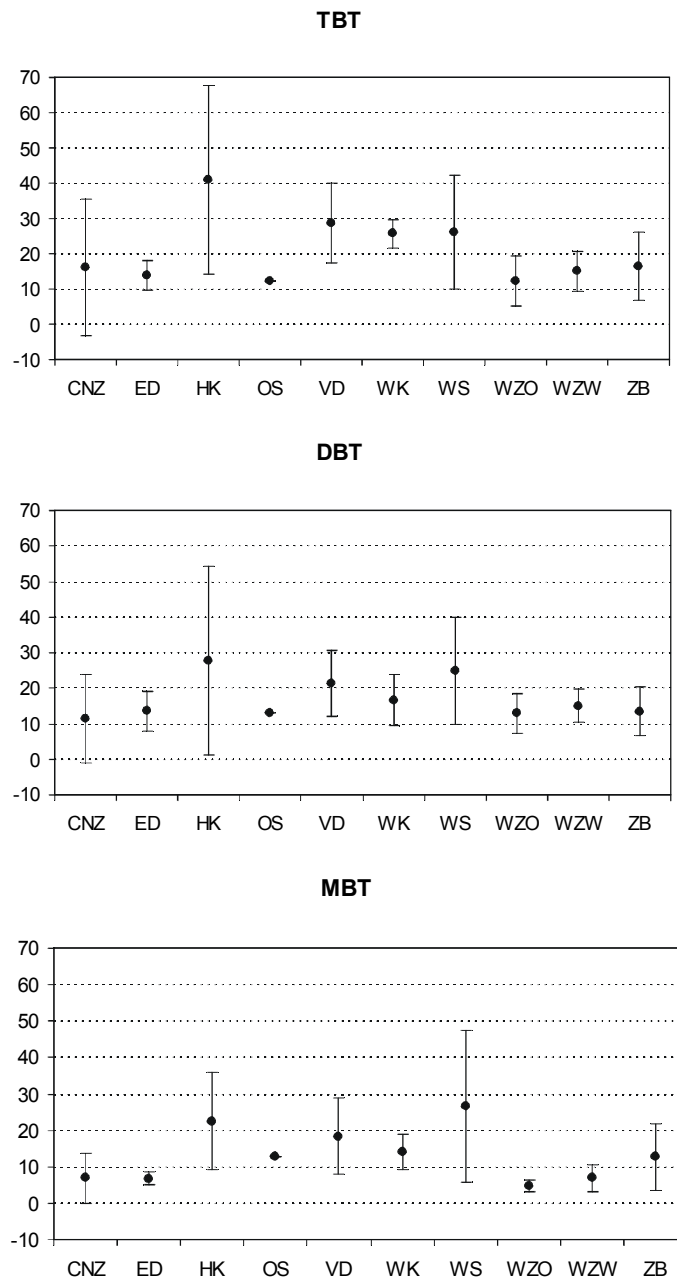
van de butyltinverbindingen in werkelijkheid hoger zijn dan hier gerapporteerd (De Jong en Smedes, 1999).
De concentraties zijn niet gestandaardiseerd op organisch materiaal.

4 Resultaten en Discussie

De gemiddelde tri- (TBT), di- (DBT) en monobutyltin (MBT) concentraties met de standaard afwijking in de fractie $<63\mu\text{m}$ van het oppervlakte sediment van 10 Nederlandse watersystemen in 1996 zijn weergegeven in Figuur 2a-c.

Figuur 2. Concentratie van tri- (TBT), di- (DBT), monobutyltin (MBT) (ng Sn per gram droog gewicht) in de fractie $<63\mu\text{m}$ van het oppervlakte sediment van 10 Nederlandse watersystemen in 1996.

