

RIJKSINSTITUUT VOOR VISSERIJONDERZOEK

Haringkade 1 - Postbus 68 - 1970 AB IJmuiden - Tel.: +31 2550 64646

Afdeling: Aquacultuur

Rapport: AQ 88-04

Gehalten aan organotin-verbindingen in het water van het Grevelingenmeer en mogelijke effecten daarvan op de oester

Auteur: C.M. Brand

Project: 60.010
Projectleider: R. Dijkema
Datum van verschijnen: juli 1988

1. SAMENVATTING.....	2
2. INLEIDING.....	3
2.1. Organo-tin-bevattende verf.....	3
2.2. Het Grevelingenmeer.....	3
2.3. De invloed van organo-tinverbindingen op schelpdieren...	4
3. MATERIAAL EN METHODEN	4
4. RESULTATEN EN DISCUSSIE	5
5. CONCLUSIES.....	6
6. LITERATUUR	7
7. BIJLAGEN	8
7.1. Tabellen.....	8
7.2. Figuren.....	11

1. SAMENVATTING

Sinds 1971 is met het voltooiën van de Brouwersdam de Grevelingen een zoutwatermeer en mede daardoor een belangrijk recreatiegebied (vnl. watersport) geworden. Tevens is in dat tijdvak een anti-aangroei-erf voor scheepsrompen op de markt gebracht, welke organotin-verbindingen bevat. De belangrijkste hiervan, TBT, voorkomt het aanhechten van hydro-organismen aan substraat. Dit geldt niet alleen voor aangroei-organismen als b.v. zeepokken, maar wanneer TBT in de waterfase terecht komt, kan deze stof reeds in zeer lage concentraties schadelijk zijn voor een aantal diersoorten, zoals voor schelpdieren die bestemd zijn voor de menselijke consumptie. In dit geval zijn dat oesters, mosselen en kokkels.

Drie soorten anti-aangroei-erf kunnen voor een organo-tin-vervuiling van het water zorgen. Intensief onderzoek door Franse en later ook door Engelse onderzoekers, heeft aangetoond dat zeer lage organotinverbindingen-gehalten in het water (μg tot ng per liter) al zeer schadelijk voor bovenvermelde schelpdieren kunnen zijn. De problemen die schelpdieren van in water opgeloste TBT kunnen ondervinden, bestaat uit *bio-accumulatie*, waardoor fysiologische processen verstoord worden en deformaties ontstaan, *slechtere groei* en in het ergste geval, met name tijdens het larve-stadium, *sterfte*. Bio-accumulatie is met het oog op de menselijke consumptie van schelpdieren op zich al niet gewenst.

Eerdergenoemde onderzoeken hebben er al toe geleid, dat in de betreffende landen het gebruik van dit soort erf aan strenge regels gebonden is. In Frankrijk is in januari 1982 een verbod gesteld op de toepassing van anti-aangroei-erven op schepen korter dan 25 meter en Engeland heeft dit voorbeeld gevolgd door in 1985 een aantal zware eisen, met betrekking tot de samenstelling en het gebruik van TBT-bevattende verven, in te stellen. Toen hiermee de verontreiniging onvoldoende bleek te worden tegengegaan, is men ook daar in 1987 tot een algeheel verbod overgegaan (Waldock et al., 1987). Recentelijk uitgevoerd onderzoek in Frankrijk heeft aangetoond dat een geconstateerde verlaging van de TBT-concentraties in het water met 5 tot 10% in het Bassin d'Arcachon, gedurende 1982 t/m 1986, gepaard ging met terugdringing van bio-accumulatie, schelpdeformatie en sterfte onder de larven van Pacifische oesters (Alzieu et al., 1986). Sinds 9 april 1986 is het gebruik van organotin-verbindingen op schepen en andere aquatische structuren in Ierland wettelijk verboden (Minchin et al., 1987). In afwachting van de resultaten van een speciaal opgezet TBT-verven onderzoek is in de V.S. het gebruik van tinhoudende antifouling verven door de marine voorlopig verboden (CBS, 1987).

Onderzoek in het Grevelingenmeer heeft aangetoond, dat ook hier sprake is van TBT-verontreiniging. Het betrof hier echter een oriënterend, eenmalig zomer- en winteronderzoek. De gevonden waarden in de zomer waren zeer hoog, en de resultaten van het winteronderzoek gaven aan dat de concentraties gedurende de zomerperiode hoog moeten zijn geweest. De waarden komen overeen met die in Engelse openwatergebieden. Op basis van deze waarden zijn de Engelsen afgelopen jaar (1987) alsnog tot totale uitbanning van het toepassen van TBT-componenten overgegaan (Waldock et al., 1987)

Voornameijk door de acties, die met betrekking tot de TBT-bevattende erf, genomen zijn, is er al een goede stimulans tot het zoeken naar (minder giftige) alternatieven. In 1985 kon er al tijdens een "Meeting of Pacific Oyster Growers" te Londen een lijst, al is het een bescheiden, met oude bestaande en nieuw ontwikkelde alternatieven getoond worden.

2. INLEIDING

2.1. Organo-tin-bevattende verf

In elke tak van scheepvaart spelen snelheid, kosten en duurzaamheid een grote rol. Van groot belang hierbij is de aangroei van mariene organismen. Een schip met aangroei krijgt een grotere sleepweerstand in het water en wordt zwaarder. Vooral bij de grotere schepen lopen, om dezelfde snelheden te kunnen handhaven, de brandstofkosten heel hoog op. Om dit te voorkomen worden de meeste schepen behandeld met een anti-aangroeiverf. De in eerste instantie gebruikte koperhoudende anti-aangroeiverf met een werkzame periode van minder dan één jaar, werd in het begin van de zeventiger jaren snel door de TBT-bevattende anti-aangroeiverf verdrongen. Deze houdt de scheepsromp namelijk 5 tot 7 jaar aangroei-vrij. Ook worden TBT-houdende producten gebruikt voor het weren van aangroei op visnetten en kooien voor de culturen van zalmachtigen.

