

# Organiska tennföreningar

## – ett hot mot livet i våra hav

INGEMAR CATO, SGU / MARINA MAGNUSSON, ÅKE GRANMO & ANDERS BORGEGREN, GÖTEBORGS UNIVERSITET

Tributyltenn och andra organiska tennföreningar har länge använts som tillsats i båtbottnfärger. Ämnena är giftiga redan i mycket låga koncentrationer, och kan ge upphov till allvarliga skador på det marina livet. Bland annat har snäckor visats få hormonstörningar som medför att honorna parallellt med sina egna könsorgan utvecklar hanliga könsorgan, s.k. imposex. Analyser av sediment och snäckor från svenska kust- och havsområden, hamnar och marinor visar i många fall på skrämmande höga värden.

■ Organiska tennföreningar, däribland tributyltenn (TBT), har använts som gift med bred biocidverkan i bland annat träskyddsmedel och textilier. TBT är framförallt känt som en tillsats i båtbottnfärger,

med syfte att förhindra påväxt av t.ex. alger och havstulpaner. De påväxthämmande färgerna började nyttjas under 1960-talet, och användningen på fartyg, fritidsbåtar och fisknät har medfört en omfattande spridning av TBT i den marina miljön runt om i världen.

### Allvarliga skador vid låga doser

Föreningarna räknas till de mest giftiga substanser som släppts ut i miljön, fullt jämförbara med dioxiner och furaner. Redan i mycket små doser ger föreningarna upphov till allvarliga skador på det marina livet. Under 1995 uppgick den årliga världproduktionen av organiska tennföreningar till ofattbara 35 000 ton.

För TBT anger Oslo-Pariskommissionen den ekotoxikologiska maximala säker-

hetsgränsen i miljön (EAC) till mellan 5 och 50 miljarddels gram per kg torrt sediment och mindre än 1 miljarddels gram per liter havsvatten. Sveriges geologiska undersöknings (SGU) riksomfattande studie visar att halterna i svenska kust- och havssediment ligger mellan 10 och 100 gånger högre, i många hamnar och marinor mer än 1000 gånger högre, än angivna EAC-värden. Resultatet som förskräcker.

### Minskad ostronproduktion

TBT utvecklades ursprungligen för att få bukt med den tropiska magsjukdomen bilharzia (snäckfeber) som orsakas av sugmaskar av släktet *Schistosoma*. Med giftet försökte man bekämpa de värdsnäckor som fungerar som mellanvärd för parasitens larver. Då TBT även visade sig vara

Tributyltenn har länge använts som tillsats i båtbottnfärger, för att förhindra påväxt på båtskroven.