Concentration of tri- (TBT), di- (DBT), monobutyltin (MBT) (ng Sn per gram dry weight) in the fraction $<63\mu\text{m}$ of the surface sediment of 10 Dutch watersystems in 1996. CNZ= centrale Noordzee; ED= Eems-Dollard; HK= Hollandse kust; OS=Oosterschelde; VD=Voordelta; WK= Wadden kust; WS= Westerschelde; WZO= Waddenzee oost; WZW=Waddenzee west; ZB=Zuidelijke Bocht



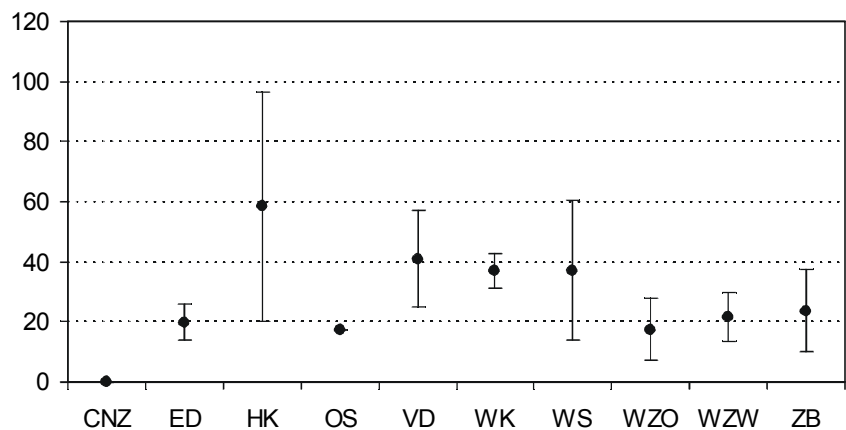
De hoogste gemiddelde concentraties TBT en DBT worden in de Hollandse kust (HK) aangetroffen: 40,9 en 27,8 ng Sn per gram droog gewicht respectievelijk.

De hoogste gemiddelde MBT concentratie (26,7 ng Sn per gram droog gewicht) wordt in het watersysteem de Westerschelde (WS) gemeten.

De gemiddeld laagste concentraties TBT en MBT worden in de oostelijke Waddenzee aangetroffen: 12,2 en 4,8 ng Sn per gram droog gewicht respectievelijk. Voor DBT ligt de laagste gemiddelde concentratie in de centrale Noordzee (11,5 ng Sn per gram droog gewicht); alhoewel de concentratie in de oostelijke Waddenzee ook relatief laag is (13 ng Sn per gram droog gewicht).

De ratio tussen de gemiddelde concentratie TBT in de fractie kleiner dan $63\mu\text{m}$ van het oppervlakte sediment van 10 verschillende Nederlandse watersystemen en de norm (maximaal toelaatbare risico concentratie, MTR) voor TBT (NW4, 1998) is uitgezet in Figuur 3.

TBT/norm



Figuur 3. Ratio en standaard afwijking tussen de concentratie tributyltin (TBT) in de fractie kleiner dan $63\mu\text{m}$ van het oppervlakte sediment van 10 verschillende Nederlandse watersystemen in 1996 en de norm (maximaal toelaatbare risico concentratie, MTR) voor TBT.

Ratio and standard deviation between the conc. tributyltin (TBT) in the fraction $<63\mu\text{m}$ in the surface sediments of 10 watersystems in 1996 and the objective (maximum permissible risk conc. of TBT).

CNZ= centrale Noordzee; ED= Eems-Dollard; HK= Hollandse kust; OS=Oosterschelde; VD=Voordelta; WK= Wadden kust; WS= Westerschelde; WZO= Waddenzee oost; WZW=Waddenzee west; ZB=Zuidelijke Bocht

De hoogste gemiddelde overschrijding van de norm wordt in het watersysteem de Hollandse kust gevonden (59 maal); de laagste gemiddelde overschrijding in de Oosterschelde (18 maal).

In het algemeen blijkt dat er relatief hoge concentraties TBT, DBT en MBT in de fractie kleiner dan $63\mu\text{m}$ van het oppervlakte sediment van de Nederlandse watersystemen worden aangetroffen en dat de concentraties boven de norm liggen.