Er is echter ook een schaduwzijde aan het gebruik van deze verf: zowel de economisch meer als minder aantrekkelijke organismen worden in hun normale ontwikkeling gestoord. Hierop wordt in paragraaf 2.3. dieper ingegaan.

De TBT-bevattende verven kunnen op basis van de werking in drie categorieën verdeeld worden: de vrij-associerende verven, de bladderende verven en de copolymeren. In tabel 1 staan de specificaties van de verschillende soorten verf aangegeven. De copolymeren zijn de laatste jaren vrij algemeen in gebruik genomen. Zij gaan veel langer mee (afhankelijk van de verflaagdikte), zijn zonder voorbehandelingen direct op de scheepsromp aan te brengen, alle verflagen worden benut en de biocide-afgifte is constant en lager dan bij de beide andere types. De zeer hoge afgifte gedurende de eerste maand in het water (=conditioneringsperiode) vormt echter een groot bezwaar. De hoge beginafgifte ligt echter nog altijd 58% lager dan die van de conventionele vrij-associerende TBT (Figuur 4). Ter verduidelijking is tevens de werking van de drie TBT verf-types schematisch weergegeven in figuur 1 t/m 3.

2.2. Het Grevelingenmeer

Het Grevelingenmeer is sinds de afsluiting door aanleg van de Brouwersdam een vrijwel stilstaand zoutwatermeer (Figuur 5). Het estuarium met de invloed van getijden veranderde in 1971 in een getijloos watergebied, waar alleen nog wind en spuien voor enige rondstroming zorgen. In tabel 2 wordt een samenvatting gegeven van een aantal milieufactoren in het Grevelingenmeer. Uit de oppervlakte-inhoud relatie (Figuur 6) blijkt dat slechts 17% van het "ondiepe" meer onder de 5 m beneden NAP ligt bij een waterstand van NAP+1 m, en 49% bij een waterstand van NAP-20 cm. Dit unieke meer biedt vele mogelijkheden: het is een schitterend en in veel opzichten schoon natuurgebied dat vele soorten dieren en planten huisvest.

Het meer is momenteel van belang voor de visserij op en de cultuur van de inheemse platte oester. Vóór de aanleg van de Grevelingendam bestond er een bloeiende oester- en mosselcultuur, die op percelen werd uitgeoefend. Vóór de afsluiting door de Brouwersdam is de Grevelingen "schoongevist", waarna er geen mossel- en oestercultuur meer werd bedreven. Er ontstond in de loop der jaren toch weer een natuurlijk oester- en mosselbestand en in 1976 werden er bij "Dijkwater" (Figuur 5) mosselschelpen gezaaid ten behoeve van het collecteren van oesterbroed. Dit gaf goede resultaten. In 1979 trad er door een combinatie van verschillende factoren (weinig stroming, weinig wind en een tijdelijke sterke stijging van de luchttemperatuur) stratificatie op, waardoor vele organismen, die dieper dan 5 meter leefden stierven. Als gevolg hiervan zakte het zuurstofgehalte van het water drastisch. Mosselen kunnen hier minder goed tegen dan oesters en mosselen stierven in grote getalen. Het oesterbroed kon later massaal op de mosselschelpen vallen. Sindsdien gaat het redelijk goed met de oestercultuur en er worden weer 380 ha aan oesterpercelen in het Grevelingenmeer gebruikt (Figuur 5).

Het toerisme speelt ook een heel belangrijke rol in dit gebied. Hierbij ligt de nadruk op de watersporters en hengelaars. De laatste twintig jaren zijn er heel veel pleziervaartuigen bijgekomen. Het aantal ligplaatsen in de Grevelingen is nu toegenomen tot 2590 verdeeld over 18 aanlegplaatsen en 6 havens.

2.3. De invloed van organo-tinverbindingen op schelpdieren

Zoals blijkt uit een overzicht samengesteld door Waldock et al. (1987) zijn tal van aquatische organismen gevoelig voor zeer lage concentraties van organotin-verbindingen. Wanneer beperkt wordt tot de schelpdieren, dan blijken de soorten Ostrea edulis, Nucella lapillus, Mytilus edulis en Crassostrea gigas in deze volgorde in toenemende mate gevoelig te zijn voor verhoogde gehalten aan TBT in het water. Nadelige effecten van TBT zijn al waargenomen bij concentraties van enkele ng per liter. Uit een onderzoek van Beaumont et al. (1987) blijkt dat Cerastoderma edule nog veel gevoeliger is voor TBT.

Vooraf het effect van TBT op oesters is door onderzoekers in een groot aantal landen onderzocht, met name met het oog op de exploitatie van oesters en het feit dat oestergebieden in veel gevallen (potentiële) recreatiegebieden zijn. Wanneer gekeken wordt naar de oester, moet ten eerste onderscheid gemaakt worden tussen de Zeeuwse platte (O. edulis) en de Japanse (C. gigas). Zoals bovenvermeld is C. gigas veel gevoeliger gebleken voor organo-tin verbindingen dan O. edulis. Er kunnen in de verschillende leeftijdsfasen van de oesters ook verschillende effecten optreden. In de periode van de broedval speelt de sterfte een rol. Na de broedval kunnen zich problemen voordoen, variërend van slechte groei tot sterfte. Bij oudere oesters kan, als gevolg van deformatie van de schelp (Figuur 7) verzwakking van de oesters optreden. Deze deformatie bestaat uit een gelvorming tussen de verschillende kalklagen, waaruit de oesterschelp is opgebouwd en zorgt voor een uiteindelijke verzwakking van het organisme (Alzieu, 1984). In figuur 7 is deze verdikking van de schelp bij C. gigas aangegeven. De problemen die de volwassen oester zelf van het met TBT besmette water ondervindt (groeistoornissen door verstoring van fysiologische processen of sterfte), treden op door bio-accumulatie waardoor de groei en de kwaliteit (dus het rendement van de teelt) nadelig wordt beïnvloed. Davies et al. (1986) vonden tijdens onderzoek naar organotin-verbindingen van verschillende organen een hoog gehalte in de sluitspier van Crassostrea gigas. Mogelijk vindt hier opslag en detoxificatie van TBT plaats. In deze spier treedt hierdoor verzwakking op. Beheersing van de getallen aan organotin-verbindingen in het water en in het vlees van de oester zijn dus van groot belang voor de oestercultuur.

