

## Rapportage literatuurstudie naar de biologische beschikbaarheid van TBT in waterbodembodem



# Rapportage literatuurstudie naar de biologische beschikbaarheid van TBT in waterbodem

## Auteur(s)

Marissa van de Wijngaard-Frambach

Arjan Wijdeveld

## Rapportage literatuurstudie naar de biologische beschikbaarheid van TBT in waterbodem

<b>Opdrachtgever</b>	RWS WVL
<b>Contactpersoon</b>	John van Paridon
<b>Referenties</b>	
<b>Trefwoorden</b>	TBT, ZZS stof, EQS, sediment

### Documentgegevens

<b>Versie</b>	1.0
<b>Datum</b>	20-12-2024
<b>Projectnummer</b>	11210345-002
<b>Document ID</b>	11210345-002-ZWS-0001
<b>Pagina's</b>	49
<b>Classificatie</b>	
<b>Status</b>	definitief

### Auteur(s)

	Marissa van de Wijngaard-Frambach Arjan Wijdeveld	

# Samenvatting

Tributyltin (TBT) is een organometaal met persistente, bioaccumulerende en toxische (PBT) eigenschappen waardoor gebruik sinds 2003 is verboden. In oktober 2022 publiceerde de Europese Commissie een wijzigingsvoorstel van de KRW, met daarin het voorstel voor een nieuwe Environmental Quality Standard (EQS) van TBT van 1,6 µg/kg d.s. in sediment. Het wijzigingsvoorstel is wetenschappelijk getoetst door SCHEER, het onafhankelijke adviesorgaan van de Europese Commissie. Nederland heeft als commentaar op de norm voor TBT onder andere aangegeven dat rekening gehouden moet worden met de biologische beschikbaarheid van TBT.

In deze literatuurstudie wordt gekeken naar de impact op de ecologie door nalevering van historische verontreiniging van TBT in het sediment en naar de factoren die onderbouwen of de biologische beschikbaarheid in Nederlands sediment hoger of lager is dan SCHEER getoetst heeft voor de onderbouwing van de TBT EQS in sediment.

Op basis van de literatuur die bekend is rond de factoren die de biologische beschikbaarheid van TBT beïnvloeden (pH, temperatuur, zoutgehalte, bioturbatie,  $K_d$ 's, TOC en aging) is (modelmatig) een verkenning gedaan in hoeverre deze factoren de EQS sediment kunnen beïnvloeden. De conclusie is dat er momenteel niet één gouden regel te geven is welke factoren precies hoeveel bijdragen aan de biologische beschikbaarheid van TBT in sediment.

Recente data (OSPAR, 2023 en Stichting Anemoon, 2022) laten een verminderde trend over 15 jaar van TBT-effecten in bioassays zien voor mariene sedimenten in de Noordzee en de Ooster- en Westerschelde. Veldwaarnemingen in bioassays zijn geen basis voor het afleiden van een EQS. De trend van afnemende of zelfs geen TBT-effecten in bioassays, een dalende trend van TBT gemeten in biota (vaak tot onder de Environmental Assessment Criteria (EAC)) en dalende trends in de TBT sediment concentratie stemmen hoopvol dat het TBT verbod uit 2003 zijn vruchten afwerpt.

De mogelijkheid in Nederland om TBT in zeer lage concentraties direct in water te meten, en daarmee te kunnen toetsen of voldaan wordt aan de KRW oppervlaktewater kwaliteitsnorm (de JG-MKN), maakt dat het implementeren van een EQS voor TBT in sediment vanuit de KRW niet noodzakelijk is.

## Lijst van afkortingen

AF = Assessment Factor. Numerical adjustment used to extrapolate from experimentally determined (dose-response) relationships to estimate the agent exposure below which an adverse effect is not likely to occur (see also “uncertainty factor”).

BAC = Background Assessment Concentration. BAC is an assessment threshold for testing whether contaminant concentrations are 'near background' - the concentration of a compound in the pristine environment.

CIS = Common Implementation Strategy

DOC = Dissolved Organic Carbon. DOC is generally defined as organic matter that is able to pass through a filter which removes material larger than 0.45 µm in size.

EAC = Environmental Assessment Criteria. EAC represent levels of response below which unacceptable response at higher, e.g. organism or population levels would not be expected.

EQS = Environmental Quality Standard. The EQS is an environmental medium quality standard for specific substances, which sets concentration thresholds below which, no adverse impact on the medium occurs, and which takes explicit account of available dilution at different discharge locations.

HC50 = Hazardous concentration at which 50% of the species (in an aquatic ecosystem) are exposed to a concentration above their EC50 (e.g. the concentration at which 50% of a population dies in a laboratory test).

KRW = Kader Richtlijn Water

L/S = Liquid to solid ratio. The liquid to solid ratio inside the extruder (L/S) is calculated as the total amount of liquid added to the process, considering also the contribution of the moisture of the raw material, divided by the soil/sediment dry weight basis.

Ligand = A ligand is an ion or molecule with a functional group that binds to a central metal atom to form a coordination complex.

PBT = persistente, bioaccumulerende toxische stof.

QS standard = Quality Standard (for sediment).

SCHEER = Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks

Speciation = Speciation can be defined as the process of identification and quantification of the different forms or phases in which an element is present in a material.

SSD = Species Sensitivity Distribution. SSDs are a common tool used for setting safe limits on chemical concentrations in surface waters.

TBT = Tributyltin. Organotin compounds are those with tin linked to hydrocarbons.

TENAX = Tenax extraction is a chemical technique used to provide a rapid estimate of exposure to chemicals from contaminated sediments.

TOC = Total Organic Carbon. Total Organic Carbon (TOC) is a measure of the total amount of carbon in organic compounds in pure water and aqueous systems

# Inhoud

	<b>Samenvatting</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>Introductie</b>	<b>9</b>
1.1	Aanleiding	9
1.2	Doel	10
1.3	Scope	10
1.4	Leeswijzer	11
<b>2</b>	<b>Stofeigenschappen TBT</b>	<b>12</b>
2.1	Algemene stofeigenschappen TBT	12
2.2	Biobeschikbaarheid en blootstellingsroutes	12
2.3	Factoren die biologische beschikbaarheid beïnvloeden	14
2.3.1	pH	14
2.3.2	Temperatuur	14
2.3.3	Zoutgehalte	15
2.3.4	Bioturbatie	16
2.3.5	$K_d$	16
2.3.6	Total Organic Carbon (TOC), gebruikt voor de normalisatie van TBT concentratie in sediment	17
2.3.7	Aging	18
<b>3</b>	<b>Opbouw EQS-normering</b>	<b>20</b>
3.1	Europese wet- en regelgeving	20
3.2	Herijking van de EQS	22
3.2.1	Keuze van effectconcentratie (EC10)	23
3.2.2	Normalisatie van sediment koolstof (OC)	23
3.2.3	Beoordelingsfactor (AF)	24
3.2.4	Pooling van de database	25
<b>4</b>	<b>Huidige staat TBT in het Nederlandse milieu</b>	<b>27</b>
4.1	Biota	27
4.2	Monitoring Noordzee in relatie tot herallocatie sediment	29
<b>5</b>	<b>Discussie</b>	<b>32</b>
<b>6</b>	<b>Conclusies aan de hand van de doelstellingen</b>	<b>35</b>
6.1	Wat is er bekend over beschikbaarheid van TBT in sediment, hoe kan je dit voor TBT in milieumonsters vaststellen, hoe zou je de toetsing uit kunnen voeren?	35
6.2	Welke meetmethodes, rekenregels en modellering kennen we voor het bepalen van de biologische beschikbaarheid van TBT?	35

6.3	Welke data, meetmethodes, rekenregels en modellering is gebruikt ter onderbouwing van de aannamen over adsorptie, en het al dan niet meenemen van biologische beschikbaarheid van TBT in sediment bij de normafleiding EQS voor TBT?	36
<b>7</b>	<b>Aanbeveling</b>	<b>37</b>
<b>8</b>	<b>Literatuurlijst</b>	<b>38</b>
<b>A</b>	<b>Bijlage TBT emissie uit baggerspecie Meetgegevens uit Deltares rapport (2022)</b>	<b>41</b>
A.1	TBT concentraties in de waterbodem van vak 593	41
A.1.1	Impact TBT concentraties in de waterbodem van vak 593 op de experimenten	41
A.2	Gemeten concentraties in de kolomexperimenten – 1 <sup>e</sup> waterbodem bemonstering	41
A.2.1	Scenario toepassing TBT houdende baggerspecie: 1) Toepassing op land	41
A.2.2	Scenario toepassing TBT houdende baggerspecie: 2) Toepassing bij wisselende waterstand	43
A.2.3	Scenario toepassing TBT houdende baggerspecie: 3) Afdekken met zand	44
A.2.4	Referentie scenario TBT houdende baggerspecie	45
A.3	Gemeten concentraties in de kolomexperimenten – 2 <sup>e</sup> waterbodem bemonstering	46
A.3.1	Herbemonstering	46
A.3.2	Kolomresultaten	47



# 1 Introductie

## 1.1 Aanleiding

Tributyltin (TBT)<sup>1</sup> is een organometaal met persistente, bioaccumulerende en toxische (PBT) eigenschappen waardoor gebruik sinds 2003 is verboden. TBT is een sterke biocide en werd vooral toegepast als antifouling in verf op scheepsrompen, om aanhechting van biota als algen en pokken te voorkomen. Door het langzaam oplossen van TBT uit de verf is deze vanaf de jaren '60-'70 wijdverspreid in het watermilieu, vooral in havengebieden. Door onderzoek werd in de jaren '80 bekend dat de PBT eigenschappen van TBT leiden tot schadelijke effecten op biota. Dit leidde ertoe dat de stof uitgefaseerd werd vanaf 1990 en de toepassing van TBT sinds 2003 verboden is. Vanwege de schadelijke stofeigenschappen is TBT binnen de Kaderrichtlijn Water (KRW) opgenomen in de lijst Prioritaire Gevaarlijke Stoffen ('priority hazardous substances'), staat deze op de kandidaatlijst van REACH<sup>2</sup>, en wordt de concentratie in oppervlaktewaterlichamen gemonitord.

In oktober 2022 publiceerde de Europese Commissie een wijzigingsvoorstel van de KRW, met daarin het voorstel voor een nieuwe Environmental Quality Standard (EQS)<sup>3</sup> van TBT (stofnummer 30) van 1,6 µg/kg d.s. in sediment (European Commission, 2022). Het wijzigingsvoorstel is wetenschappelijk getoetst door SCHEER, het onafhankelijke adviesorgaan van de Europese Commissie ('Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks') (SCHEER, 2023). De normstelling is gebaseerd op effecten in biota, vertaald naar EQS normen voor sediment. Het vaststellen van een norm voor sediment is een mogelijkheid binnen de KRW volgens Bijlage V 1.2.6, maar niet eerder toegepast.

Nederland heeft als commentaar op de norm voor TBT onder andere aangegeven dat (voor sedimentnormen in het algemeen) rekening gehouden moet worden met biologische beschikbaarheid. Dit is ook uitgewerkt in het CIS technical guidance 27 (Old et al., 2022, in draft). Van de biologische beschikbaarheid is bekend dat deze afhankelijk is van een groot aantal natuurlijke parameters, zoals alkaliniteit, temperatuur en pH. Maar ook 'aging', het door verouderen veranderen van de samenstelling en daarmee bindend vermogen van organisch materiaal, speelt een rol. Het is onduidelijk in hoeverre bij het vaststellen van de EQS voor TBT rekening is gehouden met de biologische beschikbaarheid van TBT, welke informatie over biologische beschikbaarheid van TBT in sediment beschikbaar is en welke kennis ontbreekt om de biologische beschikbaarheid van TBT te beoordelen.

Voor metalen is er een CIS technical guidance document 38 (Perceval en Ten Hulscher, 2019, in draft) voor de implementatie van biologische beschikbaarheid in EQS normen voor metalen, gebaseerd op Biotic Ligand Models (BLM). In deze guideline worden geen organometalen (en dus geen TBT) beschouwd, maar worden wel de factoren genoemd die de biologische beschikbaarheid in water voor metalen bepalen. Er wordt gekeken in hoeverre deze inzichten van toepassing kunnen zijn voor TBT.

---

<sup>1</sup> Met inbegrip van tributyltin-kation (CAS 36643-28-4). Meer informatie via <https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/stof/detail/1267>

<sup>2</sup> TBT is opgenomen in de kandidaatlijst van ECHA als Bis(tributyltin) oxide op <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.000.244>

<sup>3</sup> EQS wordt in de KRW gedefinieerd als: "The concentration of a particular pollutant or group of pollutants in water, sediment or biota not to be exceeded in order to protect human health and the environment or a trigger value for the adverse effect on human health or the environment of such a pollutant or group of pollutants measured using an appropriate effect-based method."