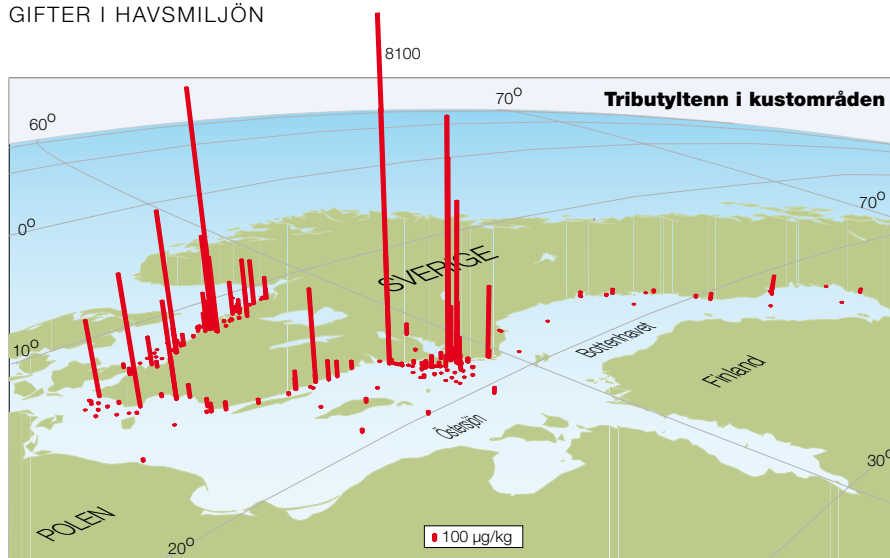


Foto: Robert Kautsky/azote

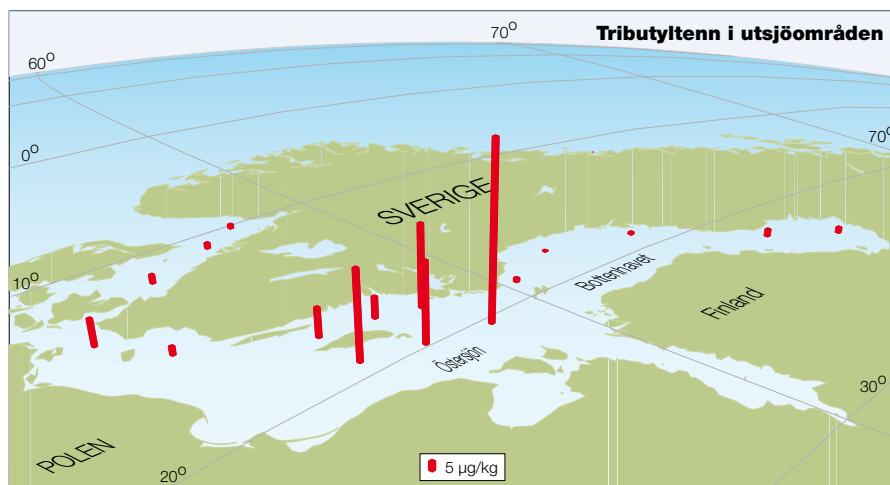
## FAKTA

### Tributyltenn (TBT)

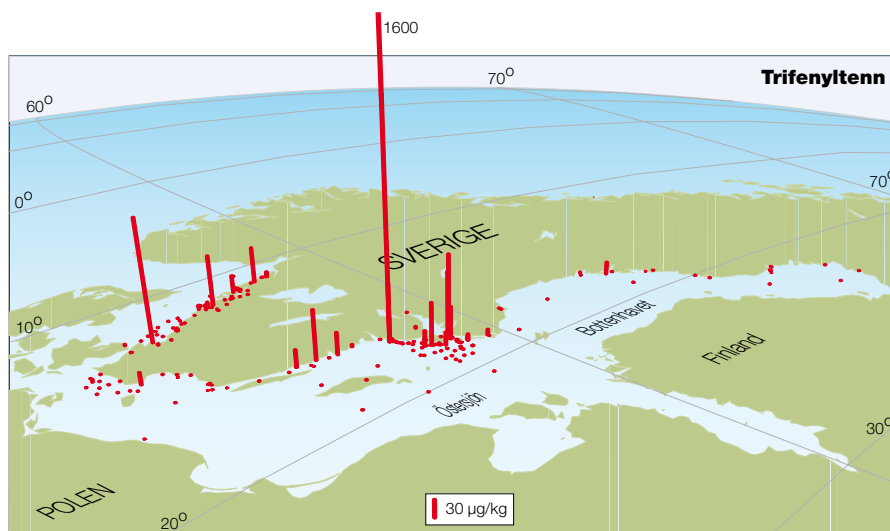
TBT är en organisk metallförening med tre butylkedjor ( $C_4H_9$ ) som är bundna till en tennatom (Sn). Under gynnsamma syrerika förhållanden bryts föreningen ned till det mindre giftiga dibutyltenn (DBT) med två butylkedjor och vidare till monobutyltenn (MBT) med en butylkedja och slutligen till fria tennjoner ( $Sn^{4+}$ ). Under syrefria förhållanden, t.ex. i sediment eller på platser med syrefritt bottenvatten, sker i stort sett ingen nedbrytning alls. I dessa fall handlar det om halveringstider på många år till årtionden. Sedimenten fungerar därför som en depå från vilka TBT åter kan frigöras. TBT-förorenade sediment kan under mycket lång tid utgöra en sekundär källa utöver den primära källan som idag främst är båtbottnfärger.