Crassostrea gigas wordt in het Grevelingenmeer slechts incidenteel gevonden (enkele exemplaren per jaar). De oesterpopulatie bestaat geheel uit Ostrea edulis.

3. MATERIAAL EN METHODEN

Watermonsters werden genomen met 2-liter flessen van Duran 50 glas met teflon-beklede bijpassende schroefdoppen. Al het glaswerk is volgens Waldock en Miller (1983) vóór gebruik met detergent gewassen, behandeld met geconcentreerde HCL en gespoeld met gedistilleerd water.

Twee monsterseries werden op een zestal vaste monsterplaatsen in het Grevelingenmeer (Figuur 5) genomen, door flessen met water van 1 m diepte te vullen. De monsterflessen waren hierbij geplaatst in een verzwaarde flessenhouder zonder metalen delen. Deze monsternamen werden eenmaal in de zomer (31 juli 1987) en eenmaal in de winter (30 november 1987) uitgevoerd. Direct na monsternamen werden de monsters voor verdere analyse aangeboden aan het Shellfish Laboratory van het Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (MAFF) te Burnham-on-Crouch (Groot-Brittannië). Daar werden de gehalten aan mono-butyl-tin (MBT), di-butyl-tin (DBT) en tri-butyl-tin (TBT) in de watermonsters bepaald volgens de methode van Matthias et al. (1986), waarbij bij hoge waarden gebruik gemaakt werd van electrothermal atomic absorption spectrophotometry

(EAAS) en bij lage waarden van gas chromatography (GC). Voor de procedure wordt verwezen naar Waldock et al. (1987).

De eerste monsternamen werden op 31 juli 1987 uitgevoerd tijdens het watersport-hoogseizoen twee weken na het begin van de bouwvak-vakantieperiode. Er werd van uitgegaan, dat in die periode het aantal plezierjachten maximaal was. De monsterpunten waren zo gekozen, dat zowel plaatsen met veel scheepvaart-activiteit (haven Scharendijke) als plaatsen met gewone en nauwelijks scheepvaart-activiteit (boei H12) aan bod kwamen.

4. RESULTATEN EN DISCUSSIE

Van de door het RIVO genomen zomer- en winter-watermonsters werden zowel de TBT- als de DBT- en MBT-gehalten bepaald. De afbraak van de vrije TBT vindt in deze volgorde plaats. Deze drie bepalingen tezamen verhogen de betrouwbaarheid van de resultaten. In tabel 3 zijn de resultaten van de zomer-monsterserie opgenomen. Het monster genomen in de haven van Scharendijke leverde door aanwezigheid van teveel aan organisch materiaal geen resultaten op. De monsters bij de boeien G38/RB9 en H12 leverden een ander probleem op: door de bijzonder hoge waarden die hier gemeten werden, kon slechts een indicatie van de werkelijke gehalten gegeven worden, doordat deze buiten het lineaire bereik van het meetinstrument vielen. Zulke uitzonderlijke hoge gehalten worden volgens Waldock, MAFF (persoonlijke mededeling) alleen op plaatsen waargenomen waar TBT-bevattend materiaal geloosd of gestort is of waar jachten onder hoge druk zijn schoongespoten, waarbij TBT-bevattende verf in het water terecht is gekomen. Het punt H12, dat als blanco (weinig of geen scheepvaart) was bedoeld, leverde dus juist het tegenovergestelde resultaat. De waarde gevonden bij de boeien PG3 en GH9 bleven beperkt tot 2 ng per liter TBT, terwijl het water bij de boei G5 weer 7 ng per liter vertoonde.

De resultaten van de tweede monsterring staan in tabel 3b vermeld. Jammergenoeg is tijdens het versturen van het monstermateriaal naar Engeland de monsterfles met het water genomen bij boei G38/RB9 verloren gegaan. Afgezien van de Haven van Scharendijke, met een hoge TBT-waarde van 204 ng per liter, zijn de overige TBT-waarden laag (<1 tot 4). De Scharendijke-haven heeft een waarde overeenkomstig de winterwaarden van een typische Engelse "marina" en de overige waarden komen overeen met de lage winterconcentraties, die waargenomen worden in de Engelse open wateren (Waldock et al., 1987). Op grond van de DBT-getallen en de tijd, nodig voor afbraak van TBT naar DBT, kan worden geconcludeerd, dat de TBT-gehalten in de zomer beduidend hoger geweest moeten zijn.

Uit een oriënterend onderzoek, uitgevoerd door het IVP-TNO (Luten et al., 1986), is onder andere gebleken, dat in oesters uit het Grevelingenmeer geen TBT doch wel TPT (triphenyltin) werd aangetroffen. Deze organotinverbinding vindt vooral zijn toepassing als schimmelbestrijdingsmiddel in de aardappel- en knolselderijteelt. Via polderwaterlozingen uit het omringende bouwland komt deze verbinding in het Grevelingenmeer terecht. Het niet vinden van TBT in Grevelingenmoesters is echter sterk gerelateerd aan de plaatsen waar de oestermonsters genomen zijn en uitgebreid nader onderzoek van tinverbindingen in oesters uit het Grevelingenmeer wordt ook door dit instituut aanbevolen.