## 1.2 Doel

De doelstelling van de literatuurstudie is om een advies op te stellen of de door de Europese Commissie vastgestelde EQS voor TBT in sediment van 1,6 µg/kg d.s op basis van aanvullende informatie voor de Nederlandse situatie ook zodanig geïmplementeerd zou moeten worden of dat er voor Nederland wetenschappelijke redenen zijn om van deze EQS voor TBT in sediment af te wijken, of mogelijk niet te implementeren omdat er een alternatief is. Hiervoor wordt gekeken naar de literatuur om duidelijk te krijgen of bij het afleiden van de EQS voor TBT in sediment rekening gehouden is met de biologische beschikbaarheid van TBT, welke kennis er beschikbaar is over de biologische beschikbaarheid van TBT in sediment en welke parameters in sediment bepaald moeten worden om deze beschikbaarheid direct (metingen) of indirect (modellen) af te leiden.

Er wordt gekeken naar de wetenschappelijke onderbouwing van de voorgestelde TBT EQS in sediment (SCHEER, 2023) en of en hoe de biologische beschikbaarheid van TBT in sediment hierin is meegenomen. Deze onderbouwing wordt vergeleken met beschikbare data uit Nederland en internationale literatuur.

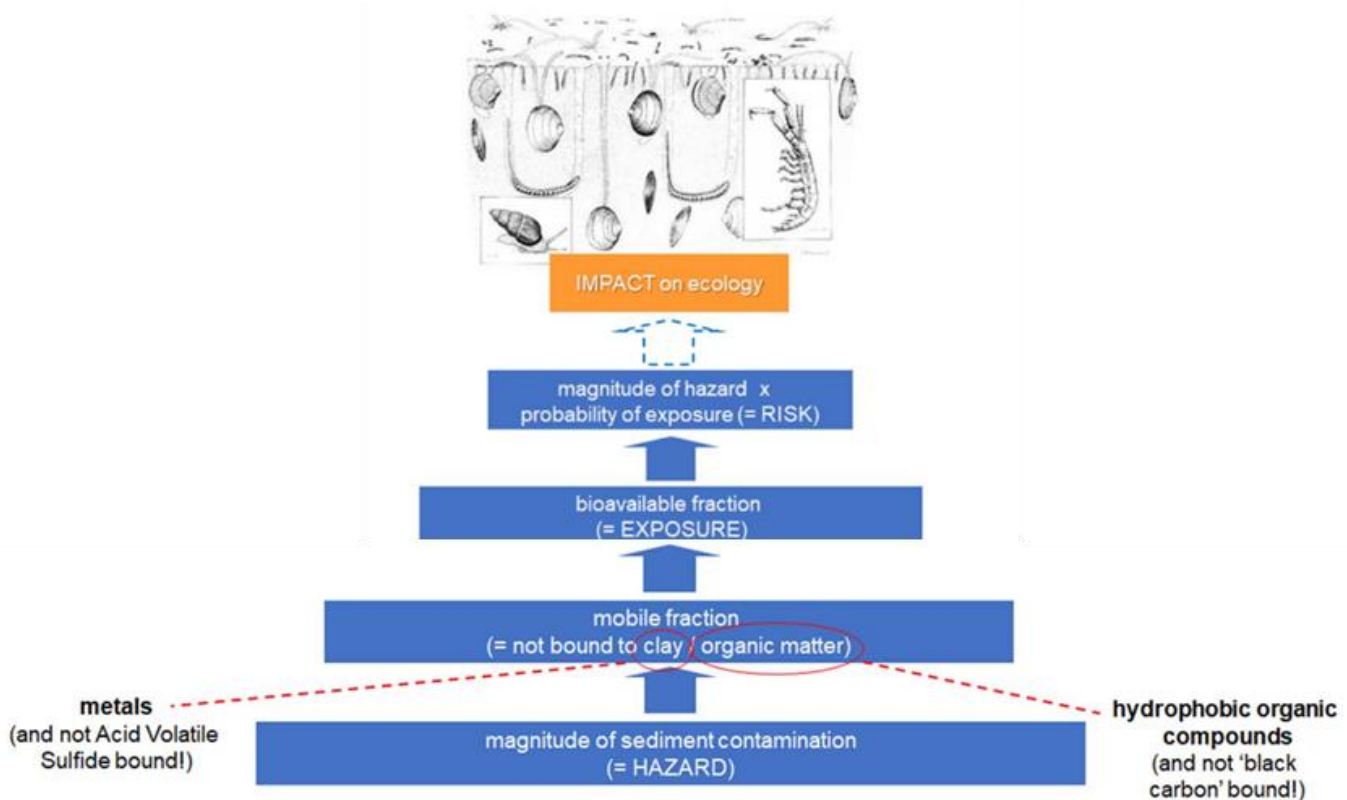
De doelstelling is vertaald naar de volgende onderzoeksvragen:

- 1 Wat is er bekend over biologische beschikbaarheid van TBT in sediment, hoe kan je dit voor TBT in milieumonsters vaststellen, hoe zou je de toetsing uit kunnen voeren.
- 2 Welke meetmethodes, rekenregels en modellering kennen we voor het bepalen van de biologische beschikbaarheid van TBT?
- 3 Welke data, meetmethodes, rekenregels en modellering is gebruikt ter onderbouwing van de aannamen over sorptie, en het al dan niet meenemen van biologische beschikbaarheid van TBT in sediment bij de afleiding van de EQS voor TBT?
- 4 Welke data en informatie is beschikbaar over de huidige staat van TBT in het Nederlandse milieu?

## 1.3 Scope

In deze literatuurstudie wordt gekeken naar de stofeigenschappen van TBT in het milieu, de nalevering van historische verontreiniging in het sediment, de opbouw van de EQS-normering en de huidige staat van TBT in het Nederlandse milieu. Specifiek de blootstellingsroutes uit onderstaande Figuur 1-1 worden in beschouwing genomen. Figuur 1-1 is overgenomen uit het EU document 'Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, 2022' en geeft een schematische weergave van de beoordeling van verschillende niveaus in de blootstellingsroutes van verontreinigingen van bron naar ontvanger. Figuur 1-1 is geen weergave van de wijze waarop risico's beoordeeld worden voor het afleiden van een EQS.

Hierbij gaan wij tot en met het niveau van EXPOSURE, zoals schematisch weergegeven in Figuur 1-1. Met andere woorden, de beschouwing focust op de impact van de omvang van de verontreiniging (Figuur 1.1, HAZARD niveau), sorptie (Figuur 1.1, mobile fraction) en beschikbare fractie (Figuur 1.1, EXPOSURE).



Figuur 1-1 Schematisch overzicht van de verschillende niveaus in de blootstellingsroutes van verontreinigingen van bron naar ontvanger. Bron: Brils et al. (2019).

De literatuurlijst is opgenomen in Hoofdstuk 7. De literatuurlijst omvat laboratoriumonderzoek en veldonderzoek die kijken naar processen die sorptie beschouwen van TBT in het sediment. De review van de literatuur is samengevat in de vorm van een matrix. De volgende vraagonderdelen worden langsgelopen in de literatuur:

- Is er gebruik gemaakt van zwevend slib, waterbodem of bodem?
- Is er geschud (L/S ratio) of is poriewater onttrokken?
- Wat waren de contacttijden?
- Welke verklarende parameters zijn onderzocht/gekarakteriseerd (OM en lutum in de bodem, maar bv ook redox, pH, saliniteit of DOC?)
- Is er gebruik gemaakt van gespiked of van historisch materiaal (eerder met TBT afgezet sediment)?
- Waren er analytische beperkingen? Bijvoorbeeld rapportagegrens in water of bodem, extractie efficiëntie, is DOC gebonden TBT apart beschouwd, is er TBT geanalyseerd of gebruik gemaakt van tin met een ratio

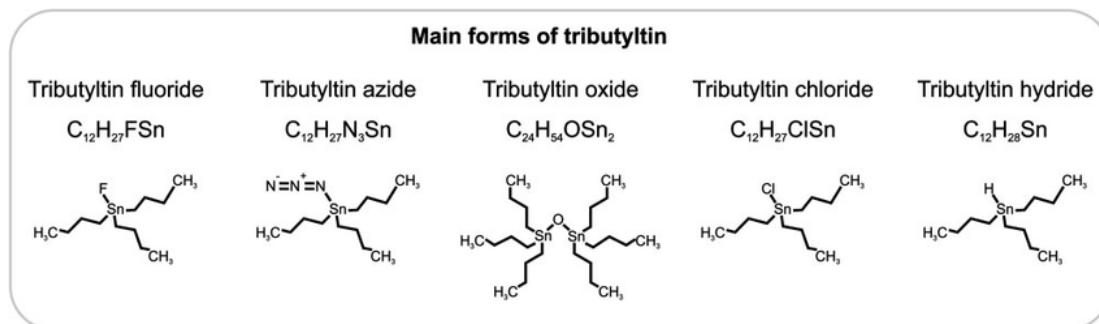
## 1.4 Leeswijzer

Dit rapport gaat in op de stoffeigenschappen van TBT (Hoofdstuk 2), de wijze waarop de EQS voor sediment is opgebouwd (Hoofdstuk 3), de monitoringsgegevens van TBT (Hoofdstuk 4) en een discussie rond de kennishiaten voor het beoordelen van de biologische beschikbaarheid van TBT in sediment (Hoofdstuk 5). Het rapport sluit af met conclusies en aanbevelingen (Hoofdstuk 6) en de Literatuurlijst (Hoofdstuk 7). In de Bijlage (Hoofdstuk 8) zijn metingen weergegeven van door Deltares en RWS-CIV uitgevoerde metingen naar de beschikbaarheid en emissie van TBT uit met TBT verontreinigd sediment.

## 2 Stofeigenschappen TBT

### 2.1 Algemene stofeigenschappen TBT

TBT is een organometaal en een overkoepelende term voor alle organische tinverbindingen die de  $(C_4H_9)_3Sn$ -groep bevatten. TBT heeft vergelijkbare eigenschappen als een aantal metalen. TBT adsorbeert sterk aan het sediment en heeft een relatief lage oplosbaarheid. Er is een verscheidenheid aan TBT verbindingen doordat het tributyltin molecuul positief geladen is (de  $Sn^{4+}$  verbinding, met drie butyl groepen  $(-)$ , waarbij de vierde positieve bindingspositie van Sn nog een binding aan kan gaan. Figuur 2-1 illustreert een aantal veel voorkomende tributyltin verbindingen).



Figuur 2-1 Vijf veelvoorkomende tributyltinverbindingen. Bron: Barbosa et al., (2022).

De stofgroep TBT wordt gezien als een persistente, bioaccumulerende toxische (PBT) stof in het aquatische milieu. De stofgroep heeft in sediment een persistent karakter vanwege de sterke molecuulbinding tussen het tin ion ( $Sn^{4+}$ ) en de butylgroepen en blijft daardoor met een gerapporteerde halfwaardetijd van 2 jaar nog lang in het milieu aanwezig (Champ en Seligman, 1996). De stofgroep is in Nederland en vrijwel wereldwijd alomtegenwoordig (=diffuus/overall verspreid). Vanwege de toxische eigenschappen is TBT ingezet als antifouling in scheepsverf om aanhechting van biota als algen en pokken te voorkomen. TBT kwam door het langzaam oplossen in het aquatisch milieu terecht, vooral in het sediment waar het sterk aan bindt. De mate van binding wordt uitgedrukt in de partiticoëfficiënt. Tabel 2.1 geeft de TBT EQS substance data sheet gepubliceerde de partiticoëfficiënten weer.

Tabel 2.1 Overzicht beschikbare partiticoëfficiënten voor tributyltin (TBT-ion), zoals opgenomen in de TBT EQS substance data sheet. TBTO = tributyltin oxide

Partiticoëfficiënt	Waarde
$\log K_{ow}$	3.1 – 3.8 4.1 3.85 (TBTO) 3.2 – 3.8 (TBTO)
$K_{oc}$	$\log K_{oc}$ 3 (2.5-6.2) 1030 – 3750 L/kg (sediment)

### 2.2 Biobeschikbaarheid en blootstellingsroutes

Sinds 1990 is het gebruik van verf met TBT verboden in de Europese Unie op rompen van schepen kleiner dan 25 meter. Vanaf 1 januari 2003 is het wereldwijd verboden om TBT nog op schepen te gebruiken en vanaf 1 januari 2008 moest alle TBT van de scheepsrompen

verwijderd zijn. De PBT eigenschappen zorgen ervoor dat TBT, zelfs na het verbod op het gebruik van TBT, nog tientallen jaren terug is te vinden in het aquatische milieu in concentraties die een significant risico vormen voor biota in het aquatisch milieu.