Halten av tributyltenn (TBT) i ytsediment (0–1 cm) från svenska kust- och havsområden, hamnar och marinor. Skalstocken 100 µg/kg torrsubstans är gränsen för mycket hög halt enligt norska bedömningsgrunder (SFT). Att lägre halter uppträder i Bottniska vikens hamnar och marinor beror på att färg innehållande TBT nyttjats i betydligt mindre utsträckning i detta kustavsnitt.



Halten av tributyltenn (TBT) i ytsediment (0–1 cm) från sediment i öppet hav. Analyserna ingår i den nationella miljöövervakningen. Notera att skalan är annorlunda jämfört med den översta figuren.



En annan organisk tennförening som också blandats in i båtbottnfärger är trifenylytten (TFT). I Oxelösunds marina låg TFT-halten så högt som 1 600 µg/kg ts. Figuren visar halten av TFT i ytsediment (0–1 cm) från svenska kust- och havsområden, hamnar och marinor.

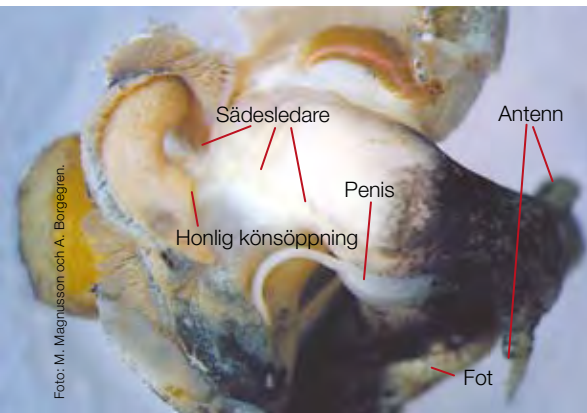
ett effektivt gift mot påväxt på båtskrov användes det på 60-talet och framåt som tillsats i båtbottnfärger. De första tecknen på ekotoxikologiska effekter kom i slutet på 1970-talet från den franska ostronindustrin i Archachon Bay. Bukten hyser ett tiotal marinor med en sammanlagd trafik på över 10 000 båtar under sommarhalvåret. Mellan 1975 och 1982 minskade ostronproduktionen avsevärt. Laboratoriestudier visade att ostronlarverna endast kunde överleva fem dagar i buktens TBT-haltiga vatten. Organiska tennföreningar hittas numera överallt i ekosystemet, från plankton, alger, musslor, snäckor, fiskar och fåglar till havsuttrar, sälar, delfiner och valar.

### TBT ger hormonstörningar

TBT ändrar och stör produktionen av de hormoner som styr utvecklingen, tillväxten och fortplantningen hos djur och människor. Ämnet blockerar bl.a. det enzym som svarar för omvandlingen av det hanliga hormonet testosteron till det honliga hormonet östrogen. Detta resulterar i att testosteron lagras upp till abnormt höga nivåer. Hittills har främst framgladade snäckor, exempelvis nätsnäcka och purpursnäcka, undersökts. Hos nätsnäcka har honorna parallellt med sina egna könsorgan utvecklat hanliga könskaraktärer såsom pseudopenis och sädesledare (s.k. imposex). Snäckorna får då minskad reproduktionskapacitet. Dessutom har exempelvis skalförtjockning, immunotoxiska störningar, beteenderubbningar och omfattande dödlighet rapporterats. Nätsnäckan kan påverkas redan vid så låga halter som 1 miljarddels gram per liter havsvatten. Man känner hittills inte till något annat miljögift som i så låga koncentrationer orsakar sådana förändringar.