Dit beeld wordt bevestigd door de metingen die door het IVM, in opdracht van Greenpeace in de westelijke Waddenzee in 1998 zijn uitgevoerd.

De gemiddelde TBT en DBT concentratie in 1998, respectievelijk $17,6 \pm 9,5$ en $10,0 \pm 4,2$ ng Sn per gram droog gewicht liggen in dezelfde orde van grote als de gemiddelde concentraties in de westelijke Waddenzee zoals hierboven beschreven voor 1996.

Echter in 1996 was de gemiddelde MBT concentratie in de fractie kleiner dan $63\mu\text{m}$ van het oppervlakte sediment van de westelijke Waddenzee $7 \pm 3,7$ ng Sn per gram droog gewicht en 2 jaar later was deze een aantal malen hoger: namelijk $28,6 \pm 16,4$ ng Sn per gram droog gewicht.

In de periode 1988 en 1993 zijn er door diverse onderzoekers het TBT gehalte in oppervlakte sediment van diverse zoute watersystemen gemeten. De huidige concentraties zijn vergelijkbaar qua orde van grootte met de toen gevonden

range in de concentraties: tussen de 8 ng Sn per gram droog gewicht tot 1200 ng Sn per gram droog gewicht (in de Westerschelde) (Evers e.a., 1995).

Vergelijkbare concentratie TBT werden gevonden in het oppervlakte sediment van havens en jachthavens in de Duitse Waddenzee en aan de kust van de Oostzee: 0,2 - 470 ng Sn per gram droog gewicht in 1994 en 1995 (Cameron, 1998).

De concentratie TBT is ook in de baggervakken van Rotterdam gemeten en in de baggerspecie die in de Nederlandse kustzone op Loswal Noord in zee gebracht wordt (Sandeh, 1999; Yland e.a., 2000).

De concentratie TBT in het oppervlakte sediment van de stortplaats in de Nederlandse kustzone varieert door de jaren heen (1996-1999). De maximale concentraties TBT op de stortlocatie en referentie gebied liggen respectievelijk 340 en 34 maal boven de norm (Sandeh, 1999).

Yland e.a. (2000) rapporteerde het verloop in de concentratie TBT in diverse baggervakken, waarvan de baggerspecie in de kustzone wordt geloosd. De gemiddelde concentratie per jaar lag tussen de 84 en 280 ng Sn per gram droog gewicht in de periode 1994-1999. Door de jaren heen varieerde de concentratie TBT sterk en er was geen duidelijke trend waarneembaar. De gemiddelde concentraties per jaar lagen 120 tot 401 maal hoger dan de norm. Van TBT is bekend dat het imposex verschijnselen geeft bij slakachtigen. In de Oosterschelde ligt het imposex percentage bij de wulk tussen de 90 en 100% in de periode 1991-1997.

In de Oosterschelde is de trefkans om purperslakken te vinden sterk afgenomen in de periode 1994-1998 (Gmelig Meyling e.a., 1999).

Uit bovenstaande resultaten kan geconcludeerd worden dat de TBT concentratie in baggerspecie en in het oppervlakte sediment van de Nederlandse zoute watersystemen vele tientallen malen boven de norm liggen en dat er waarneembare effecten zijn. Tevens is er in de jaren negentig geen duidelijke trend waarneembaar.

Bij de normtoetsing wordt er van uitgegaan dat alle gemeten TBT opgenomen kan worden door een organisme en bijdraagt aan een effect. Stronkhorst e.a., (1999) hebben echter laten zien dat er maar een gedeelte van de totale hoeveelheid TBT in organisch rijk sediment biobeschikbaar is. Daarbij komt dat er aanwijzingen zijn dat TBT niet homogeen over het sediment verdeeld is, maar in verfsnippers zit. Nader onderzoek is noodzakelijk om de biobeschikbare fractie van TBT in sedimenten te bepalen en de consequenties hiervan voor de norm aan te geven.