De impact van TBT op de mariene organismen is afhankelijk van de biologische beschikbaarheid (hierna: biobeschikbaarheid) van TBT aan het mariene organisme. Niet ieder organisme heeft eenzelfde gevoeligheid voor de stofgroep TBT. Ook is de uiteindelijke blootstelling van het organisme aan TBT een optelsom van alle blootstellingsroutes. De biologische beschikbaarheid van een stof in water kan op verschillende manieren worden bepaald. SCHEER (2017) stelt in haar advies over het Guidance Document n°27 - Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, 3 verschillende methoden om de biologische beschikbaarheid van metalen in water te bepalen:

- i) Speciation models
- ii) Empirische regressiemodellen, die de toxiciteit relateren aan de chemische samenstelling,
- iii) Biotic Ligand Models (BLMs).

Voor metalen wordt de voorkeur gegeven aan de BLM methode, indien beschikbaar. Deze methode bepaalt de biologische beschikbaarheid van metalen in het milieu op basis van locatie specifieke parameters zoals de pH, hardheid van het water, het opgelost organisch koolstofgehalte of de achtergrondconcentratie. SCHEER is van mening dat ook parameters gerelateerd aan sedimenttoxiciteit (en niet alleen gerelateerd aan watertoxiciteit) bepaald zouden moeten worden. Voor organometalen, waaronder TBT verbindingen, is geen BLM model beschikbaar. Wel is er sinds 2006 een publiek toegankelijke database voor de speciatie (methode i) van TBT beschikbaar: MINTEQA2 (EPA/600/R-05/063/May 2005)<sup>4</sup>.

In de KRW is niet eerder gebruik gemaakt van sedimentnormen. Vanwege de mogelijke impact van (verontreinigd) sediment op de biologische en chemische status van waterlichamen is het echter mogelijk om een EQS op te stellen voor sediment (Old et al., 2022, in draft). Het sediment is daarmee onderdeel van de bepaling van de chemische en/of biologische status van een waterlichaam (zoals beschreven in Annex V 1.2.6 of voor zogenoemde "priority pollutants" zoals vastgesteld door lidstaten onder de KRW). Voor TBT geldt dat door het verbod op het gebruik van TBT er geen bron van TBT in de waterkolom meer wordt verwacht. Door de eigenschappen van TBT (zie paragraaf 2.1) kan een deel van TBT accumuleren in het sediment. Door processen als bioturbatie, bioirrigatie en opwoeling van sediment kan er sprake zijn van een emissie van TBT naar oppervlaktewater of kan er blootstelling via het poriewater plaatsvinden ( $K_d$ ). Ook via het voedsel (organisch materiaal) in het sediment kan voor benthische organismen opname plaatsvinden. Voor TBT is de bioassay data voor de effecten op TBT gevoelige mariene organismen beperkt (SCHEER, 2023), waardoor SCHEER de waarde van 1,6 µg/kg d.s. als voorlopig beschouwd voor zee- en kustwateren.

Bij het stellen van de EQS in sediment wordt, door de relatie te leggen met de waargenomen ecotoxiciteit, indirect bepaald wat de toelaatbare blootstelling is vanuit het sediment. Of anders gezegd, de totale TBT concentratie in het sediment is feitelijk van ondergeschikt belang. Van belang is wat de biologisch beschikbare TBT fractie was voor de experimenten waarop de EQS gebaseerd is, en hoe deze bepaald en meegewogen zijn (of niet bepaald maar mogelijk wel van invloed zijn).

---

<sup>4</sup> De in MINTEQA2 opgenomen liganden zijn  $(C_4H_9)_3Sn^+$ ,  $(C_4H_9)_3SnOH$ ,  $(C_4H_9)_3SnCl$ , and  $(C_4H_9)_3SnBr$ .

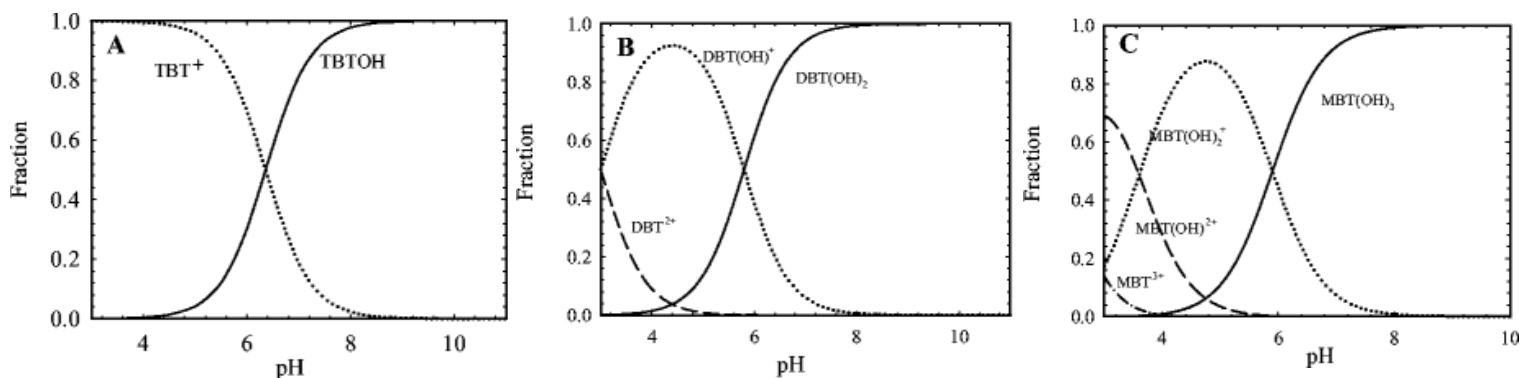
## 2.3 Factoren die biologische beschikbaarheid beïnvloeden

Zoals ook benoemd in het CIS document kunnen biotische en abiotische/fysische factoren de biologische beschikbaarheid uit sediment op de waterkwaliteit beïnvloeden. Hieronder worden de belangrijkste gevonden factoren besproken. De biologische beschikbaarheid uit sediment is de uitkomst van de concentratie van TBT in het sediment en omgevingsfactoren. Primair van invloed zijn de pH, de saliniteit en de temperatuur. De sorptie aan het sediment wordt beïnvloed door de aanwezigheid van mineralen, organisch stof en kwarts (Fang et al., 2017) en aging<sup>5</sup> (Burton, 2006).

### 2.3.1 pH

De invloed van pH op de speciatie van TBT, DBT en MBT in het milieu is weergegeven in Figuur 2-2. De pH beïnvloedt de speciatie van TBT (ligand vorming). Daarmee verandert ook de biologische beschikbaarheid. De opname van TBT in larven van *Daphnia* (watervlo) en *Thymallus* (vlagzalm) bij een pH van 8.0 was significant hoger vergeleken met een pH van 6.0. Dit komt doordat bij de hogere pH de ladingsneutrale TBTOH ligand domineert terwijl bij lagere pH de positief geladen TBT<sup>+</sup> ligand domineert (Fent, 1995).

Bangedphol et al. (2009) heeft gekeken naar de invloed van de pH op de  $K_d$ . De optimum van sorptie voor TBT is het hoogst bij pH-waarden tussen 6 en 7 (variërend van  $\log K_d$  3,6 – 3,65) met een daling bij hogere pH ( $\log K_d$  = ong. 3,4 bij pH 8), bij pH 5 bedroeg de waarde ongeveer 3,5 en bij pH 3 iets meer 3,4).



Figuur 2-2 Invloed van pH op TBT, DBT en MBT speciatie in het milieu. Figuren uit Fant et al., 2017.

### 2.3.2 Temperatuur

Hogere watertemperaturen leiden tot een (iets) hogere adsorptie van butyltin aan sediment (OSPAR, 2020). Verschillen in de watertemperatuur, vanwege stratificatie of seizoengebonden verschillen zijn meegenomen in de OSPAR (2020) evaluatie van de Zweedse kwaliteitsstandaard. De invloed op de verdelingscoëfficiënt ( $K_d$ ) is in formulevorm weergegeven:

<sup>5</sup> Aging is het fenomeen dat de binding aan de bodemmatrix in de loop van de tijd steeds sterker wordt. .

### Citaat uit Ospar (2020)

In the substance datasheet from the European Commission (2005) it was concluded that freshwater and marine species show similar sensitivity to TBT compounds. Furthermore, TBT in marine water was assumed to have reduced bioavailability due to the salinity and increased pH<sup>1</sup>. Based on this, data for freshwater and marine species were pooled and the derived EQS is assumed to protect organisms in both marine and freshwater sediments.

$$K_{p_{sed}} = F_{oc_{sed}} \times K_{oc} \quad 1$$

$$K_{air-water} = \frac{H}{R \times TEMP} \quad 2$$

$$K_{sed-water} = F_{air_{sed}} \times K_{air-water} + F_{water_{sed}} + F_{solid_{sed}} \times \frac{K_{p_{sed}}}{1000} \times RHO_{solid} \quad 3$$

$$QS_{sediment, EqP, ww} = \frac{K_{sed-water}}{RHO_{sed}} \times QS_{fw, eco} \times 1000 \quad 4$$

Figuur 2-3 (OSPAR 2020, SUPPORTIVE INFORMATION: EqP CALCULATIONS)

### Citaat uit Hoch (2004)

“For the different clay types examined, the highest TBT adsorption was found at a salinity of 0‰ and pH 6. In general, the TBT adsorption decreased with increasing salinity due to the growing competition with metallic cations to the surface sites of the clay minerals”.

De temperatuur (TEMP) is in Kelvin (referentie 285 K). Aangezien de temperatuur alleen doorwerkt in de  $K_{air-water}$  is de invloed van de omgevingstemperatuur op de  $QS_{sediment, EqP, ww}$  waarschijnlijk relatief gering. Omdat de (SCHEER, 2023) rapportage de temperatuurcorrectie niet noemt maar hogere temperaturen vooral in het actievare zomerseizoen voorkomen, kan een rekenkundige check van de (OSPAR, 2020) data met bovenstaande formule tot een kleine bijstelling van de  $EQS_{sediment}$  leiden.

#### 2.3.3 Zoutgehalte

Adsorptie is het sterkst in zoetwater, daalt bij brakwater, en wordt verhoogd bij zout water (Hoch, 2004).

Er is relatief weinig data van effecten van TBT op marine organismen (weinig bioassay data). Omdat zoet- en zoutwaterorganismen een zelfde gevoeligheid hebben voor TBT (EC 2005) en omdat de biobeschikbaarheid van TBT in zout water lager is dan in zoet water, zijn de gegevens voor zoet en zout water gecombineerd gebruikt om een EQS af te leiden, waarmee voldoende bescherming voor organismen in zoet en zout sediment wordt gerealiseerd (SCHEER 2023, OSPAR 2020).

SCHEER (2023) stelt ook dat de  $QS_{\text{sediment,sw,eco}}$  van 1,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  d.s. voor marine organismen als voorlopig aangemerkt wordt door het ontbreken van marine bioassay data, met name van in sediment verblijvende weekdieren.

Op basis van de European Commission (2005) TBT factsheet en het (OSPAR, 2020) achtergronddocument voor de Zweedse TBT sediment standaard wordt verwacht dat de relatief hoge pH<sup>6</sup> in mariene systemen in combinatie met ligandvorming van TBT met chloride (zie ook de MINTEQA2 database voor de speciatie modellering) de biologische beschikbaarheid van TBT in marine sedimenten vermindert. Onderzoeksdata wijzen er echter niet op dat de partitie van TBT in mariene systemen anders is dan in zoetwatersystemen (Tabel 2.2, Van Herwijnen, 2012; Xiao, 2011), wat je wel zou verwachten door extra ligandvorming bij hogere chlorideconcentraties. Bedoelende dat er geen directe relatie is op basis van zoutgehalte voor de afnemende concentraties van TBT in het water met de TBT concentraties in het sediment, zoals te verwachten op basis van de eerder genoemde stoffeigenschaften van TBT. Voor zover bekend is er nog geen paper gepubliceerd waarbij de ligandvorming van TBT met chloride gemeten of berekend wordt en als mogelijk niet biologisch beschikbaar evalueert.