### Sterila snäckor

Hos purpursnäckan, *Nucella lapillus*, blir honorna sterila till följd av att sädesledaren växer över honans könsöppning. Purpursnäckan har dessutom direktutveckling d.v.s. saknar ett frisimmande larvstadium, vilket minskar möjligheten till spridning. Detta tillsammans med sterilitet gör att nyrekryteringen minskar, vilket i sin tur gör att risken för lokal utrotning ökar. Detta är troligen en av orsakerna till att purpursnäckan numera är ovanlig längs den svenska kusten. Dessa förändringar



➤ Då nätsnäckor utsätts för TBT får de hormonstörningar. Honorna utvecklar hanliga könskaraktärer, såsom sädesledare och pseudo-penis. Denna typ av störning kallas imposex.

kan alltså leda till utrotning av hela populationer och därmed ge allvarliga störningar i ekosystemet.

#### Inte bara snäckor

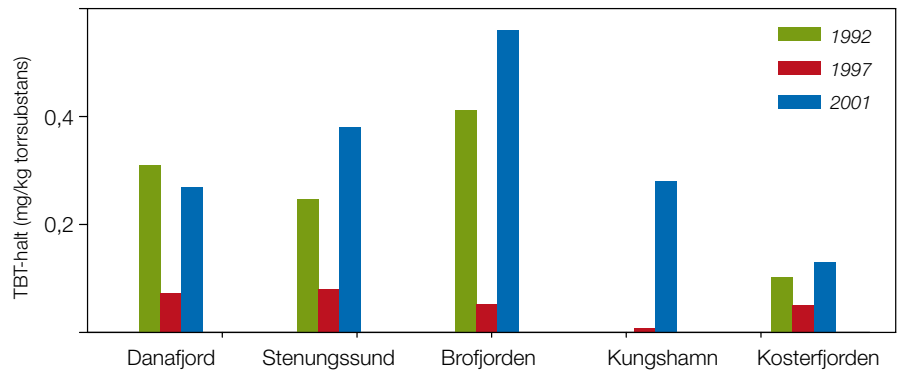
Även musslor påverkas av höga halter av detta miljögift, med dvärgväxt och skador på larvutvecklingen som följd. Vid Bohuskusten har TBT återfunnits i bl.a. blåstång, blåmussla, tånglake och torsklever. TBT-halterna i t.ex. blåmussla har ökat mellan 1992 och 2001. Detta är anmärkningsvärt, eftersom det har skett efter att det svenska användningsförbudet av båtbottnfärger innehållande organiska tennföreningar infördes.

Hur TBT påverkar högre djur är mindre känt. Förhöjda TBT-koncentrationer har konstaterats hos marina däggdjur, och forskningsresultat visar att ämnet tränger igenom både blod-hjärnbarriären och leverbarriären samt hämmar immunförsvaret hos däggdjur. Döda havsuttrar och delfiner som har hittats i olika länder har visat sig ha höga TBT-koncentrationer i levern. Det har också observerats försämrat flyktbeteende hos sillstim som varit exponerade för TBT. Vår kunskap om TBTs effekter på människor är begränsad, men effekter såsom kraftigt irriterad hud och andningsproblem har rapporterats.

