

1139

TRIBUTYLTIN IN DE BELGISCHE KUSTWATEREN EN -HAVENS

W. VYNCKE

Ministerie van Landbouw
Rijksstation voor Zeevisserij
(CLO-Gent), Oostende
en

M. DEVOLDER

Ministerie van Volksgezondheid en
Leefmilieu
Beheerseenheid van het Mathematisch
Model van de Noordzee en
het Scheldeëstuarium, Brussel

Tributyltin in the Belgian Coastal Waters and Harbours

*The objective of this article is to relate the emissions of tributyltin (TBT) used in antifouling paints for ships to the concentrations and the effects found in the marine environment. After a survey of the quantity of TBT used in antifouling paints for ships and the emissions in the marine environment, this article reviews the study on TBT in sediments and mussels along the Belgian coast and in the marine harbours and the imposex-survey with the dogwhelk *Nucella lapillus*. The results show that the concentration of TBT in the sediments of the Belgian harbours (especially Zeebrugge) are*

high and contrast with the lower concentrations measured in the open sea. The imposex-survey confirms these higher concentrations. As a follow-up of the regulations of the Paris Commission and the CEE a new legislation for the use of organotin containing paints on ships smaller than 25 meters is in force in Belgium. On the understanding that this legislation is strictly applied, it can be expected that the TBT-concentrations in the marine environment will fall.

1. INLEIDING

Tributyltin (TBT) behoort tot de groep van de organotinverbindingen en is één van de meest schadelijke bestrijdingsmiddelen die ooit in het milieu werden gebracht. De organotinverbindingen hebben een aantal biocidale en niet-biocidale gebruiken. Het belangrijkste biocidaal gebruik vormt de toepassing van TBT en in mindere mate trifenylytin (TPT) als aangroeiwerend biocide in verven voor ondergedompelde structuren (vooral voor het verhinderen van de afzetting van organismen op scheepsrompen). Hoewel het gebruik van TBT in aangroeiwerende verven kwantitatief weinig belangrijk is, is bewezen dat deze toepassing de grootste impact heeft op het aquatisch milieu doordat de verbindingen opzettelijk rechtstreeks in het water worden geïntroduceerd. Andere biocidale gebruiken zijn in houtbeschermingsmiddelen (zoals TBT) en in landbouwbestrijdingsmiddelen (zoals TPT). Het gebruik van dibutyltin (DBT) derivaten als katalysator en stabilisator (kunststofindustrie) zijn de belangrijkste niet-biocidale toepassingen.

TBT is reeds bij zeer lage concentraties (1-2 ng/l) toxisch. Akute of chronische toxiciteit werd in een grote waaier van organismen vastgesteld: fyto- en zoöplankton, algen, schaal- en weekdieren en beenvissen (UNEP, 1988; NSTF, 1993).

Bij purperslakken (*Nucella* spp.) en andere

gasteropoden induceert TBT het verschijnsel imposex, i.e. een toestand waarbij de vrouwelijke dieren mannelijke karakteristieken beginnen te vertonen, hetgeen uiteindelijk tot sterke terugloop of zelfs volledig stoppen van de reproductie leidt (Bryan et al., 1986, 1987).

In 1989-1990 werd in het kader van de Konventie van Parijs een onderzoek verricht naar het voorkomen van TBT in sediment en in de kusthavens. Mosselen werden gekozen omdat zij als filter-feeders gemakkelijk kontaminanten kunnen akkumulieren. In 1992 werd de imposex-test met purperslakken ook in de proeven betrokken. Deze test kaderde in een algemeen onderzoek van alle kusten van de Noordzee, gepatroneerd door de "North Sea Task-Force", opgericht door de Konventies van Oslo en Parijs en de "International Council for the Exploration of the Sea (ICES)" (Harding et al., 1992).

Het eerste deel van dit artikel geeft een overzicht van de gebruikte hoeveelheid TBT in aangroeiwerende verven die aangebracht worden op de Belgische schepen en de emissies in het mariene milieu (Devolder en D'Hondt, 1990).

In een tweede deel worden het onderzoek en de resultaten van TBT in sediment en mosselen langs de Belgische kust en in de kusthavens en de imposex-test met purperslakken besproken.