Tabel 2.2  $K_d$  en  $K_{oc}$  waarden in zoet en zout sediment (Van Herwijnen, 2012; data overgenomen uit Xiao et al., 2011). Aangenomen dat zoet water saliniteit <0,5 psu, brak of estuarien water saliniteit 0,5-17 psu en oceaanwater saliniteit = 32-37 psu (Bangkedphol et al., 2009). Psu staat voor practical salinity unit.

saliniteit (psu)	pH	marien kustsediment		zoetwatersediment	
		log $K_d$	log $K_{oc}$	log $K_d$	log $K_{oc}$
35	3,56	2,11	4,25	2,5	4,50
	6,25	2,61	4,75	3,13	5,12
	8,00	2,13	4,27	2,69	4,68
5	3,56	2,02	4,16	2,24	4,23
	6,25	2,70	4,84	3,00	4,99
	8,00	1,99	4,13	2,45	4,44

### 2.3.4 Bioturbatie

De emissie vanuit de waterbodem naar het oppervlaktewater wordt in belangrijke mate bepaald door de biologisch actieve bodemzone (de zone waar bioturbatie plaatsvindt). De rol van bioturbatie is onder andere uitgewerkt in de fungerende tool voor het beoordelen van waterbodems, de SEDimentASsistent (SEDIAS) (Hin et al., 2010). Procesmatig beschrijft deze tool geen andere inzichten dan gebruikt worden voor het bepalen van de standaard partitie (de  $K_d$ ). Parameters die de bioturbatie beïnvloeden zijn systeemspecifiek. Voor waterbodems met veel bioturbatie blijft (een deel van) de historisch begraven TBT in waterbodems biologisch beschikbaar en kan naar het oppervlaktewater naleveren (Mil-Homens et al., 2023).

### 2.3.5 $K_d$

Het SCHEER (2023) rapport geeft aan dat er een zeer brede range is van in sediment bepaalde verdelingscoëfficiënten ( $K_d$ 's) voor TBT. Tabel 2.3 geeft een voorbeeld van in de literatuur bepaalde  $K_d$ 's.

<sup>6</sup> De verwachting dat bij een pH van 8 of hoger de TBT beschikbaarheid afneemt is niet in lijn met de publicatie van (Fent, 1995) waarin juist de neutrale TBT ligand (dominant vanaf pH >7) een verhoogde opname laat zien.



Tabel 2.3 Overzicht spreiding TBT  $K_d$ 's op basis van beperkte literatuur scan (periode 1985 – 1989).

**Table 3.1 Reported sediment-water partition coefficients for TBT**

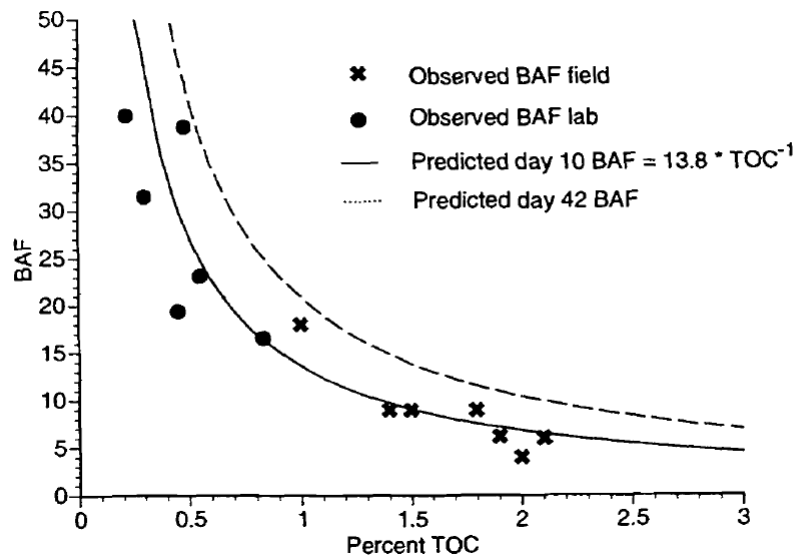
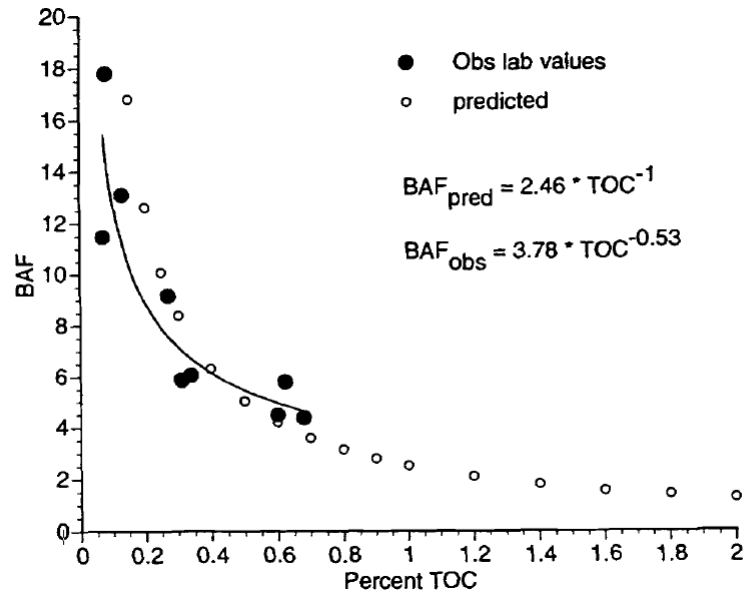
Partition coefficient (l kg <sup>-1</sup> )	Suspended sediment load (mg l <sup>-1</sup> )	Salinity (g l <sup>-1</sup> )	pH	Notes	Reference
3278 – 3918 929 340	5.8 - 6.7 14 50	sea water sea water sea water			(Valkirs et al., 1986a)
3000	10	sea water			M & T Chemicals (unpublished). Referred to in (Valkirs et al., 1986a).
1500 - 1900000	10 - 1000	Artificial sea water	6.2 - 8.2	Fulvic acid coated hydrous iron oxide used as the solid phase.	(Randall and Weber, 1986).
2180	5000	sea water			(Maguire and Tkacz, 1985).
111 - 8200	no data	0 – 35 (Artificial seawater)		Only aqueous phase analysed.	(Unger et al., 1988).
6250 - 55439	no data	sea water		<i>In situ</i> measurements in Pearl Harbor mesocosms.	(Stang and Seligman, 1987).
4608 - 39352	1.6 - 8.6	sea water			(Valkirs et al., 1987b).
200 - 1400	60 - 100	0 – 32 (filtered seawater)		Sediments were freeze dried, ground, and sieved.	(Harris and Cleary, 1987).
17 – 4500 32 - 292000	1000	seawater		Experimentally determined values. Calculated from field analyses of sediments and overlying water.	(Kram et al., 1989)

De spreiding in  $K_d$ 's wordt mede veroorzaakt doordat in veel studies gebruik gemaakt wordt van met TBT gespiked sediment. Om meer duiding te geven aan de  $K_d$  wordt gekeken naar het normaliseren op basis van het organisch koolstofgehalte (OC).

In door Deltares en RWS-CIV uitgevoerd onderzoek naar de TBT concentratie in poriewater en emissie van TBT uit historisch verontreinigd sediment (voor 1990; datum verbod gebruik op rompen van schepen kleiner dan 25 meter) (Deltares, 2022) (zie Bijlage A) worden partiticoëfficiënten gemeten aan de hoge kant van het in Tabel 2.3 weergegeven spectrum (de  $K_d$  varieerde van 39.244 tot 8.831.565, met een gemiddelde van 200.293).

### 2.3.6 Total Organic Carbon (TOC), gebruikt voor de normalisatie van TBT concentratie in sediment

SCHEER (2023) schrijft voor dat TBT concentraties genormeerd worden op het Total Organic Carbon (TOC) gehalte in het sediment. In Figuur 2-4 wordt een relatie gevonden tussen de bioaccumulatie factor (BAF) en het TOC gehalte in sediment, waarbij een lagere TOC leidt tot hogere bioaccumulatie (Meador, 2000).



Figuur 2-4 De relatie tussen de bioaccumulatie factor (BAF) en het gehalte TOC in het sediment bepaald uit zowel veldmetingen als laboratoriummetingen (Meador, 2000). BAF wordt uitgedrukt als de drooggewicht koolstofratio in het weefsel en in het sediment. Voorspelde BAF gehalten zijn berekend op basis van de formules weergegeven in de top grafiek.

N.B. in deze figuur worden laboratoriumresultaten (kruizen) en veldresultaten (bollen) in dezelfde grafiek weergegeven. Wat opvalt is dat de TOC range van de lab proeven loopt tot waarden <1% OC, maar dat veld data voor deze lage OC waarden ontbreekt. Ook zijn in het laboratorium gespiked monsters gebruikt. Zie de volgende paragraaf 2.3.7 voor de effecten van aging op de beschikbaarheid van TBT in sediment.

### 2.3.7 Aging

Door de adsorptie in het sediment en de bioaccumulatie in organismen kan de natuurlijke afbraak van TBT in het milieu afnemen. Verschillende studies laten zien dat de afbraak van TBT afneemt met enkele weken tot zelfs tientallen jaren (Nielsen en Strand 2002; Cruz et al 2015). Een onderzoek opgenomen in Cruz et al. (2015) beschrijft dat de *chlorella*, *C. sorokiniana* binnen 14 dagen 74% van de TBT kan degraderen naar DBT en dan

metaboliseren naar MBT door gebruik van enzymen (Tam et al., 2003). Deze studie is in afvalwater. Daarentegen komt TBT in sediment nog decaden na afzetting voor, wat duidt dat een deel van de TBT niet, of zeer langzaam, in sediment afbreekt. TBT in dergelijk 'oud' sediment kan ook minder beschikbaar zijn in het (porie)water. In een recente studie (Deltares, 2022) is voor een zoetwater sediment met TBT blootstelling tot 2003 aangetoond dat de poriewaterconcentraties gemiddeld een factor 900 lager en daarmee de  $K_d$ 's een factor 900 hoger waren dan op basis van de genormaliseerde literatuurwaarde verwacht werd (Tabel 2-4).

Tabel 2-4 Partiticoëfficiënten TBT in zoetwatersediment op basis van totaalgehalten in sediment en poriewaterconcentraties.

				TBT	serie 1 - TBT < klasse A grens				TBT	serie 2 - TBT > klasse A grens			
Kolom	kenmerk	rhizon	positie		Log( $K_d$ )					Log( $K_d$ )			
					T0 l/kg	T1 l/kg	T2 l/kg	T3 l/kg		T0 l/kg	T1 l/kg	T2 l/kg	T3 l/kg
Kolom 1	Droogval	rhizon 3	onder gem. g.w. peil		4.59	5.10	4.99		-	5.76	6.16	6.06	
		rhizon 2	bodem sediment		4.59	-	4.93		4.99	5.65	6.95	5.90	
Kolom 2	Peilfluctuatie	rhizon 3	top sediment		4.71	-	4.84		-	5.45	5.49	5.90	
		rhizon 2	bodem sediment		4.59	-	5.01		5.64	5.46	6.04	6.81	
Kolom 3	Afgedekt	rhizon 3	top sediment		4.59	-	5.43	5.62					
		rhizon 2	bodem sediment		4.59	-	4.84	5.21					
Kolom 4	Referentie	rhizon 3	top sediment		4.59	-	4.86	5.03					
		rhizon 2	bodem sediment		4.59	-	5.14	5.44					
Gemiddelde log( $K_d$ )					4.92								

Het effect van het minder beschikbaar zijn van TBT voor afbraak toont ook aan dat TBT met de jaren minder biologisch beschikbaar wordt. Dit effect, aging, is bekend voor organische verontreinigingen (Cornelissen et al., 1998 en Hulscher, 2005). Selectieve extractiemethoden zoals TENAX extractie (Hulscher, 2003) zijn in staat om de biologisch beschikbare fractie te extraheren en daarmee de totaal concentratie in sediment te corrigeren voor de niet-beschikbare fractie. Voor TBT is een dergelijke biologisch beschikbaar specifieke extractie (nog) niet toegepast, al zijn er met passieve sampling (een op onderdelen vergelijkbare selectieve extractie techniek) wel ontwikkelingen (Sheikh, 2020).

Het effect van aging is van meerdere factoren in het sediment afhankelijk. Zo speelt consolidatie en daarmee de porositeit en porieverdeling een rol, kan hermineralisatie (omzetting van amorf materiaal naar kristallijn materiaal) een rol spelen en verandert de aard van het organisch materiaal door afbraak. Selectieve meetmethoden zoals TENAX, passieve sampling, of poriewater analyses (met zeer lage detectiegrenzen voor TBT) kunnen meer inzicht geven of TBT lokaal beschikbaar is en of het corrigeren van de generieke  $K_d$  (of het corrigeren voor de niet beschikbare TBT fractie in het sediment) onderbouwd kan worden. Dit vertaalt zich naar een locatiespecifieke  $EQS_{\text{sediment}}$ .