#### Internationella restriktioner

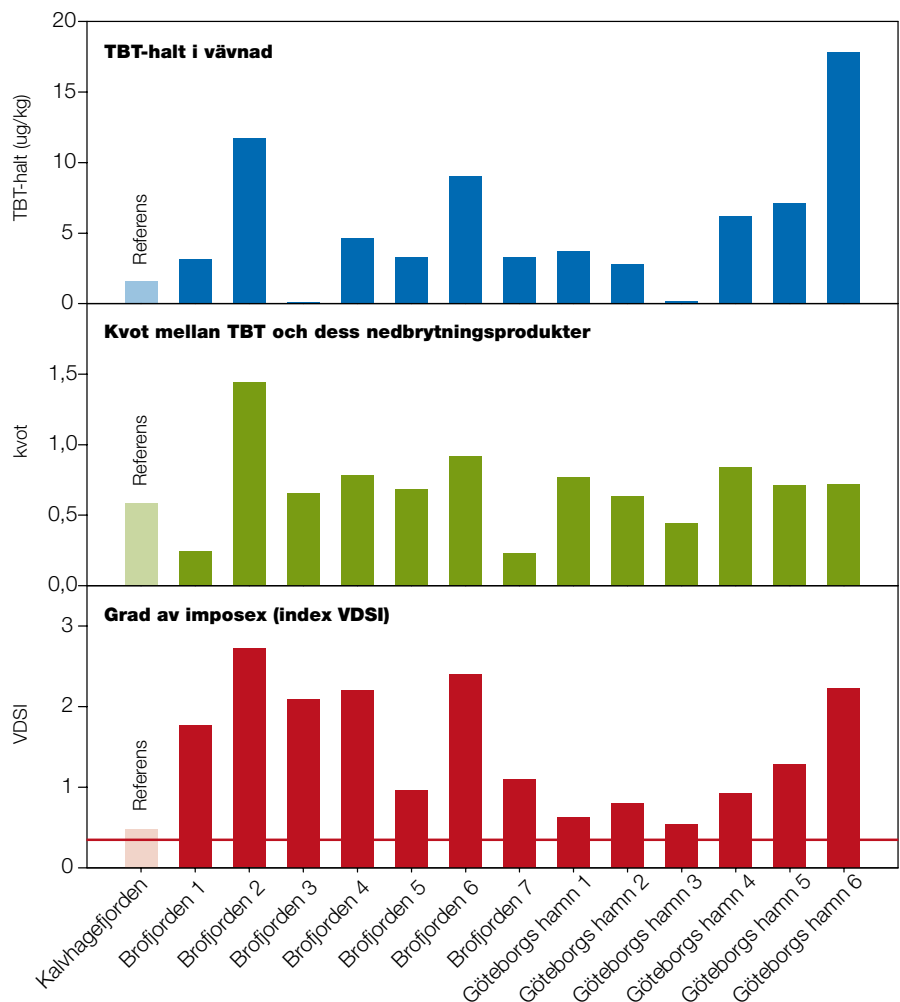
Sedan mitten av 1980-talet har användningen av TBT-baserade färger i många länder förbjudits för applicering på båtar mindre än 25 meter samt på utrustning för akvatisk odling och fångst (nät). I Sverige

#### TRIBUTYLTENN HOS BLÅMUSSLA



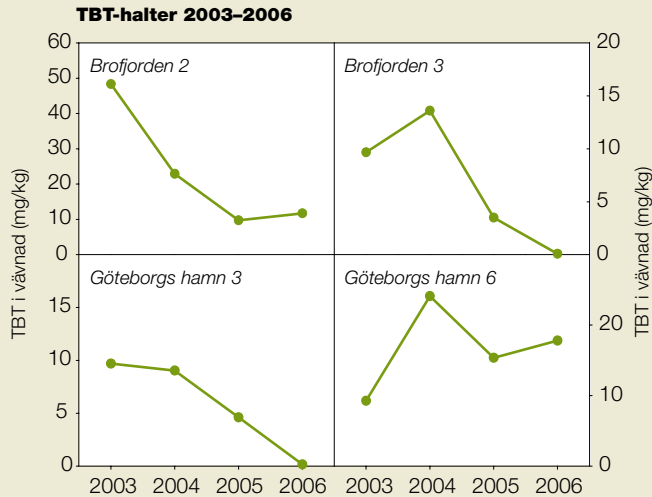
➤ Halten av tributyltenn (TBT) i blåmussla (*Mytilus edulis*) utmed Bohuskusten övervakas av Bohuskustens vattenvårdsförbund. Sedan 1992 har TBT-halten ökat markant, men svängningarna mellan de olika åren är stor.