Een derde deel geeft een overzicht van de nationale en internationale voorzieningen die getroffen werden om de mariene verontreiniging door het gebruik van organotinverbindingen te voorkomen. Tenslotte worden besluiten en aanbevelingen voor het toekomstig beleid geformuleerd.

2. TBT IN AANGROEIWERENDE VERVEN

Aangroeiwerende verven worden gebruikt op alle soorten schepen die met het zeewater in aanraking komen. Ook onderwaterstructuren, zoals boeien, worden behandeld.

Door toepassing van aangroeiwerende verven op scheepsrompen komen grote hoeveelheden TBT door uitloging in het water terecht. Herhaaldelijk werd aangetoond dat sterke contaminatie optreedt op plaatsen waar een grote hoeveelheid behandelde oppervlakte ondergedompeld is in ondiepe waters en waar de wateruitwisseling klein is. Vooral in de buurt van jachthavens en plaatsen waar veel pleziervaartuigen komen en het overgrote deel van het jaar liggen, kunnen de gevonden concentraties dermate hoog zijn dat toxische effecten voor waterorganismen optreden.

Naast de verontreiniging door de uitloging van -vooral nieuwe- scheepshuidkonserve-

ring vormen ook droogdokken een lokale vervuiliingsbron door de verwijdering van oude verf en het aanbrengen van nieuwe verf, die in het water kan terecht komen door winddrift, wash-out of run-off. Gelokaliseerde inbreng is ook mogelijk ten gevolge van de verspilling van ongebruikte verf. Het is echter moeilijk om de belasting van het aquatische milieu door conserveringswerkzaamheden in te schatten omdat weinig gekend is over de totale omvang ervan en omdat gebruik gemaakt wordt van een hele waaier verfproducten (met een wisselende TBT-koncentratie).

2.1. TBT in aangroeiwerende verven

De momenteel gebruikte aangroeiwerende verven vallen uiteen in 2 groepen: de harde of longlife verven en de copolymeren, zelf-slijpende of zelfpolishing verven. Waar bij de harde verven de TBT eerder fysisch dan chemisch wordt vastgehouden in een plasticfilm is bij de copolymeren het biocide chemisch gebonden aan het bindmiddel. Een tweede verschil is dat bij de harde verven de TBT uit de verffilm diffundeert en het bindmiddel intact blijft (de verffilm blijft dus behouden), terwijl bij de copolymeren verven de TBT vrijkomt door hydrolyse van het bindmiddel door contact met het zee-water. Het hydrofiel geworden bindmiddelen-skelet wordt opgelost en een bovenste laag wordt weggespoeld door langsstromend water waardoor een nieuwe biocide-bevattende laag vrijkomt. Een derde belangrijk verschil is de levensduur die bij harde verven slechts 0,5 tot 2 jaar en bij copolymeren verven gemiddeld 2,5 tot 5 jaar bedraagt. Tenslotte is volgens de verffabrikanten bij harde verven een laagdikte van 50 µm nodig om voldoende effect te bereiken terwijl bij de zelf-slijpende copolymeren verven slechts de helft nodig is (dus minder verf en bijgevolg minder TBT).

De gemiddelde concentraties TBT in verven bedraagt respectievelijk 2 tot 8 % TBT-verbindingen (TBT-oxyde en TBT-fluoride) voor harde verven en 1 % TBT-oxyde en 18 tot 25 % TBTCop (TBTCop = 50 % copolymeer en 50 % TBT) voor zelf-slijpende verven. Hoewel algemeen blijkt dat het tinpercentage bij copolymeren verven hoger ligt dan bij de klassieke harde verven is de impact op het milieu kleiner door het meer gespreid in de tijd vrijkomen van de organotinverbindingen.

2.2. Verfgebruik in België

In België is de markt van organotinbevattende aangroeiwerende verven verdeeld over een vijftal belangrijke verffabrikanten. Op basis van hun verkoopscijfers in 1988 werd een schatting gemaakt van het gebruik van triorganotinhoudende aangroeiwerende verven. Hierbij werden enerzijds de verven voor pleziervaartuigen en anderzijds de verven voor grotere schepen (gemiddeld meer dan 25 meter) onderscheiden.