De onverwachte hoge uitschieters van de zomerbemonstering moeten kritisch bekeken worden. Juist omdat het om zulke lage concentraties (ng per liter!) gaat, kunnen kleine onvoorziene fouten grote invloed hebben. Om extra plaatselijk storende vervuilingen te voorkomen is opgelet dat tijdens de monsterring geen contact met potentiële organotinbronnen gemaakt is. Met het van kunststof vervaardigde monster-apparaat werd contact voorkomen met het onderzoeksschip zelf, boeien, en dergelijke. Uit navraag bleek dat het schip al in begin juni op de werf geweest was (en mogelijk behandeld met TBT-verf). Volgens figuur 4 vindt de "conditionerings" periode in de eerste maand plaats. Ongewild stoten tegen de scheepsromp, waarbij TBT zou kunnen zijn vrijgekomen, is niet waargenomen. Direct in de buurt van boeien is juist niet gemonsterd. Uit navraag bij

aalvissers bleek, dat hun fuiken in ieder geval niet met TBT-verf behandeld worden. In hoeverre lozing van bestrijdingsmiddelen, die door de landbouw gebruikt worden, een rol zou kunnen spelen, is niet onderzocht. Op die specifieke plaatsen "verloren" bronnen van TBT (b.v. bus verf) zou wel een zeer ongelukkig toeval zijn geweest.

De gehele BT-reeks is bekeken en dit is niet alleen uit het oogpunt van verhoging van betrouwbaarheid van de bepalingen geweest. Niet alleen TBT is giftig, maar ook de andere BT-vormen hebben een bepaalde mate van giftigheid. TBT mag dan 10 tot 100 maal giftiger zijn dan DBT, wanneer we naar de zomermonsters G38/RB9 en H12 kijken, dan kan het in deze concentraties nog een rol van betekenis spelen.

Over de hoogte van de waarden die in 1987 gevonden zijn, kan nog het volgende gezegd worden. Wanneer we terugkijken naar de ons toebedeelde weersgesteldheid dan is het zomerseizoen 1987 niet één van de beste geweest. Dit jaar is zeer bescheiden geweest in het aantal zonne-uren. Dit heeft directe gevolgen op het TBT-gehalte: het aantal waterrecreanten zal hierdoor minder hoog geweest zijn en de TBT-afgifte dus ook niet extreem. Het Grevelingenmeer kan met zijn vele ligplaatsen zeer veel jachten huisvesten. Winderig weer leidt tot een goede menging van het getijloze water. De vele neerslag van die zomer kan de hoeveelheid polderuitslag hebben doen toenemen, waardoor mogelijk meer organotin-bevattende bestrijdingsmiddelen uit het omringende bouwland op het Grevelingenmeer zijn geloosd. Zou er in de toekomst in alle bovengenoemde gevallen een topseizoen optreden, dan kunnen de organotin-verbinding gehalten in de zomer (scheepvaart, polderuitslag) hoger en in de winter juist lager uitvallen (veel spuien).

De invloed van TBT verschilt sterk per soort en met het larvenstadium van de organismen. Gezien de grote gevoeligheid van larvale stadia voor TBT, zal de grootste schade te verwachten zijn gedurende de voortplantingsperiode. Bij O. edulis valt deze samen met de hoge concentraties in de vakantieperiode. Ook C. gigas, die niet in het Grevelingenmeer voorkomt, plant zich in de zomermaanden voort. De concentraties in het Grevelingenmeer in de zomer bedroegen minder dan 20 ng per liter (PG3, G5, GH9 en G38/RB9) en meer dan 10.000 ng per liter (H12). Broed van C. gigas vertoonde bij een concentratie van 0,2 µg per liter 30% sterfte na 110 dagen en bij 2 µg per liter 100% sterfte na meer dan 30 tot 50 dagen (Thain, 1983). Bij de gehalten gevonden bij H12 en de Haven van Scharendijke (respectievelijk in de zomer en in de winter) zouden dus de concentraties voor het broed van de soort lethaal zijn. O. edulis is minder gevoelig dan C. gigas, maar het is te verwachten dat dergelijke hoge concentraties ook sterfte onder de larven van deze soort zorgen. Dijkema en Bol (1985) vonden een hoge mortaliteit onder oesterlarven vlak na de broedval in de periode 1983-1985. Uit regelmatige waarnemingen door het RIVO blijkt verder dat de concentraties van oesterlarven sedert het begin van de waarnemingen in 1979 ongeveer zijn vertienvoudigd, maar het aantal overlevende broedjes na een jaar niet is toegenomen (Dijkema, in voorbereiding). Hoewel de resultaten van dit onderzoek niet getoetst konden worden aan andere wateren, is een verband met de gevonden TBT-gehalten geenszins uitgesloten.

5. CONCLUSIES

- In het zomerhoogseizoen zijn in het Grevelingenmeer verontrustend hoge gehalten aan organotin-verbindingen aangetroffen.
- In de daarop volgende winter is uit de DBT-concentraties gebleken, dat de TBT-gehalten in de zomer hoog geweest moeten zijn.