#### TRIBUTYLTENN HOS NÄTSNÄCKOR

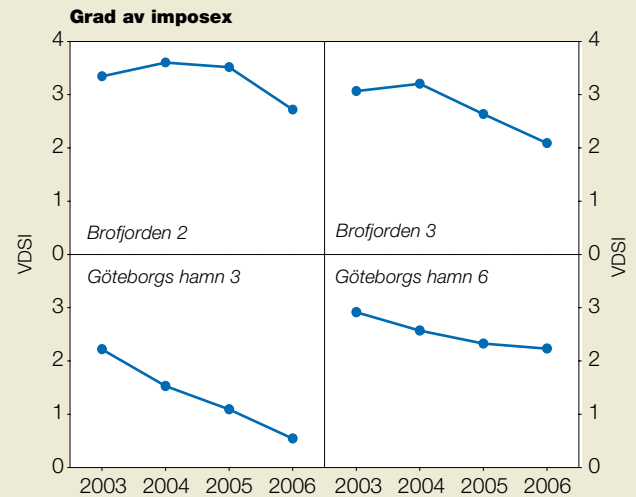


➤ Alla undersökta områden, såväl referensstationer som stationer vid punktkällor, är påverkade av TBT. Vid flera lokaler runt de större hamnarna uppvisade samtliga honor fysiologiska förändringar. Figuren visar TBT-halt i vävnaden hos nätsnäckor, kvoten mellan TBT och dess nedbrytningsprodukter samt graden av imposex (VDSI) år 2006 för undersökta lokaler på Västkusten. När kvoten (figuren i mitten) är mindre än 1 innebär det att nedbrytningen av TBT är större än tillförseln. Strecket i den nedersta figuren anger gränsen för måttlig status enligt det danska klassificeringssystemet. Här redovisas de stationer som provtas årligen, samt en av referensstationerna (Kalvhagefjorden).

## NÄTSNÄCKOR, 2003–2006



➤ TBT-halterna i vävnaderna hos nätsnäckor verkar vara på väg att minska på flera lokaler. Lokaler som visas i figurerna är alla mycket utsatta.



➤ Även graden av imposex (VDSI) verkar minska på många av de undersökta lokalerna.

infördes motsvarande användningsförbud först 1989 och för fartyg längre än 25 meter 1993. Inom hela EU infördes användningsförbudet för mindre båtar 1999. Färgerna är dock fortfarande tillåtna på större båtar och fartyg som går i oceanfart.

FNs internationella sjöfartsorganisation (IMO) antog den 5 oktober 2001 en juridiskt bindande internationell konvention om kontroll av skadliga antifoulingssystem på fartyg. Konventionen innebär ett internationellt förbud mot påmålning av organiska tennföreningar (bl.a. TBT) på fartyg från och med den 1 januari 2003, och ett totalförbud mot förekomsten av organiska

tennföreningar på fartyg från och med den 1 januari 2008. För att detta skulle träda i kraft krävs att 25 procent av medlemsländerna, motsvarande en fjärdedel av världens skeppstonnage, skrev på.

### Panama skriver under

I september 2007 skrev Panama på resolutionen, efter påtryckningar från EU, vilket innebär att den kommer att träda i kraft 2008. Panamas påskrift är av stor betydelse då inte mindre än 70 procent av Panamaflaggade fartyg passerar EU-hamnar.

Inom EU har man dock sedan juli 2003 förbjudit användningen av dessa färger på

alla inom medlemsstaterna registrerade båtar och fartyg oavsett storlek. Fartyg registrerade utanför EU, d.v.s. 85 procent av världens fartygsflotta, omfattas således inte av förbudet, och många av dessa trafikerar också våra vatten. Från och med 2008 tillåter inte EU båtar och fartyg målade med dessa färger att gå in till hamn inom EU-området såvida färger inte är förseglad. Både nationellt och internationellt har således berömvärd stora ansträngningar gjorts under en 20-årsperiod för att fasa ut dessa oerhört giftiga färgtillsatser.