## 3 Opbouw EQS-normering

### 3.1 Europese wet- en regelgeving

Ten minste iedere vier jaar beoordeelt de Europese Commissie de KRW, waaronder Annex X, de lijst van Prioritaire Stoffen (in de herziene versie van de KRW wordt deze lijst opgenomen in Part A van Annex I). Onderdeel van het huidige wijzigingsvoorstel is het opnemen van een EQS voor sediment voor TBT. Specifiek gaat het hierbij om de som van Tributyltin verbindingen (Tributyltin-kation), met CAS-nummer 36643-28-4.

In 2005 zijn voor TBT (Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, 2005) de standaarden afgeleid voor concentraties in het milieu (zie Tabel 3.1). In Tabel 3.1 is te zien dat de jaarlijks gemiddelde concentratie (AA-QS) de laagst gestelde EQS is. Ter bescherming van de pelagische gemeenschappen in zoetwater en zoutwater, is deze EQS in 2005 gekozen als EQS voor TBT.

Voor TBT gaat het hierbij om de effecten in de waterkolom (de totaal water concentratie, wat de eenheid  $\mu\text{g/l}$  verklaart). In deze berekening zijn 24 zoetwater- en zoutwatersoorten samengenomen.

Door een gebrek aan data kon in 2005 alleen een voorlopige waarde voor de QS voor sediment worden gesteld en is de algemene QS voor TBT gebaseerd op concentraties in het oppervlaktewater (AA-QS en MAC-QS). De QS voor sediment is in dit document uit 2005 gesteld op  $0,022 \mu\text{g/kg}$  d.s. op basis van de veronderstelde evenwichtspartitie. De gestelde QS waarde voor sediment uit 2005 van  $0,022 \mu\text{g/kg}$  d.s. ligt dus ongeveer een factor 100 lager dan de QS waarde voor sediment vastgesteld in 2022 van  $1,6 \mu\text{g/kg}$  d.s..

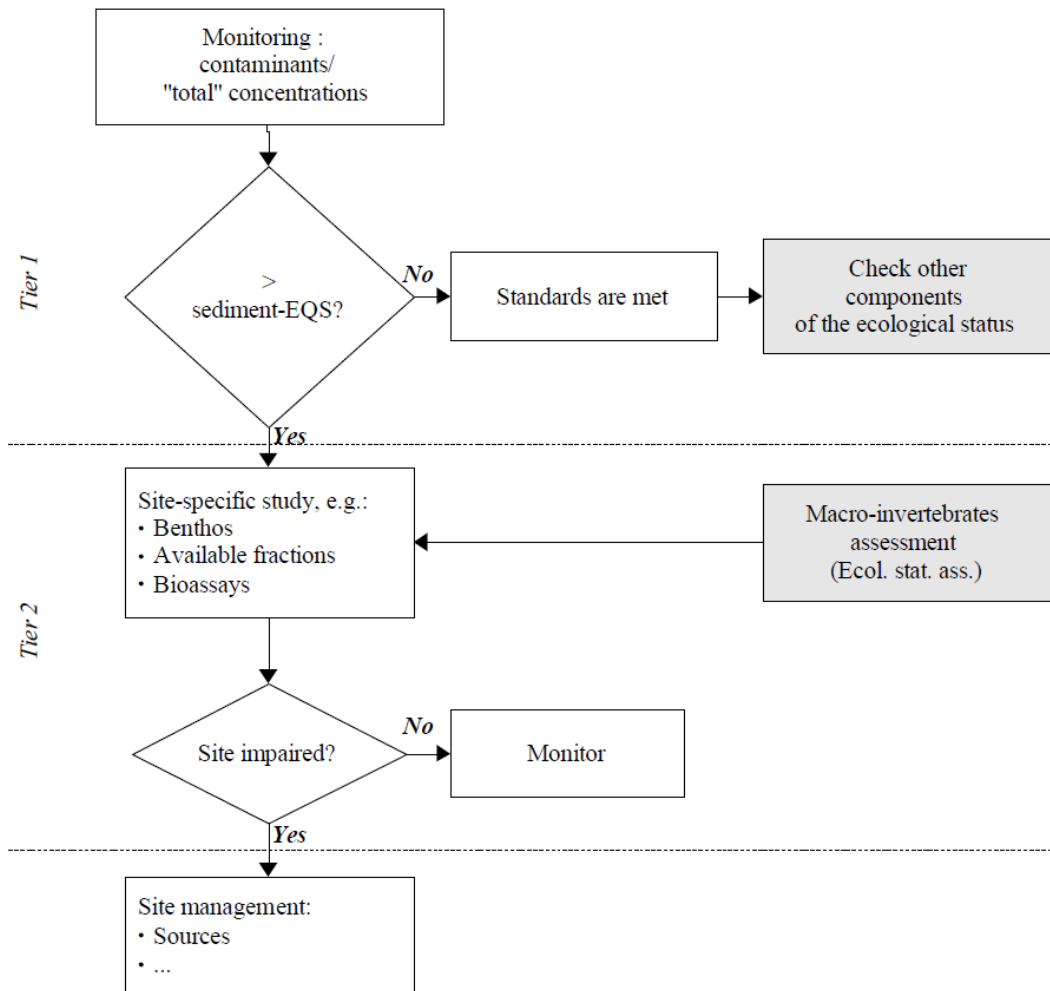
*Tabel 3-1 Overzicht EQS voor TBT zoals opgenomen in de KRW. AA-QS = annual average concentration. MAC-QS = maximum acceptable concentration. Voor de MAC waarden geldt dat geen enkele meting de maximale waarden mag overschrijden. Voor AA-QS waarden worden gemiddelden genomen uit de monitoring.*

Beschermingsdoel	Gekozen Quality Standard	Onderbouwing
Jaarlijkse toegestane concentratie (AA-QS) voor alle oppervlaktewateren uit de KRW	$0,0002 \mu\text{g/l}$ Toegestane concentratie in zwevend stof: $0,022 \mu\text{g/kg}$ (drooggewicht)	Bescherming van de pelagische community tegen langdurige blootstelling. Bepaald uit toxiciteitsdata van 24 zoutwater en zoetwater soorten.
<b>Maximale toegestane concentratie (MAC-QS) (ECO)</b>	$0,0015 \mu\text{g/l}$	Bescherming van de pelagische community bij kortdurende piekconcentraties. Gebaseerd op de LC50 van de mariene soort <i>Acartia tonsa</i>
<b>Benthische soorten (zoetwater en zoutwater sediment)</b>	$0,0046 \mu\text{g/kg}$ natgewicht sediment $0,02 \mu\text{g/kg}$ drooggewicht sediment	Voorlopige waarden vanwege een gebrek aan data voor organismen levend in het sediment
Roofdieren	$230 \mu\text{g/kg}$ prooi (natgewicht) Toegestane concentratie in water: $0,038 \mu\text{g/l}$	Bescherming van roofdieren voor doorvergiftiging

Voedselopname bij de mens	15,2 µg/kg zeevruchten (natgewicht) Toegestane concentratie in water: 0,0025 µg/l	Op basis van gemiddelde visconsumptie.
Onttrekking van drinkwater (AWIHC)	< 1 µg/l	De jaarlijkse toegestane concentratie is voldoende om te voldoen aan de A1-waarde voor de SOMpesticiden volgens CD 75/440/EEC
Water voor drinkwaterconsumptie (WIHC)	0,1 µg/l	Drinkwater standaard volgens CD 98/83/EC

De methodologie voor het opstellen van een EQS voor de stoffen benoemd in Annex X, de lijst van Prioritaire Stoffen, is beschreven in hoofdstuk 3 van CIS 27 (European Commission, 2018). De EQS staan opgenomen in de 'River basin management plans', waarin alle chemische en ecologische doelen voor de KRW staan benoemd. Iedere 3 jaar is het nodig om een monitoring uit te voeren, tenzij deze kan worden opgevangen door technische onderbouwing en expert judgement. Het is toegestaan om zoetwater en zoutwater soorten te combineren indien er tussen de zoetwater en zoutwater soorten geen statistisch verschil is in de gevoeligheid voor de stof. Verschil tussen de soorten moet bepaald worden op basis van een f-test, met een significantie van 5%. Indien er een significant verschil zit in de gevoeligheid van de zoetwater en zoutwater soorten dan mag de data niet worden samengevoegd en wordt voor zoetwater en zoutwater soorten een aparte QS waarde bepaald, op basis van extrapolatie van beschikbare data.

Het kan zijn dat een lidstaat een andere EQS waarde wil gebruiken dan gesteld binnen de KRW, bijvoorbeeld bij een onzekere EQS, bij lokale afwijkende waarden door mixing zones of door grensoverschrijdende (transboundary) verontreinigingen. Indien dit het geval is dan is het nodig om een langetermijn trendanalyse uit te voeren en te bewijzen dat er bij gebruik van een andere EQS waarde geen negatieve impact optreedt. Voor het afwijken van een gestelde EQS waarde in het sediment kan het stroomdiagram worden gebruikt uit CIS document 27 (Figuur 3-1).



Figuur 3-1 Stroomdiagram met het beoordelingsraamwerk voor gestelde EQS waarden in sediment, zoals opgenomen in paragraaf 5.3.1 van CIS document 27.

## 3.2 Herijking van de EQS

De berekening van de EQS voor TBT kan worden opgedeeld in de keuze van effectconcentratie (EC10), de normalisatie van koolstof in het sediment (OC), de beoordelingsfactor (AF10) en de pooling van de database. Hieronder wordt per onderdeel een reactie gegeven.

*Om verschil in interpretatie tussen de Engelse tekst en het Nederlands te voorkomen zijn tekstblokken uit het SCHEER advies in het Engels weergegeven in een kader hieronder.*

### 3.2.1 Keuze van effectconcentratie (EC10)

Citaat uit SCHEER (2023)

The finally selected data on the ecotoxicity to sediment dwelling organisms are presented in table 8.2.1, comprising 5 data for freshwater organisms from 3 taxonomic groups and 5 data for marine organisms from 4 taxonomic groups. The value indicating the highest toxicity (most sensitive organism/endpoint) is reported in a study by Duft et al. (2003), which provides an EC10 of 2.98  $\mu\text{g Sn kg dw}^{-1}$  for the freshwater snail *Potamopyrgus antipodarum*, for the endpoint development (unshelled embryos). 2.98  $\mu\text{g Sn kg dw}^{-1}$  (molecular weight = 118.71  $\text{g mol}^{-1}$ ) corresponds to 7.28  $\mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$  (molecular weight = 290.05  $\text{g mol}^{-1}$ ). The SCHEER therefore suggests using a value of 7.3  $\mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$  instead of the value of 7.2  $\mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$  that is currently used in the dossier.

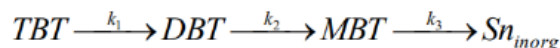
This concentration is normalized from the organic carbon content used in the Duft et al. study (2.3%) to an organic carbon content of 5% by applying the following formula:

$$\text{TEST RESULT}_{\text{EU standard sed}} = \frac{\text{TEST RESULT}_{\text{test sed}} \cdot f_{\text{oc,EU standard sed}}}{f_{\text{oc,test sed}}}$$

which results in a final concentration value of 15.83  $\mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$ , if calculated with a value of 7.28  $\mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$  for the EC10 of *P. antipodarum*.

This value is reported in table 8.2.1. as 15.86  $\mu\text{g kg dw}^{-1}$ , while in the text this concentration is presented as 15.5  $\mu\text{g kg dw}^{-1}$ . The SCHEER recommends using an identical rounded value of 15.8  $\mu\text{g kg dw}^{-1}$  throughout the table and text.

De EQS baseert zich op de effectconcentratie van 10% (EC10) van de zoetwaterslak *Potamopyrgus antipodarum*. Deze EC10 voor TBT is uitgedrukt in  $\mu\text{g Sn kg dw}^{-1}$  en vastgesteld door Duft et al. (2003). Het gebruik van Sn als maat voor TBT houdt geen rekening met DBT, MBT en anorganisch tin, de afbraakproducten van TBT, zoals ook weergegeven in onderstaande formule (Beolchini et al., 2013). Of deze toekenning van Sn aan TBT opgaat, dient locatie specifiek bepaald te worden.



### 3.2.2 Normalisatie van sediment koolstof (OC)

Citaat uit SCHEER (2023)

The concentration data in table 8.2.1. are provided in the unit "EU standardised ( $\mu\text{g TBT kg}^{-1}$ ) (5% OC)". The SCHEER suggests specifying that those values refer to dry weight and to provide the concentration units as "EU standardised ( $\mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$ )(5% OC)".