6. LITERATUUR

- Alzieu, C. en Portmann, J.E. (1984). The effect of tributyl tin on the culture of *C. gigas* and other species, Proceedings of the 15th Annual Shellfish Conference, Londen, p. 87-104
- Alzieu, C., Sanjuan, J., Deltreil, J.P. en Borel, M. (1986). Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies, Marine Pollution Bulletin, Great Britain, Vol. 17, No. 11, p 494-498
- Beaumont, A.R., Newman, P.B. en Mills, D.K. (1987). Sandy substrate microcosm studies on tributyl tin (TBT) toxicity to marine organisms, Proceedings of the EMBS 22, Barcelona
- Centraal Bureau voor de Statistiek (1987). Organotinverbindingen in Nederland, Staatsuitgeverij /CBS-publikaties, Den Haag
- Champ, M.A. en Lowenstein, F.L. (1987). TBT: The dilemma of high-technology antifouling paints, Oceanus, Vol. 30, No. 3, p. 69-77.
- Davies, I.M., McKie, J.C. en Paul, J.D. (1986). Accumulation of tin and tributyl-tin from anti-fouling paint by cultivated scallops (*Pecten maximus*) and pacific oysters (*Crassostrea gigas*), ICES, Mariculture Committee, CM 1986/F:11
- Dijkema, R. en Bol, J. (in voorbereiding). Sterfte en groei van oesterbroed op substraat van mosselschelpen in het Grevelingenmeer (1985-1987)
- Gibbon, P. (1985). The problem with TBT-based anti-fouling paint, Meeting of Pacific Oyster Growers, The Shellfish Association of Great Britain, Londen
- Luten, J.B., Riekwel-Booy, G. en Meyboom, B. (1986) Trifenyl- en Tributyltin in vis, schaal- en schelpdieren, CIVO-Technologie, Afd. IVP-TNO, Ymuiden, Rapp. no. 0-441
- Minchin, D., Duggan, C.B. en King, W. (1987). Possible Effects of Organotins on Scallop Recruitment, Marine Pollution Bulletin, Vol. 18, Nr. 11, p. 604-608
- Nienhuis, P.H. (1978). De Grevelingen, een afgesloten zeearm, Een overzicht van 10 jaar aquatisch oecologisch onderzoek, DIHO, Yerseke, Rapp. en Versl. no. 1978-3
- Thain, J.E. (1983). The acute toxicity of bis (tributyl tin) oxide to the adults and larvae of some marine organisms, ICES, Marine Environmental Quality Committee, CM 1983/E:13
- Waldock, M.J. en Miller, D. (1983). The determination of total and tributyl tin in seawater and oysters in areas of high pleasure craft activity, ICES, Marine Environmental Quality Committee, CM 1983/E:12
- Waldock, M.J., Thain, J.E. en Waite, M.E. (1987). The distribution and potential toxic effects of TBT in UK estuaries during 1986, Applied Organometallic Chemistry 1, p. 287-301

7. BIJLAGEN

7.1. Tabellen

Tabel 1: Samenstelling, werking en andere specificaties van drie type TBT-bevattende verven

Type verf	Vrij-associërend	Afbladderend	Copolymeer
TBT- binding in verf	niet chemisch geïntegreerd	niet chemisch geïntegreerd	chemisch geïntegreerd in de matrix
TBT uitloogduur	2 jaar	2 jaar	5 - 7 jaar
TBT uitloogmanier	door contact van biocide met zout water in de verf	bladdert in dunne lagen af	chemische reactie aan het verf-oppervlakte (breken van binding met polymeer door contact met licht alkalisch water)
Uitlooghoeveelheid	begin: hoog daarna: aflopend	hoog	begin: minder hoog daarna: laag
Reden begin aangroei	vorming van (CaCO ₃) verspert de microkanalen in het verfoppervlak	geen verf meer aanwezig	geen verf meer aanwezig
Economisch gebruik van verflaag	niet zo goed Laatste laag verf blijft ongebruikt door bovenstaande reden	goed	goed

(Bron: Champ, M.A. (1987), Oceanus, Vol. 30, Nr. 3).

Tabel 2: Enkele milieufactoren in het Grevelingenmeer

Oppervlakte	108	km ²
Lengte	23	km
Breedte	4-10	km
Inhoud	575.10 ⁶	m ³
Gemiddelde diepte	5,3	m
Maximum diepte	48	m
Waterpeil	NAP-0,20	m
Helderheid water	1-7	m
Chloride gehalte	13-16	‰
Temperatuur	<0-22	°C

(Bron: Nienhuis, P.H. (1978), DIHO Rapp. en Versl. Nr. 1978-3)

Tabel 3a: De organotin-gehaltenes van watermonsters afkomstig uit het Grevelingenmeer op 31 juli 1987

Monsterplaats	MBT (ng/l)	DBT (ng/l)	TBT (ng/l)
Haven Scharendijke	-	-	-
Boei G38/RB9	<1	>3000	20
Boei PG3	3	9	2
Boei G5	<1	98	7
Boei GH9	1	10	2
Boei H12	21	>4000	>10.000

Tabel 3b: De organotin-gehaltenes van watermonsters afkomstig uit het Grevelingenmeer op 30 november 1987.