### Muddring stort problem

Detta innebär ändå inte att föreningarna inom överskådlig tid försvinner ur den marina miljön, eftersom organiska tennföreningar binds starkt till partiklar i vattenmassan och till bottensedimenten. Inte minst utgör underhållsmuddringar i hamnar och marinor ett stort problem till följd av kraftigt TBT-föreningade sediment. Fysisk omröring av sedimenten ökar spridningen markant.

### Skrämmande bild

Under 2002 påbörjade SGU ett projekt med syfte att kartlägga förekomsten och spridningen av organiska tennföreningar i svenska havssediment. Resultaten ger en skrämmande bild av Sveriges havsmiljö. TBT och dess nedbrytningsprodukter



Foto: Fredrik Bromann/Megapixel

förekommer i så gott som alla sedimentprover, även ute i öppet hav. Koncentrationen varierar från mindre än 1 µg per kg torrsbstans till anmärkningsvärt höga 10 200 µg per kg torrsbstans. Enligt norska bedömningsgrunder är en halt på mer än 100 µg per kg torrsbstans att betrakta som mycket hög.

### Höga halter i marinor

De högsta koncentrationerna påträffas i hamnar, marinor, invid skeppsvarv och utanför fritidsbåtsvarv. Lägre men fortfarande höga koncentrationer påträffas i örlogsbaser. Anmärkningsvärt är att några av de högsta halterna (8 600 µg per kg torrsbstans) påträffas i marinor, exempelvis Björlanda Kile vid Nordre älv, som är norra Europas största marina med plats för 2 300 båtar. Mitt ute i norra Egentliga Östersjön uppmättes inom ramen för den nationella miljöövervakningen TBT-halter på upp till 110 µg per kg torrsbstans. Andra i det närmaste lika giftiga organiska tennföreningar som också blandats in i dessa båtbotenfärger är fenyltenn. I allmänhet ligger halterna i sediment under detektionsgränsen, men i många kustnära områden och hamnar har dessa föreningar, främst trifenylyltenn (TFT), påvisats av SGU. I Oxelösunds marina låg TFT-halten så högt som 1 600 µg per kg torrsbstans.

### Klassificering nödvändig

Resultaten visar på behovet och nödvändigheten av att genomföra en systematisk inventering och riskklassificering av alla hamnar, marinor, båt- och skeppsvarv i Sverige med avseende på organiska tennföreningar i både sediment och biota. En sådan inventering måste också inkludera båtuppläggningsplatser där skroven blästrats, skrapats och målats i årtionden med färg innehållande dessa giftiga tennföreningar. Färgspill och slipdamm sköljs bl.a. med regnvatten ned i hamnbassängerna. Det kan i nuvarande läge inte uteslutas att ett stort antal uppläggningsplatser, marinor och hamnar behöver saneras för att säkerställa den framtida marina miljön.

### Alla västkustlokaler påverkade

På västkusten pågår ett övervakningsprogram som studerar effekterna av TBT på nätsnäckor. Undersökningen, som utförs av forskare vid Göteborgs universitet, visar att alla undersökta områden, såväl referens-

## FAKTA

### Övervakning av organiska tennföreningar och dess biologiska effekter:

Fram till idag har drygt 250 ytsedimentprover från svenska kust- och havsområden, hamnar och marinor analyserats med avseende på organiska tennföreningar. Dessutom har 16 prover från den nationella miljöövervakningen i utsjön analyserats. Huvuddelen av provtagningarna har utförts av Sveriges Geologiska Undersökningar (SGU). Även kommuner och länsstyrelser har genomfört provtagningar av sediment för analys av organiska tennföreningar.