De EQS wordt vervolgens genormaliseerd naar een EU standaard organisch koolstofgehalte (OC) van 5% (zie citaat uit SCHEER (2023) hierboven). De vraag is of voor marine sedimenten met weinig organisch koolstof de OC normering gehandhaafd moet worden. Data van het Duitse deel van de Noordzee (zie Hoofdstuk 4) toont aan dat het normaliseren van TBT op 5% organisch koolstof in zandige sedimenten met weinig organisch koolstof tot een mogelijke overschatting van de effecten van TBT leidt. De op OC genormeerde concentraties

#### Citaat uit SCHEER (2023)

The SCHEER does not endorse the value of  $0.3 \mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$  for  $QS_{\text{sediment, fw, eco}}$ , which is calculated by applying an AF of 50 to an experimental value of  $15.8 \mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$ . This is because the dossier erroneously refers to table 13 of the TGD for selecting an AF of 50.

However, the AFs to be used for freshwater data are actually presented in table 11 of the TGD (page 101). According to this table, an **AF of 10** (and not 50) is to be applied if “Three long term tests (NOEC or EC10) with species representing different living and feeding conditions” are available. Given that data for freshwater crustaceans, insects and molluscs are presented in table 8.2.1. of the dossier, the SCHEER instead calculates a sediment  $QS_{\text{sediment, sw, eco}}$  value of  $15.8/10=1.58 \mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$ , rounded to  $1.6 \mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$ .

laten namelijk een overschrijding zien van de  $EQS_{\text{sediment}}$  van een factor 5 tot bijna een factor 20 in het monitoringsgebied, maar tegelijkertijd wordt een dalende trend waargenomen in bioassays met *Buccinum undatum* (Common Whelk) voor imposex effecten<sup>7</sup>, tot geen waar te nemen imposex effecten. Dit is een indirect en niet sluitend bewijs dat de normalisatie van TBT voor lage OC gehalten mogelijk een te negatief beeld geeft en nader onderzocht dient te worden.

### 3.2.3 Beoordelingsfactor (AF)

De AF (Assessment Factor) van 10 is in lijn met (European Commission, 2018) voor het vaststellen van de EQS voor stoffen in het mariene milieu, zie paragraaf 3.1.5 Marine Quality Standards. Vanwege de verschillen in de gevoeligheid voor zoetwater- en zoutwaterorganismen, is het vanwege de hogere biodiversiteit in het mariene milieu voldoende om te corrigeren met een AF van 10. Deze beoordelingsfactor is de laagst mogelijke correctie. De onderbouwing van de keuze voor een AF10 is op basis van de beschikbare gegevens en staat opgenomen in het CIS document 27, paragraaf 5.2.4.1 in Tabel 13 en zijn overgenomen in onderstaande Tabel 3-2. In de tabel is te zien dat SCHEER (2023) de laagste beoordelingsfactor heeft toegepast.

<sup>7</sup> “Vooral Purperslakken zijn gevoelig voor imposex. Uit laboratoriumproeven bleek dat vrouwelijke dieren al bij zeer geringe concentraties TBT minder aantrekkelijk voor mannetjes worden en na enige tijd een penis ontwikkelen, met nadelige gevolgen voor de voortplanting. In een later stadium, als de penis ver ontwikkeld is, wordt de geslachtsopening geheel afgesloten en volgt totale stagnatie van de voortplanting. Dit onomkeerbare verschijnsel wordt 'imposex' genoemd (denk aan impotent: *impote* is Latijn voor 'onmachtig tot'). Al binnen tien tot vijftien jaar na ingebruikname van TBT-coatings namen in de Zeeuwse wateren de aantallen Purperslakken sterk af. Vooral in havens verdwenen ze vaak volledig.” Stichting Anemoon (2022)



Tabel 3-2 Beoordelingsfactoren (Assessment Factor, AF) voor het vaststellen van een QS waarde voor sediment op basis van de beschikbare onderzoeksgegevens van NOEC/EC10 (ECHA, 2008). Uit CIS document 27, paragraaf 5.2.4.1 Tabel 13.

Beschikbare onderzoeksgegevens	Beoordelingsfactor (AF)
<b>Eén acute zoetwater of marine proef (L(E)C50)</b>	10.000
Twee acute proeven met minimaal één mariene proef op een gevoelige taxa (laagste L(E)C50)	1.000
Eén lange termijn proef voor zoetwatersediment	1.000
Twee lange termijn proeven voor zoetwatersediment uit verschillende leef- en voedselcondities	500
Eén lange termijn proef voor zoutwatersediment en één lange termijn proef voor zoetwatersediment uit verschillende leef- en voedselcondities	100
Drie lange termijn sedimentproeven voor soorten met verschillende leef- en voedselcondities	50
Drie lange termijn proeven voor soorten met verschillende leef- en voedselcondities met minimaal twee proeven voor mariene soorten	10

### 3.2.4 Pooling van de database

Het gebruik van het voor TBT meest gevoelige zoetwater organisme als maatgevend voor de EQS<sub>sediment</sub> voor marine organismen is door SCHEER gemotiveerd. De motivatie voor het combineren van de dataset van zoetwater en zoutwater organismen is de beperkte set aan marine bioassays. Recent (2024) is er data beschikbaar gesteld voor het Duitse deel van de Noordzee (zie Hoofdstuk 4). Navraag bij de Wageningen Marine Research bij M. van den Heuvel-Greve leert dat er ook voor de Nederlandse estuaria bioassay data beschikbaar is (zie ook de Nederlandse biota data in Hoofdstuk 4.2).

Deze aanvullende bioassay effect data (mede uit de OSPAR (2023) QSR) kan, in combinatie met de in Hoofdstuk 2.3 in kaart gebrachte factoren en de mogelijkheid om voor een aantal factoren rekenkundig een evaluatie uit te voeren (bijvoorbeeld met het aangehaalde speciatie model MINTEQA2), als basis dienen voor het afleiden van een meer locatie afhankelijke beoordeling van de beschikbare TBT fractie.. Deze wijze van beschikbaarheidscorrectie op basis van waterkwaliteitsparameters en PCI scores in bioassays is een indicatieve benadering, bij voorkeur wordt een volledige BLM op basis van PEC's en PNEC's afgeleid (voor een toelichting op de BLM methode voor nikkel, zie NiPERA, 2015).

Met de aanvullende bioassay data voor mariene organismen (zie vorig kader) kan statistisch getoetst worden of een gecombineerde (zoet en zout) SSD voor TBT voor sediment kan worden afgeleid. Indien er nog steeds onvoldoende marine bioassay data is kan een gericht onderzoeksprogramma, bij voorkeur met OSPAR partnerlanden, opgezet worden om een op de HC05 gebaseerde TBT-sedimentstandaard af te leiden.

#### Citaat uit SCHEER (2023)

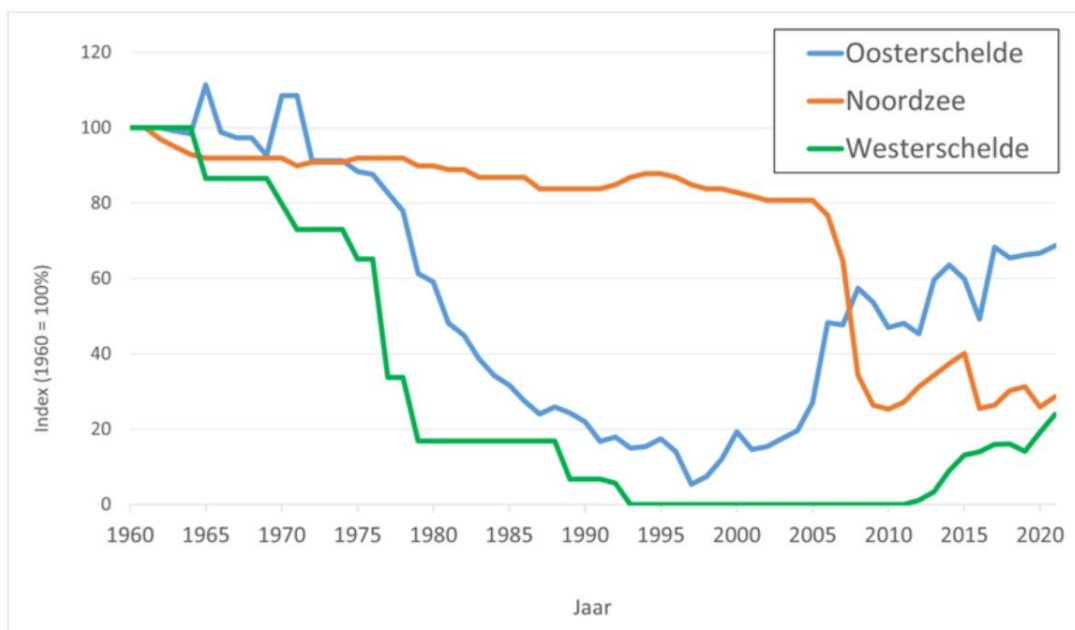
The TGD requests the pooling of freshwater and marine data for the setting of QS values for marine sediments, but only under the condition that no systematic differences in toxicity exist (TGD, section 5.2.4, page 109). However, it is explicitly stated in the JRC dossier (page 17) that the data indicate a lower sensitivity of marine test systems because of a reduced bioavailability in marine systems. This prohibits, in principle, the pooling of data from freshwater and marine systems.

Unfortunately, no data are available for benthic marine molluscs (most likely the most sensitive taxonomic group), which renders the marine dataset unsuitable on its own for deriving a valid QS for marine sediments. Given that freshwater test systems might be more sensitive, the SCHEER therefore agrees with the approach taken by the JRC to calculate also the deterministic  $QS_{\text{sediment,sw,eco}}$  using the data for the freshwater snail *P. antipodarum* for the endpoint development (unshelled embryos). Applying an assessment factor of 10 to the value of  $15.8 \mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$  results, via the deterministic method, in a  $QS_{\text{sediment,sw,eco}}$  of  $15.8/10=1.58 \mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$ , rounded to  $1.6 \mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$ . The SCHEER recommends emphasising in the final TBT dossier that this value is preliminary and that toxicity data for marine sediment-dwelling molluscs are needed.