Monsterplaats	MBT (ng/l)	DBT (ng/l)	TBT (ng/l)
Haven Scharendijke	5	50	204
Boei G38/RB9	-	-	-
Boei PG3	<1	3	1
Boei G5	5	6	4
Boei GH9	5	7	<1
Boei H12	7	12	<1

- = niet bekend

7.2. Figuren

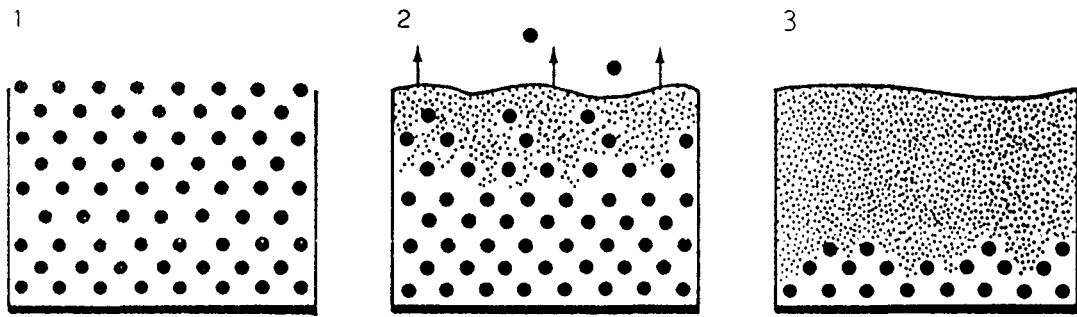


Fig. 1: In vrij-associerende TBT verven lekken de TBT moleculen uit een permeabele matrix als gevolg van het zeewater wat tussen de verf doorsijpelt.

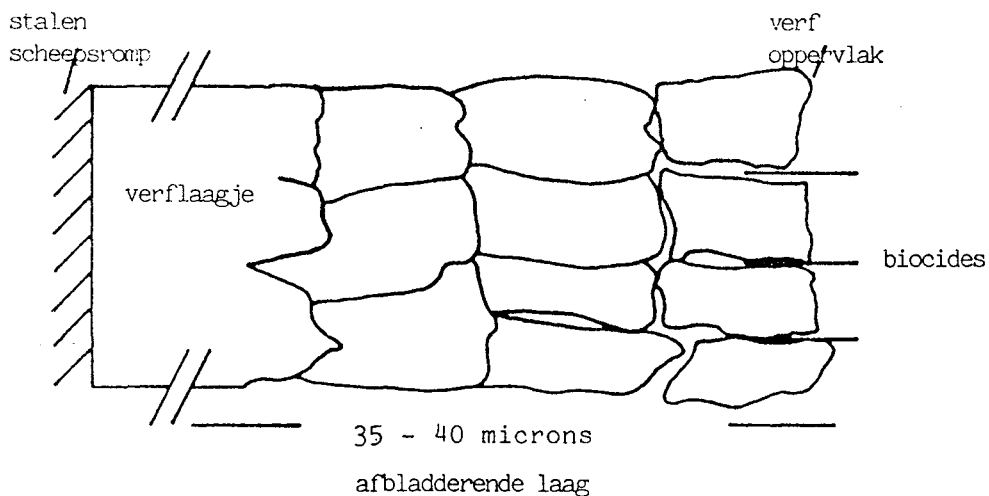


Fig. 2: Afbladderende verven gebruiken een minder permeabele matrix welke geleidelijk aan afschilfert en daardoor een nieuw uitlek oppervlak blootstelt.

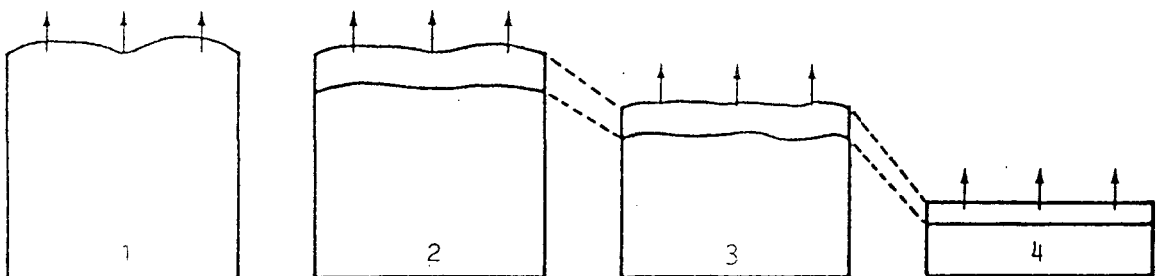


Fig. 3: In copolymeer verven maakt de TBT deel uit van een impermeabele matrix en wordt vrijgemaakt als gevolg van een chemische reactie met zeewater aan het verfoppervlak. Nieuwe TBT wordt vrijgelaten door geleidelijke erosie van de verf.

(* Afkomstig van M.A. Champ en F.L. Lowenstein, Oceanus 1987, Vol.30, no. 3)

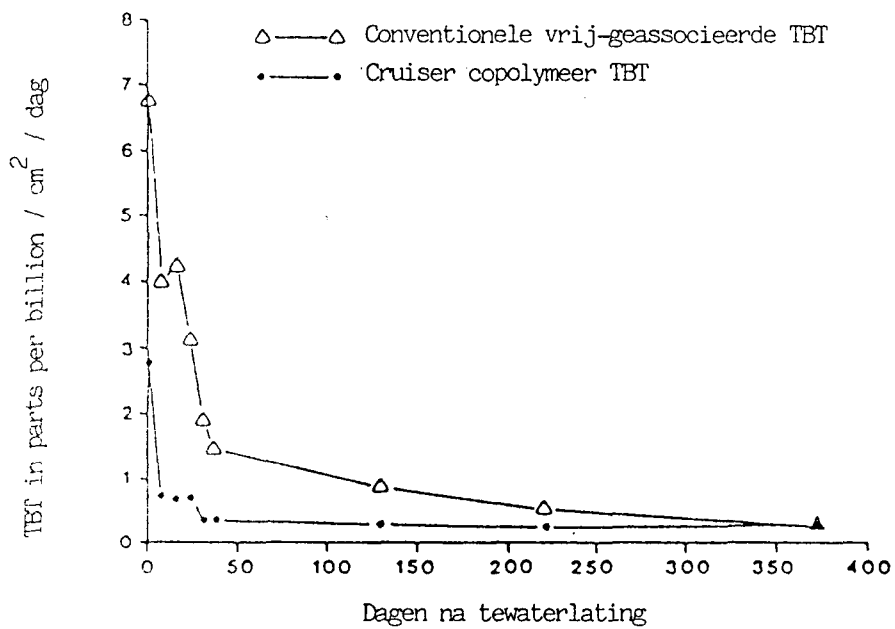


Fig. 4: Copolymeer verven vertonen, afgezien van een aanvankelijke hoge afgifte-piek, een lagere afgifte-snelheid dan vrij-associërende verven.
 (Afkomstig van C. Anderson en R. Dalley, Oceans 1986 Symposium Proceedings)