Effekterna av de organiska tennföreningarna studeras bland annat med hjälp av nätsnäckan. Den lever på grunda leriga botten i hela Europa, och har visat sig vara mycket känslig för organiska tennföreningar. De påverkas dock på kort sikt inte så mycket att de dör ut, utan utvecklar i första hand imposex. Populationer av snäckor kan därför fortleva i även gravt förorenade områden, till exempel nära hamnar och båtvarv. Nätsnäckan anses därför vara en bra indikatorart, och används nu internationellt inom olika miljöövervakningsprogram för att undersöka biologiska effekter av organiska tennföreningar.

I övervakningen, som utförs av forskare vid Göteborgs universitet, undersöks både punktkällor och referensområden. Inloppet till Göteborgs Hamn och Brofjorden valdes ut 2003 som punktkällor. Som referenslokaler valdes vikar i Strömstad, Lysekils skärgård och vid Onsala. År 2004 utökades studien till att även omfatta sju småbåtshamnar, belägna mellan Göteborg och Strömstad. Ungefär 70-80 snäckindivider vid varje lokal samlas in från 0,4-4 meters djup med hjälp av fällor betade med fisk. Av dessa undersöks 50 individer med avseende på imposex. Vid analys av imposex sker en klassificering av utvecklingen av penis och sädesledare enligt en femgradig skala, där 0 är en normal hona och 4 är en hona med fullt utvecklad penis och sädesledare. Halten av organiska tennföreningar i nätsnäckans vävnad analyseras av forskare vid Umeå universitet. Sedimenten på samtliga lokaler analyseras på halten organiska tennföreningar.

stationer som stationer vid punktkällor är påverkade. Vid flera lokaler runt de större hamnarna uppvisade samtliga honor fysiologiska förändringar. Graden av imposex, såväl som halterna i vävnaderna, verkar dock vara på väg att minska på flera lokaler.

### Gifter används fortfarande

Kvoten mellan TBT och dess nedbrytningsprodukter DBT och MBT minskar på ett flertal lokaler. När kvoten är mindre än ett innebär det att nedbrytningen av TBT är större än tillförseln. Nätsnäckorna verkar främst ta upp de organiska tennföreningarna från vattnet och inte från sedimentet. Detta indikerar att tennbaserade färger trots förbudet fortfarande används. Studier visar att snäckor kan påverkas vid så låga vattenhalter som 1 ng per liter. Få svenska mätvärden i vatten finns, men i vissa norska havsområden har koncentrationer av TBT på upp till 50 ng per liter uppmätts.

Det finns i Sverige ännu inga bestämda bedömningsgrunder för imposex. Danmark har utarbetat ett förslag för danska farvatten och Skagerrakregionen, som bygger på fem kvalitetsklasser i enlighet med det EU-gemensamma Vattendirektivet. Enligt denna klassificering skulle fem av de undersökta lokalerna hålla otillfredsställande kvalitet, och resterande 14

lokaler hålla måttlig kvalitet. För småbåtshamnarna håller sex av sju otillfredsställande kvalitet och en måttlig kvalitet. Detta betyder egentligen att någon form av åtgärdsprogram bör sättas in vid alla lokaler. Imposex är dock svårt att åtgärda annat än genom att helt upphöra med användandet av organiska tennföreningar. Då detta redan har beslutats genom lagstiftning, bör man därför undersöka om dessa förbud verkligen efterlevs.

### Övervakning i Östersjön på gång

Studier av imposex görs i nuläget endast på västkusten. I Östersjön har endast en del begränsade undersökningar gjorts längs den tyska och danska kusten. Troligtvis påminner situationen i Egentliga Östersjön om den i Västerhavet. De djur och växter som finns i Östersjöns bräckta vatten är oftast känsligare för miljöpåverkan än de som lever i riktigt salta eller söta vatten. Enligt Helcom bör övervakning av organiska tennföreningar prioriteras. I dagsläget är det emellertid endast Danmark av alla länder kring Östersjön som har ett miljöövervakningsprogram som omfattar denna ämnesgrupp. I Sverige har ett förslag till kontrollprogram i Östersjön tagits fram under våren 2007, och under sensommaren har en pilotstudie påbörjats. 🐌