## 4 Huidige staat TBT in het Nederlandse milieu

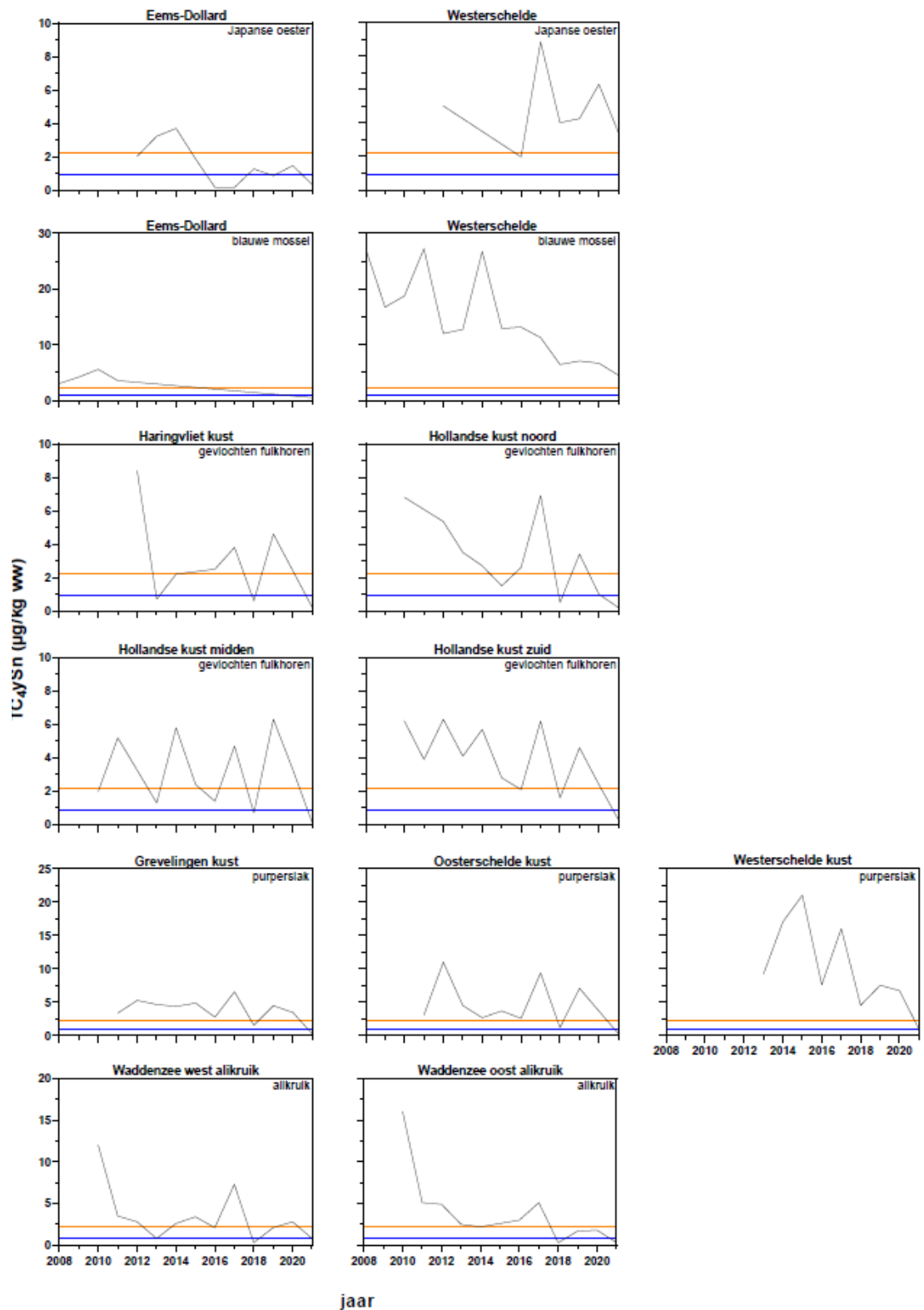
### 4.1 Biota

Uit de analyse van historische en PIMP-waarnemingen komt naar voren dat de populatie Purperslakken in de Oosterschelde met circa negentig procent afnam in de periode van circa 1970 tot en met 1997. In dezelfde periode verdween de soort ook uit de Westerschelde. Sinds 2005 zet herstel in voor de Oosterschelde (Figuur 4-1). In de Westerschelde is herstel van de purperslakken populatie zichtbaar vanaf 2012. De oorzaak van de afname en het herstel van de purperslakken populatie in de Oosterschelde en Westerschelde wordt in verband gebracht met de aanwezigheid en het verbod op TBT (Stichting Anemoon, 2022).

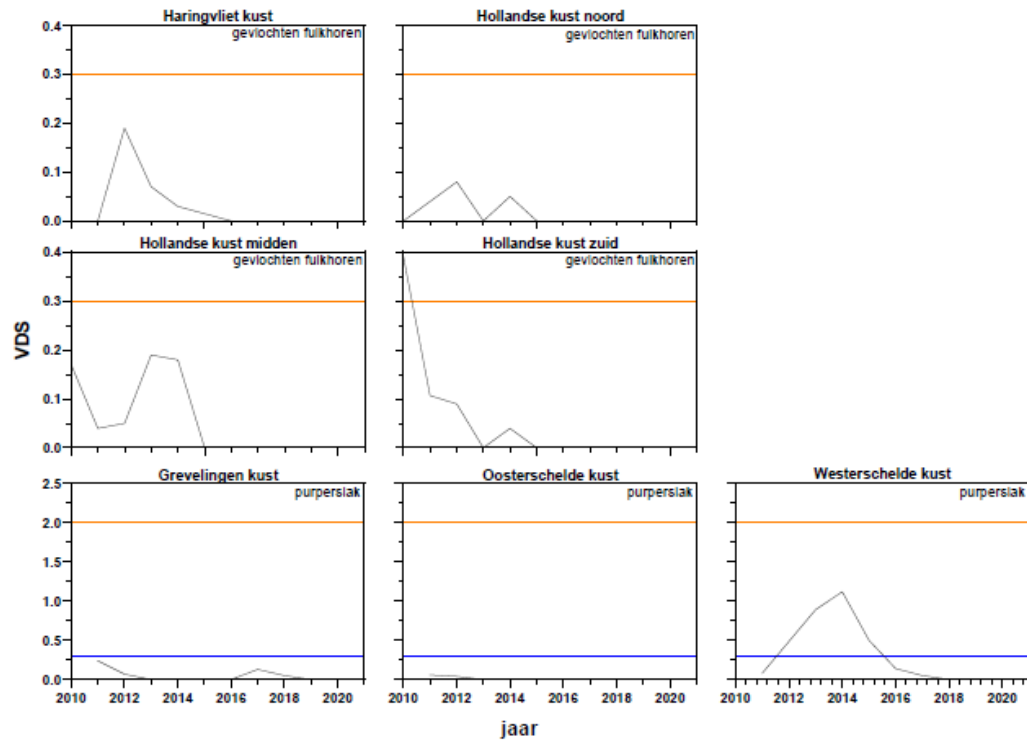


Figuur 4-1 Resultaten van het Purperslak Inventarisatie en Monitoring Project (PIMP) laten zien dat de purperslak terug komt in het Nederlandse milieu na het verbod op TBT in 1990. Publicatie van Stichting Anemoon in Nature Today, 23 februari 2022, via <https://www.naturetoday.com/nl/nl/nature-reports/message/?msg=28825>

Op meerdere plaatsen is een afname van de TBT gehalten in biota waargenomen, sinds het verbod op TBT. In Figuur 4-2 staan de gehalten van TBT (uitgedrukt op basis van natgewicht gemeten in biota) uit de passieve biologische monitoring in zoutwater gerapporteerd aan OSPAR van 2008 tot en met 2021. Figuur 4-3 geeft de waargenomen effecten in biota weer (op basis van imposex).



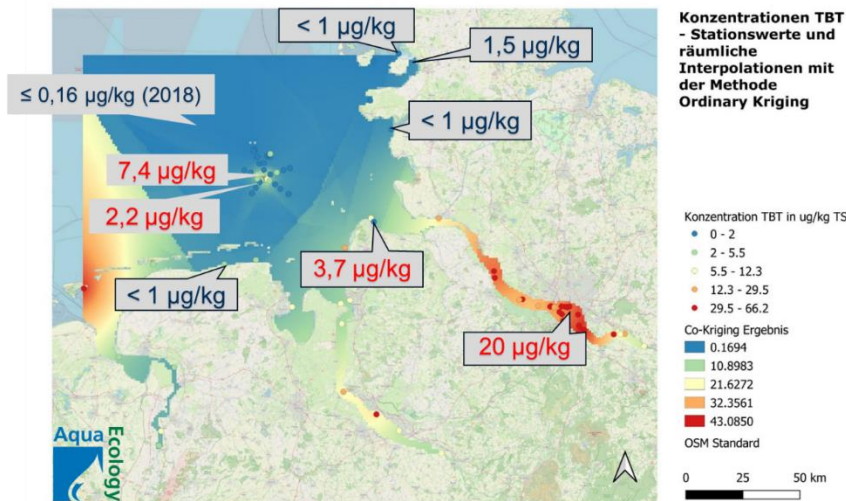
Figuur 4-2 Gehalten van TBT (TC<sub>4</sub>YSn) uitgedrukt op basis van natgewicht gemeten in biota uit de passieve biologische monitoring in zoutwater voor OSPAR. Periode 2008-2021. Blauwe lijn is de BAC en de oranje lijn is de EAC. Bron: Øystein et al. (2022).



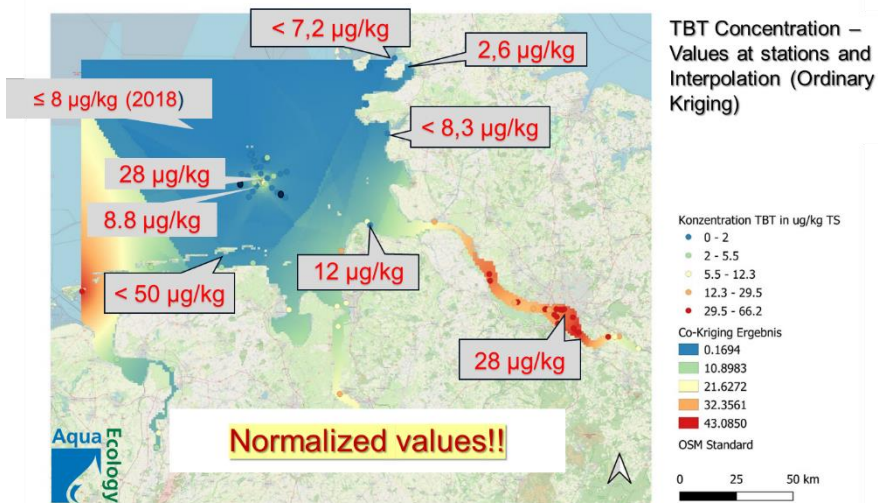
Figuur 4-3 Imposex (VDS) gemeten in mariene slakken (gevlochten fuikhoren en purperslak) voor OSPAR. Periode 2010-2021. Blauwe lijn is de BAC en de oranje lijn is de EAC. Bron: Øystein et al. (2022).

## 4.2 Monitoring Noordzee in relatie tot herallocatie sediment

Port of Hamburg heeft sinds 2007 een herallocatie site in de Noordzee waar licht TBT-verontreinigd materiaal wordt afgezet. Onderdeel van de evaluatie van de impact van deze herallocatie is de monitoring van de TBT concentraties op de site, op referentielocaties nabij de site en de monitoringsdata van KRW referentielocaties nabij de kust van Duitsland (Figuur 4.4). Figuur 4-4 geeft de waargenomen concentraties op de Duitse Noordzee (stortlocatie Port of Hamburg en referentielocaties) en de Elbe en Weser rivier aan. De hoge concentratie op de Nederlandse rand is een artefact (er is een historische TBT achtergrondbelasting opgelegd van 48 µg/kg d.s., deze is niet daadwerkelijk gemeten in de gepresenteerde 2018 veldcampagne).



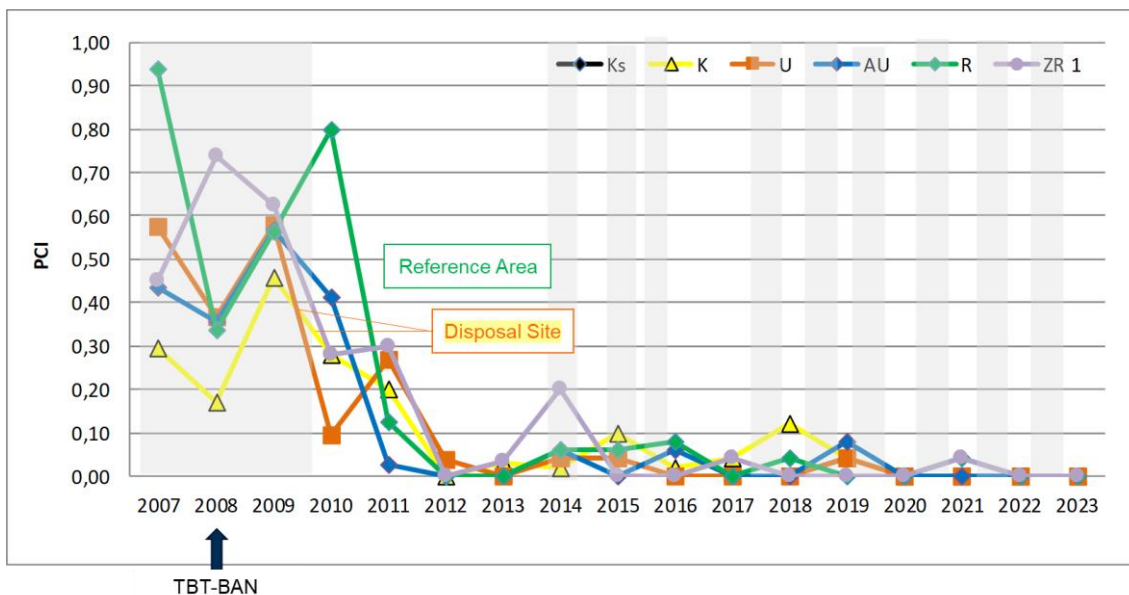
Source of the Map: „Bewertung von vorhandenen Monitoringdaten ausgewählter Indikatoren für D8C1 als Entscheidungsgrundlage“ (Report, 2022)



Source of the Map: „Bewertung von vorhandenen Monitoringdaten ausgewählter Indikatoren für D8C1 als Entscheidungsgrundlage“ (Report, 2022)

Figuur 4-4 TBT concentraties (2022) op de herallocatie site van sediment uit de haven van Hamburg, op referentie locaties nabij site en de monitoringsdata van KRW referentielocaties nabij de kust van Duitsland. BOVEN de data zonder OC correctie, ONDER de data na normalisatie op OC.

Naast sedimentconcentraties is op deze locaties ook gemonitord op het voorkomen van imposex in de common whelk (*Buccinum undatum*), zoals is weergegeven in Figuur 4.5. In de trend is te zien dat de effecten van imposex in de haven van Hamburg afnemen na het verbod op TBT in 2008 (TBT-BAN).