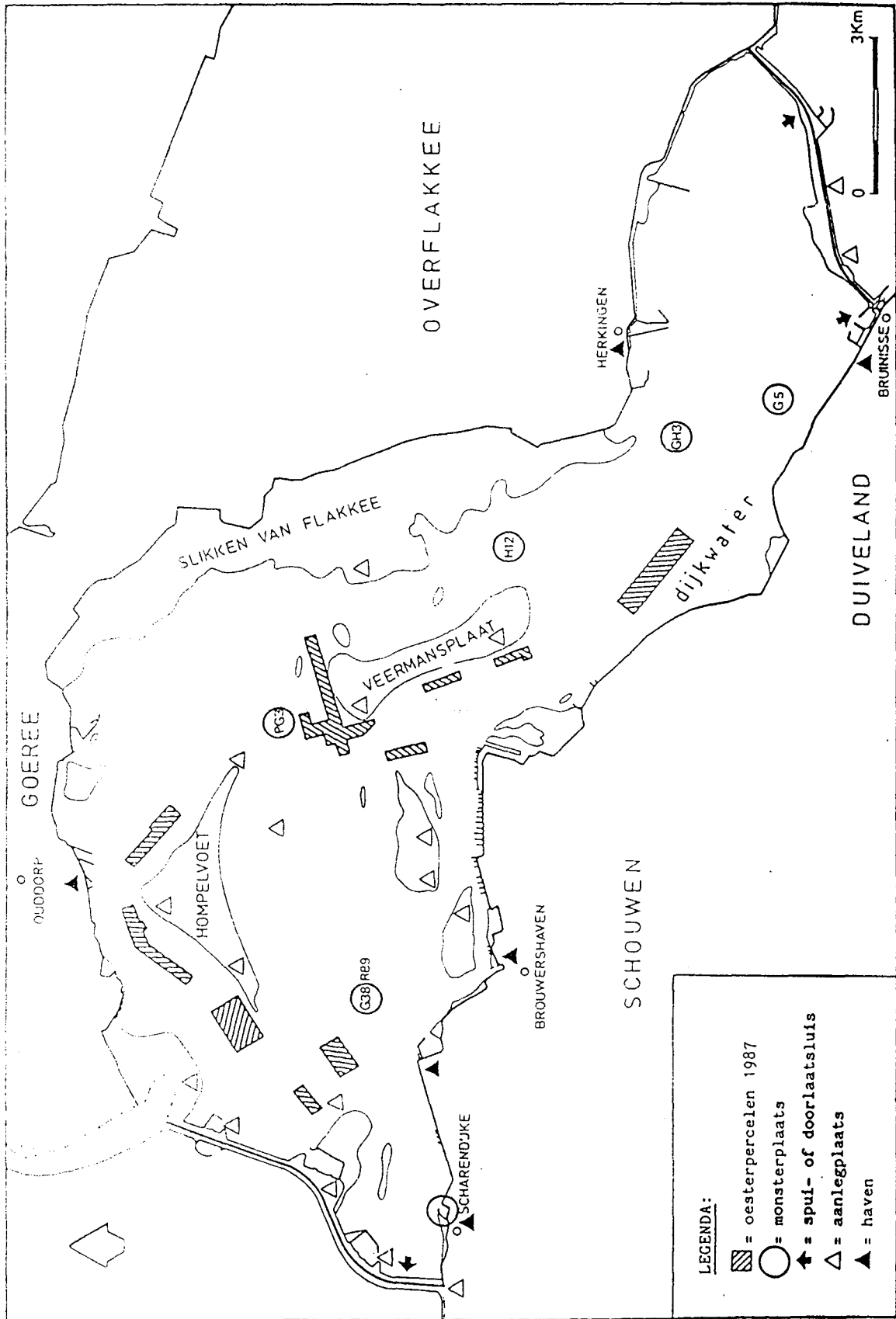


Fig. 5: Overzichtskaart van het Grevelingenmeer.