5 Referenties

- Alzieu, Cl., Y. Thibaud, M. Heral en B. Boutier (1980). Evaluation des risques des à l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicolis. Rev. Trav. Inst. Pêches maritimes, 44: 301-348.
- Cameron, P. (1998). TBT- Belastung der Kustensedimente in Nord- und Ostsee und ihre hormonellen Auswirkung auf Meeresschnecken. . Umweltstiftung WWF-Deutschland, 24 pgs.
- Champ, M.A. (2000). A review of organotin Regulatory Strategies, Pending Actions, Related Coasts and Benefits. To be published.
- De Jong, A.S. en F. Smedes (1999). Stabiliteit organotinverbindingen in sediment. Werkdocument RIKZ/IT 99.612X, 10 pgs
- De Jong, A.S. (1999). Validatie organotin-analyse in sediment/ZSC. Werkdocument RIKZ 98.627X, 16 pgs.
- Evers, E.H.G., J.H. van Meerendonk, R. Ritsema, J. Pijnenburg en J.M. Lourens (1995). Butyltinverbindingen: een analyse van de problematiek in aquatisch milieu. Rijkswaterstaat, RIKZ rapport RIKZ-95.007, 141 pgs.
- IVM (1998). Organotin pollution levels in sediments from the Dutch Wadden Sea. Report of the Institute for Environmental Studies for Greenpeace, 13 pgs
- Fent, K. (1996). Ecotoxicology of organotin compounds. Critical Review in Toxicology 26: 1-117.
- Gmelig Zeyling, R.H. de Bruyne, zA Gittenberger en N, Schriejen (1999). Het Duiken Gebruiken. Z(Z1999), 275 pgs.
- Kortland, E. en J. Stronkhorst (1998). Stof tot nadenken; TBT in aangroeiwerende verf op schepen. Rijkswaterstaat, RIKZ rapport, 16 pgs.
- Mensink, B. (1999). Imposex in the common whelk, *Buccinum undatum*. Proefschrift Universiteit van Wageningen, 125 pgs.
- Mensink, B.P., B. van Hattem, C.C. ten Hallers-Tjabbes, J.M. Everaarts, H. Kralt, A.D. Vethaak en J.P.Boon ((1997). Tributyltin causes imposex in the common whelk *Buccinum undatum*: mechanism and occurrence. NIOZ report 1997-6: 56 pgs.
- Moorsel, G. van. (1996). Ecoprofiel purperslak. Rijkswaterstaat report, RIKZ95.089, 43 pgs + bijlagen.
- Vierde Nota Waterhuishouding - NW4 (1998).
- 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. Marine Environmental Research 32: 243-260.
- Ritsema, R and R.W.P.M. Laane (1991). Dissolved butyltins in fresh and marine waters of the Netherlands in 1989. Science of the total Environment 105: 149-156.
- Sandeh Stutterheim (1999). Bagger vaart een stukje verder. Rijkswaterstaat report, RIKZ/AB-99.132X, 125 pgs.
- SIME (1999). Summary Record Meeting of the Working Group on Concentrations, Trends and Effects of Substances in the Marine Environment (SIME), Dublin; 22-26 Februari, 1999. SIME report 99/12/1-E, 34 pgs + 18 annexes.
- Stronkhorst, J. en J. Honkoop (1998). TBT in jachthavens langs de Nederlandse kust: 1990-1996. Rijkswaterstaat RIKZ rapport RIKZ/AB-98-114, 9 pgs.

-
- Stronkhorst, J. B. van Hattum en T. Bowmer (1999). Bioaccumulation and toxicity of tributyltin to a burrowing heart urchin and an amphipod in spiked, silty, marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(10)2343-2351.
- Swertz, O. (1999). Butyltingehalten in de zoute wateren in 1998. Resultaten van de monitoring (MWTL). Rijkswaterstaat, RIKZ rapport RIKZ-99.021, 19 pgs.
- Yland, E., Sonneveldt, R. en Stronkhorst, J. (2000). Evaluatie Chemische Toetsing Zoute Baggerspecie. Rijkswaterstaat RIKZ rapport RIKZ/2000.005.