In 1988 werden in België ongeveer 3.500 liter TBT-houdende zelf-slijpende copolymeren verven voor jachten verkocht. De verkoop

Tabel 1: TBT in sedimentmonsters (µg/kg droog gewicht).

| Monsternameplaats | Aantal monsters | Mediaanwaarde | Minimumwaarde | Maximumwaarde |
|---|-----------------|---------------|---------------|-----------------|
| Nieuwpoort: haven ¹ | 7 | 17 | < 10 | 36 |
| Oostende: haven | 14 | 26 | < 10 | 75 |
| Blankenberge: jachthaven | 6 | 22 | < 10 | 74 |
| Zeebrugge: handelshaven | 19 | 16 | < 10 | 73 |
| Zeebrugge: vissershaven | 8 | 71 | 53 | 98 |
| Zeebrugge: toegang tot de oude zeesluis | 9 | 222 | 172 | 395 |
| Zeebrugge: Tijdok ² | 3 | 102 | 75 | 575 |
| Belgisch Kontinentaal Plat | 10 | < 10 | - | - |
| Marien ³ | 28 | < 10 | < 10 | 13 ⁵ |
| Beunmonsters ⁴ | 3 | < 10 | - | - |

1 hoofdzakelijk jachthaven

2 dok tussen de toegang tot de oude zeesluis en de eigenlijke vissershaven

3 mariene toegangsheuvels tot de havens

4 monsters genomen in het beun van een baggerschip

5 rede van Oostende

van klassieke harde TBT-houdende verven voor jachten is verwaarloosbaar. Aan de hand van deze verkoopscijfers kan geschat worden dat ongeveer 30 % van de jachten (op een totale schatting van 4.000 jachten) zijn behandeld met TBT-verf. Voor de overige jachten (70 %) worden alternatieve verven gebruikt, vooral harde verven op basis van koperoxyduul.

Voor de grotere schepen (vissersschepen, pakketboten, car-ferrys, draagvleugelboten, hydrografische schepen, politie- en douaneschepen, bebakeningsschepen, koopvaardijsschepen, tankers, enz.) werd in 1988 in België ongeveer 165.000 liter TBT-houdende aangroeiwerende verf verkocht, waarvan 60.000 liter klassieke harde verf en 105.000 liter zelf-slijpende copolymeren verf.

2.3. Schatting van de hoeveelheid TBT die in het mariene milieu terecht komt

Aan de hand van het gebruik van TBT-bevattende aangroeiwerende verven werd berekend dat jaarlijks tussen de 15 en 25 ton triorganotinverbindingen in het mariene milieu (op wereldvlak) gebracht worden door de Belgische vloot (pleziervaartuigen en grotere schepen). Voor alle buitenlandse en Belgische schepen die de Belgische havens aandoen werd berekend dat in 1988 ongeveer 14-22 ton triorganotinverbindingen in de Belgische wateren terecht kwamen, waarvan zo'n 10 tot 15 ton in de havens. Er werd geen rekening gehouden met de emissies door scheepshuidkonserving in de droogdokken.

Door de lage oplosbaarheid van TBT in zeewater (10 mg/l) en de hoge octanol-verdelingscoëfficiënt (log K_{ow}) van TBTO (3,74-3,85), accumuleert deze verbinding bij aanhoudend gebruik in de sedimenten.

3. TBT-ANALYSES IN SEDIMENT EN MOSSELEN EN IMPOSEX-TEST

3.1. Werkwijze

3.1.1. TBT in sediment en mosselen

In de herfst van 1989 en 1990 werd in samenwerking met het Bestuur der Waterwegen en het Zeewezen (Dienst der Kust)¹ een uitgebreide monstername-campagne uitgevoerd, waarbij 94 bodemonsters (grijpmonsters) werden genomen in alle baggerzones van de Belgische kust (66 in de havens en 28 in de mariene toegangsheuvels). Bovendien werden 3 monsters uit het beun van een baggerschip en 13 vergelijkingsstalen van mariene sedimenten genomen (tabel 1) (BMM/AWZ, 1993).

Op strandhoofden te Nieuwpoort, Oostende en Blankenberge werd telkens een mengmonster van 100 mosselen genomen.