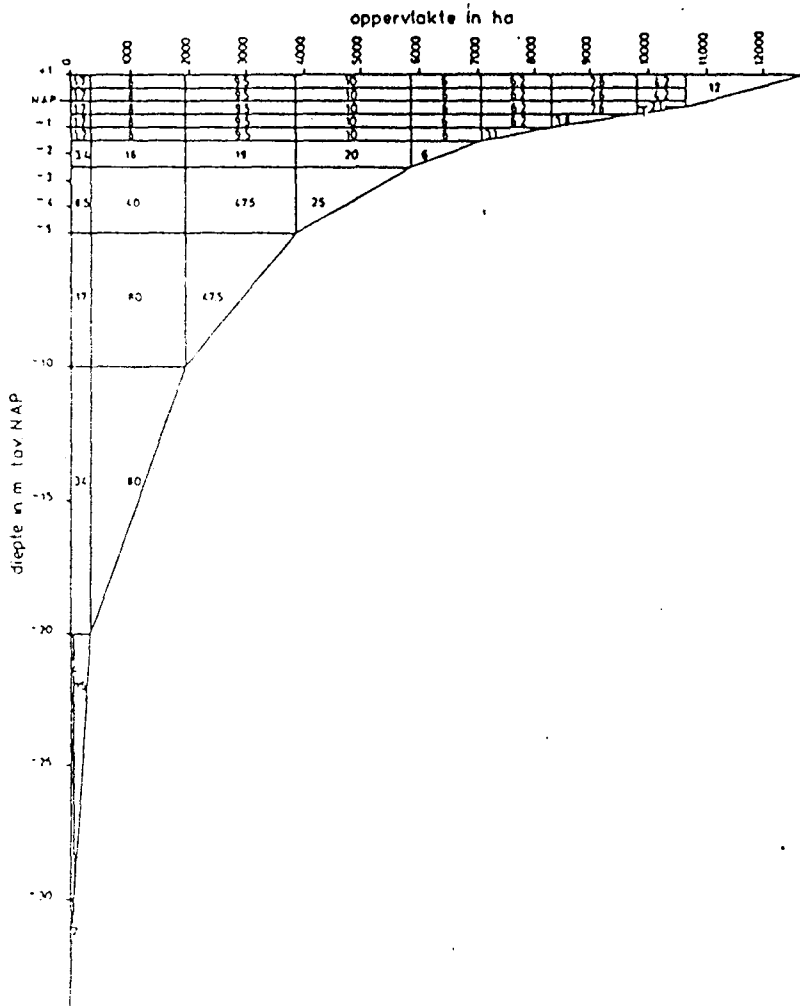
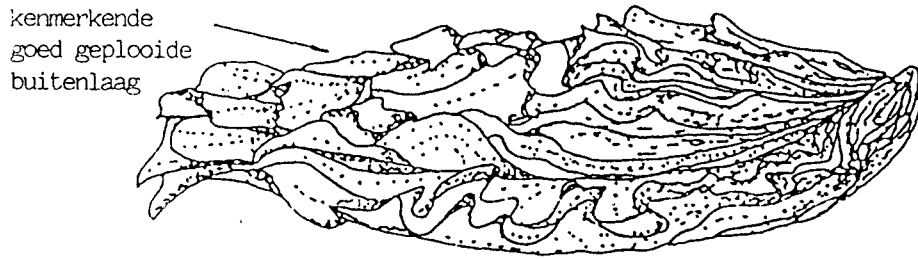
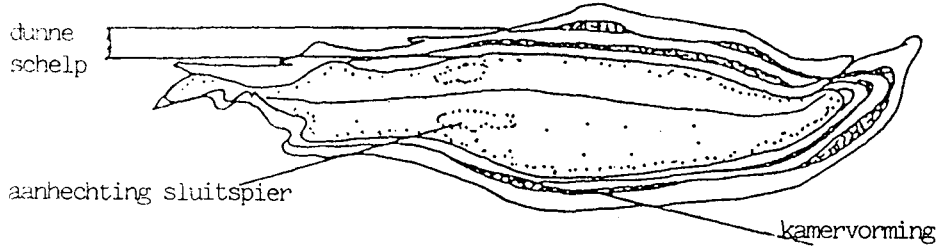


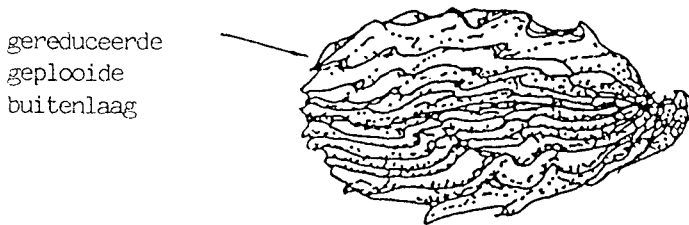
Fig. 6: De oppervlakte-inhoud relatie van de Grevelingenmeer.
 Volumes in $m^3 \times 10^6$ (Gegevens Deltadienst Rijkswaterstaat;
 afkomstig uit P.H. Nienhuis, DIHO 1978, Rapp. en Versl. no. 3).



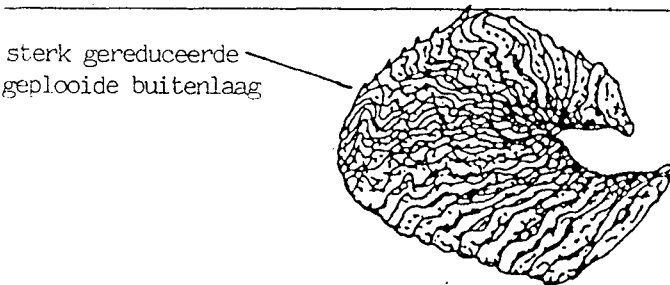
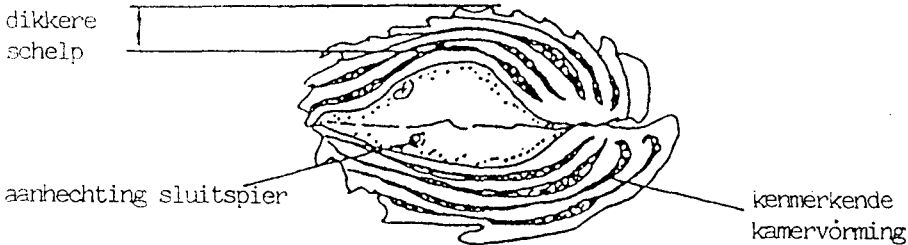
(Fig. 7a)
Normale
Japanse Oester
(2 jaar)



DOORSNEDE



(Fig. 7b)
Japanse Oester
aangetast door
lage gehalten
TBT
(3 jaar)



(Fig. 7c)
Japanse Oester
aangetast door
hoge gehalten
TBT
(5 jaar)



Fig. 7: Schelpdeformatie bij de *Crassostrea gigas*.
(Afkomstig uit P. Gibbon, Meeting of Pacific Oyster Growers.
1985, The Shellfish Association of G.B.)