De TBT-bepaling werd op de gedroogde monsters uitgevoerd. Na extractie door complexering van alle tinverbindingen werd het organisch gebonden tin gederiviseerd. De scheiding en kwantificering gebeurde met gaschromatografie/massaspectrometrie (BMM/AWZ, 1993).

3.1.2. Imposex-test met purperslakken

Deze biotest die tot doel had de verdeling en de concentratie van TBT in het milieu te evalueren evenals de effecten op purperslakken (*Nucella lapillus*), werd uitgevoerd door het Marine Laboratory Aberdeen in samenwerking met het Rijksstation voor Zeevisserij en de Beheerseheid van het

1. na regionalisatie: Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, Administratie Waterinfrastructuur en Zeewezen, dienst Kusthavens.

Tabel 2: Resultaten van de imposex-test op purperslakken.

| | Zeebrugge | Blankenberge |
|---|-----------|--------------|
| Aantal vrouwelijke dieren | 29 | 15 |
| Aantal mannelijke dieren | 25 | 21 |
| Imposex-frekwentie (%) | 100 | 100 |
| RPSI (%) (a) | 43,2 | 43,2 |
| VDSI (%) (b) | 4,2 | 4,0 |
| % overleving | 64,3 | 45,0 |
| Totaal tin in purperslak ($\mu\text{g}/\text{kg}$ nat gewicht) | 510 | 450 |
| TBT in purperslak ($\mu\text{g}/\text{kg}$ nat gewicht) | 150 | 290 |
| (a) Relatieve penisgrootte-index (lengte vrouwelijke penis) ³ /(lengte mannelijke penis) ³ x 100% | | |
| (b) Vas deferens sequentie-index | | |

Mathematisch Model van de Noordzee en het Scheldeestuarium.

In mei 1992 werden op vier plaatsen purperslakken uitgezet: Zeebrugge (loodswezen), Blankenberge (jachthaven), Oostende (uiteinde oosterstaketsel), Nieuwpoort (westerstaketsel).

De purperslakken, die afkomstig waren uit NW-Schotland, bevonden zich in netzakken uit kunststof. Als voedsel werden mosselen van hetzelfde gebied, zonder aantoonbare concentraties tin of TBT, toegevoegd. Een aantal controlemonsters werden in zuiver water in het laboratorium gehouden. De zakken bleven voortdurend onder water. Na drie maanden werden de zakken terug bovengehaald. Hierbij bleek het monster van Nieuwpoort verdwenen te zijn en in Oostende was de zak gescheurd en bevatte alleen nog mosselen.

De imposex werd bepaald volgens de methode van Gibbs et al. (1987). Ook de "relatieve penisgrootte-index" (RPSI) = ((lengte van de vrouwelijke penis)³/(lengte van de mannelijke penis)³ x 100%) en de "vas deferens sequentie-index" (VDSI) werden bepaald. De RPSI wordt gebruikt als de standaard voor het stadium van de imposex bij de purperslak. De VDSI is een standaard voor de ontwikkeling van een zaad-leider bij de vrouwelijke dieren en geeft een indicatie van de reproductiemogelijkheden van de populatie purperslakken.

In de bovengehaalde purperslakken en mosselen werd eveneens het gehalte aan totaal tin en aan TBT bepaald.

3.2. Bespreking van de resultaten

3.2.1. Sediment en mosselen

Tabel 1 vermeldt de mediaan-, minimum- en maximumwaarden voor TBT in sediment van de Belgische havens, de mariene toegangseulen tot de havens, het Belgisch Kонтinentaal Plat en de beunmonsters. Uit deze tabel blijkt dat TBT alleen in de havens een probleem vormt en dat de concentraties aan TBT in de jacht- en vissershavens hoger liggen dan in de handelshavens. De hoogste concentraties werden in

Zeebrugge gevonden, in de omgeving van de vissershaven, in de toegangseul naar de oude zeeluis en in het Tijdok tussen de toegangseul en de eigenlijke vissershaven. Mede om redenen van hoge concentraties aan andere kontaminanten (o.m. PAK's) wordt het baggerslib afkomstig van deze zone trouwens niet in zee gestort. De hoge TBT-waarden kunnen het gevolg zijn van de uitloging van TBT uit de verven aangebracht op de vissersschepen en van de behandeling van scheepsrompen in de nabijgelegen scheepsherstellingsplaats bij de oude zeeluis, waarlangs tot vóór enkele jaren dagelijks de volledige afwatering naar zee plaatsvond.

Bij deze tabel moet opgemerkt worden dat de TBT-koncentraties seizoengebonden zijn en minimaal zijn in de winter (Ritsema en Laane, 1991). Aangezien het kwaliteitsonderzoek van de baggerspecie in de herfst werd uitgevoerd, is het mogelijk dat in april en mei (begin pleziervaartseizoen) hogere waarden zouden gevonden zijn door het in het water brengen van nieuw geverfde jachten.

Met uitzondering van één bemonsteringspunt (de rede van Oostende) lagen alle TBT-koncentraties op het Belgisch Kонтinentaal Plat beneden de detectielimiet (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Ook de resultaten van de analyses op de mosselmonsters lagen beneden de detectielimiet (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

3.2.2. Imposex op purperslakken

Enkele decennia geleden was de purperslak, die een hard substraat nodig heeft, een gewone verschijning op de golfbrekers langs onze Belgische kust (Leloup, 1950; Daro, 1969). Deze toestand bleef duren tot het begin van de jaren zeventig. Op enkele jaren tijd is de purperslak dan verdwenen. De laatste waarneming te Oostende dateert van april 1981 (Kerckhof, 1988).

Alhoewel wellicht ook andere kontaminanten een rol gespeeld hebben in de verdwijning van de purperslakken, vallen deze achteruitgang en de extinktie van de purperslakpopulaties samen met het in gebruik

nemen van aangroeiwerende verven op basis van TBT voor de behandeling van scheepsrompen in het midden van de jaren zeventig.

Tabel 2 geeft de resultaten weer van de imposex-test.

Na drie maanden immersie was de imposex-frekwentie zowel in Zeebrugge als in Blankenberge 100 %. Deze waarde lag duidelijk hoger dan in de controlemonsters (17 %) in het laboratorium. De RPSI (43,2 %) en de VDSI (4 %) waren eveneens veel hoger dan in de controlemonsters, waar de waarden respectievelijk 0,01 en 0,58 % bedroegen.

Tussen de RPSI en de VDSI enerzijds en het TBT-gehalte in het water anderzijds bestaan goede correlaties (Gibbs et al., 1987). Aan de hand van de indexen bekomen bij de biotest kon worden besloten dat in de twee havens (Blankenberge en Zeebrugge) het TBT-gehalte in het water hoger is dan 128 ng/l. Met een no-effect concentratie van 2 ng/l (Bryan et al., 1987) is het duidelijk dat bij deze hoge TBT-gehalten de reproductie van de purperslakken uitgesloten is.

Ook tussen de imposex-graad en het totaal tingehalte dat in de organismen (de purperslakken en de als voedsel gebruikte mosselen) wordt gevonden, bestaat een goede correlatie (Bryan et al., 1986). Het totaal tingehalte in de purperslakken te Zeebrugge en Blankenberge (gemiddeld 480 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nat gewicht) lag beduidend hoger dan de waarden die in wilde populaties worden gevonden (< 20 - 160 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nat gewicht). Bij de vrouwelijke dieren begint steriliteit op te treden vanaf 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nat gewicht (Harding et al., 1992). Deze hoge tingehalten in havenwater worden ook gereflekterd in de concentratie totaal tin in de mosselen die als voedsel werden toegevoegd: 360 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nat gewicht in de jachthaven van Blankenberge tegenover 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nat gewicht aan het uiteinde van het staketsel te Oostende (open zee).

De vastgestelde ongunstige toestand inzake TBT-gehalten en imposex in de twee havens werd ook waargenomen op de meeste punten in de Noordzee die bij de globale studie werden betrokken. De kusten in het oostelijk gedeelte waren hierbij het sterkst aangetast (Harding et al., 1992).

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

Vanaf het begin van de jaren '80 werd duidelijk dat de organotinverbindingen die gebruikt werden in aangroeiwerende verven schadelijke effecten hadden. Toen in de Baai van Arcachon het verband werd gelegd tussen de mislukkingen in de oester-teelt en het gebruik van TBT-bevattende