Figuur 4-5 TBT: Imposex uitgedrukt als Productive Capacities Index (PCI), waargenomen in de Common Whelk (*Buccinum undatum*) in verschillende delen van de haven van Hamburg. Figuur uit de presentatie van de Hamburg Port Authority gepresenteerd tijdens SedNet op 3 juni 2024. Een afname op alle locaties is waargenomen na het verbod op TBT (TBT-BAN).

## 5 Discussie

In deze studie zijn factoren toegelicht die de parameters gerelateerd aan sedimenttoxiciteit proberen te verklaren gebaseerd op literatuuronderzoek waarin procesmatig gekeken is naar processen die de beschikbaarheid van TBT in water en sediment beïnvloeden. . Deels is dit indirecte data, data die verschillen in de TBT-toxiciteit onder verschillende omstandigheden (waterkwaliteit, waterbodemsamenstelling en processen die de boddmatrix in de tijd veranderen) deels kunnen verklaren, zoals poriewater concentraties en effecten in bioassays. Ook de TBT data uit de recente OSPAR (2023) QSR rapportage en Nederlandse Stichting Anemoon (2022) vallen in de categorie indirecte data. De trends in bioassays over de laatste jaren zijn positief (er zijn minder tot geen waargenomen effecten die gecorreleerd zijn aan effecten veroorzaakt door TBT) bij (OC normering 5%) concentraties tot 20 keer boven de EQS waarde in sediment. De ban op het gebruik van TBT (2003) heeft effect, ook al zijn de TBT concentraties in het sediment nog boven de EQS. Deze indirecte data kan niet gebruikt worden om de EQS<sub>sediment</sub> af te leiden of bij te stellen.

Voor sommige cruciale referentiedata (bijvoorbeeld de door SCHEER (2023) centraal gestelde publicatie van de zoetwater slak *Potamopyrgus antipodarum*), wordt gebruik gemaakt van de Sn (totaal tin) concentratie in het sediment. De Sn concentratie is de optelsom van TBT, DBT, MBT en anorganisch Sn. Sn is eenvoudiger te meten, door de Sn massa te corrigeren voor de massa van de butylgroepen (ratio) kan Sn als proxy voor TBT ingezet worden. Het verdient aanbeveling de verhouding tussen deze fracties lokaal vast te stellen en ook de anorganische tin fractie te bepalen, en in het geval van de *Potamopyrgus antipodarum* publicatie te valideren.

Op basis van de literatuur die bekend is rond de factoren die de biologische beschikbaarheid van TBT beïnvloeden (pH, temperatuur, zoutgehalte, bioturbatie, Kd's, TOC en aging) kan modelmatig een verkenning gedaan worden in hoeverre kennis van deze factoren de EQS<sub>sediment</sub> kan beïnvloeden. Deze wijze van beschikbaarheidscorrectie op basis van waterkwaliteitsparameters is een indicatieve benadering. Bij voorkeur wordt een volledige BLM op basis van PEC's en PNEC's afgeleid.

Een aandachtspunt is de TOC normalisatie van de EQS<sub>sediment</sub> voor TBT. Of de TOC correctie voor sediment ook voor zandige marine sedimenten met lage OC gehalten (onder de 1%) kan worden toegepast is twijfelachtig. SCHEER (2023) corrigeert op basis van (Meador, 2000) voor OC gehalten lager dan 1%. Bioassays in mariene sedimenten met lage OC gehalten (Figuur 4-5) en (na normering) hoge sediment concentraties (tot 20 keer boven de EQS sediment, zie Figuur 4-4) zijn een aanwijzing dat bij lage OC gehalten de door (Meador, 2000) op lab proeven gebaseerde OC correctie onder veldcondities mogelijk de biobeschikbaarheid van TBT overschatten. Er zijn echter geen BAF proeven uitgevoerd op de velddata in Figuur 4-4 en Figuur 4-5, het is daarmee een aanwijzing en geen bewijs.

Tot slot, er is in de afgelopen decennia veel ervaring opgedaan met het bepalen van de biologisch beschikbare fractie van organische verontreinigen en zware metalen. Sommige van deze technieken zoals poriewater extractie (in-situ meten) en passieve sampling (een mogelijke manier om de biologisch beschikbare fractie 'uit te putten') zijn ook voor TBT inzetbaar.



**Kader** Passive sampling om de biologisch beschikbare fractie vast te stellen door uitputting van de sediment fractie (Engels).

Hydrophobic compounds like PAH's are present in very low concentrations in the water. Traditional methods like liquid liquid extraction often strive to meet the necessary detecting limits to be able to follow trends in the concentration of these components (therefore only peak concentrations can be measured, missing the trends in background concentrations).

Also, hydrophobic compounds bound to the (suspended) sediment can be partly unavailable for desorption, making this irreversible bound fraction relative harmless for biota. Passive sampling can detect the reversible bound fraction, and therefore can increase the risk estimation of hydrophobic compounds in sediments.

OSPAR (an organization by which fifteen Governments of the western coasts and catchments of Europe, together with the European Community, cooperate to protect the marine environment of the North-East Atlantic) and EPA (US Environmental Protection Agency) therefore stimulate research with passive water/sediment sampling. Especially after the recent BP oil spill in the Gulf of Mexico.

The basic principle is the addition of an extra phase to water or sediment/water mixture. This extra phase has a high and known affinity for hydrophobic components. The distribution between water and passive sampler is also known, making it possible to calculate the actual pore water concentration in the sediment.

By manipulation of the ratio between the amount of passive sampler and sediment, the sediment can become more or less depleted with regard to hydrophobic components. This yields information on the sediment available fraction of the contaminant. Figure 5-1 and Figure 5-2 illustrate the principle behind the use of a passive sampler.

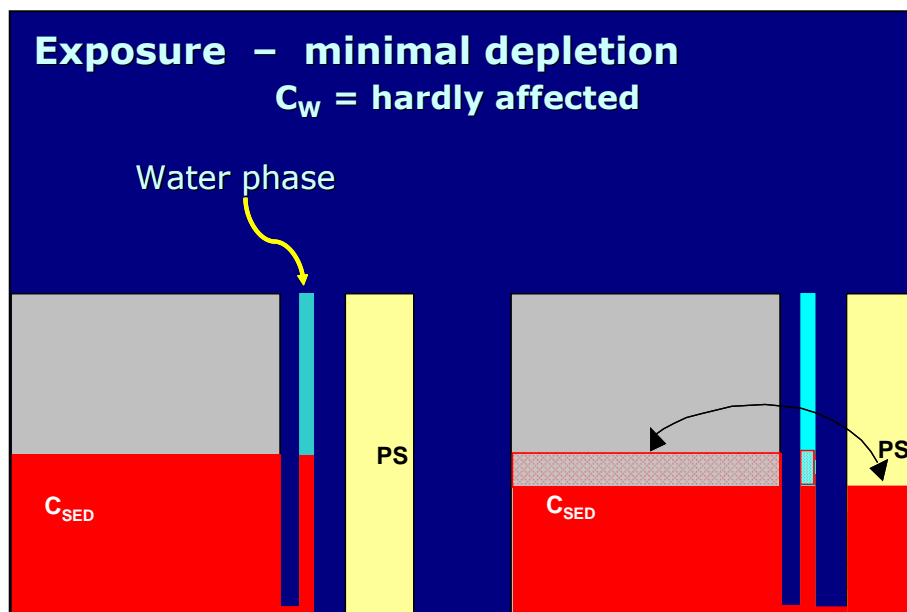


Figure 5-1 Use of small amount of passive sampler (PS), minimal sediment depletion

**Exposure – Large depletion**  
**Low  $C_{PS}$**   
**and conseq. low  $C_W$**

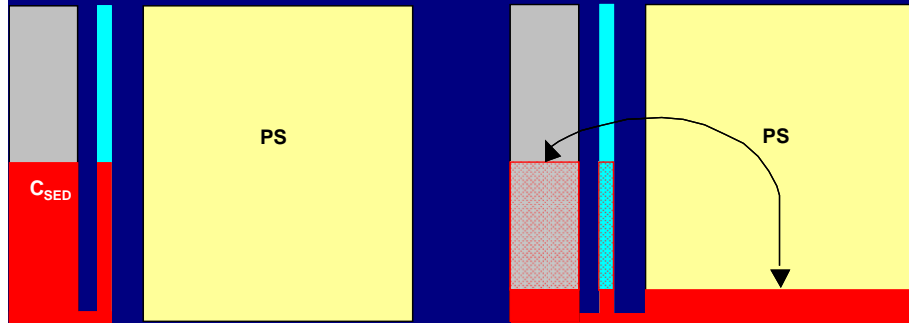


Figure 5-2 Use of large amount of passive sampler (PS), maximal sediment depletion

## 6 Conclusies aan de hand van de doelstellingen

### 6.1 Wat is er bekend over beschikbaarheid van TBT in sediment, hoe kan je dit voor TBT in milieumonsters vaststellen, hoe zou je de toetsing uit kunnen voeren?

Het meten van de biologisch beschikbare TBT fractie (of de organotin fracties) is nog geen onderdeel van de monitoringstrategie (vanuit de KRW of OSPAR). In deze studie zijn op basis van factoren die de biologisch beschikbare fractie (deels) verklaren en de daarbij beschikbare literatuur handvaten opgesteld om de invloed van deze factoren door middel van modellen en metingen te valideren.

De conclusie is dat er momenteel niet één gouden regel te geven is welke factoren precies hoeveel bijdragen aan de biologische beschikbaarheid van TBT in sediment. Wel lijkt het aannemelijk dat voor de bepaling van de  $EQS_{\text{sediment}}$  voor TBT andere factoren een dermate grote rol spelen dat deze bij de beoordeling van de biologische beschikbaarheid van TBT in sediment een rol zouden kunnen spelen. De factoren die nu voor de bepaling van de  $EQS_{\text{sediment}}$  voor TBT zijn meegenomen zijn de effectconcentratie, de normalisatie van het sediment koolstof en een beoordelingsfactor. SCHEER (2023) heeft als optie het afleiden van BLM's, het kunnen verklaren van factoren die de biologische beschikbaarheid beïnvloeden is meer dan evenwichtspartitie.

In dit literatuuronderzoek zijn aanvullende bepalende factoren opgenomen die de beschikbaarheid van TBT in het sediment beïnvloeden, namelijk pH, temperatuur, saliniteit, bioturbatie, de leeftijd van het sediment en de aard van het organisch stof. Daarentegen is de normalisatie van de TBT concentratie op het TOC gehalte van de bodem (standaard 5%) voor zandige marine sedimenten gebaseerd op een gecombineerd lab- en veldonderzoek, waarbij de lage OC gehalten (<1% OC) gebaseerd zijn op labonderzoek en de hogere OC gehalten (>1% OC) op velddata. Er is aanvullend veld- en labonderzoek nodig met sedimenten met een laag OC gehalte om de conclusies van (Meador, 2000) over een doorlopend verband tussen de bioaccumulatiefactor (BAF) en het OC gehalte bij lage (<1,0% OC) te staven of ontcrachten.

### 6.2 Welke meetmethodes, rekenregels en modellering kennen we voor het bepalen van de biologische beschikbaarheid van TBT?

Momenteel wordt alleen gebruik gemaakt van de totale TBT concentratie in het sediment (of soms, als er geen TBT bepaling gedaan is een omgerekende Sn concentratie) en het TOC gehalte. Zoals opgemerkt in paragraaf 6.1 is de TOC correctie voor zandige mariene sedimenten mogelijk een overcorrectie en leidt dit tot het onterecht classificeren van mariene zandige sedimenten als risicovol (tot 20 keer boven de  $EQS_{\text{sediment}}$ ). Dit terwijl recente data (OSPAR, 2023) geen TBT effecten in bioassays laat zien voor mariene sedimenten.

In deze studie zijn ook concrete rekenregels opgenomen om bijvoorbeeld het effect van de watertemperatuur te evalueren (gebaseerd op de (OSPAR 2020) rapportage). Ook voor pH en saliniteit is er een concreet rekenmodel (MINTEQA2) gebaseerd op speciatie dat ingezet kan worden om te evalueren wat de invloed van deze factoren is op de biologisch beschikbare TBT fractie in sediment.

### 6.3 Welke data, meetmethodes, rekenregels en modellering is gebruikt ter onderbouwing van de aannamen over adsorptie, en het al dan niet meenemen van biologische beschikbaarheid van TBT in sediment bij de normafleiding EQS voor TBT?

Voor het afleiden van de  $EQS_{\text{sediment}}$  van  $1,6 \mu\text{g TBT kg dw}^{-1}$  en de evaluatie van deze waarde door SCHEER (2023) is gebruik gemaakt van data van voor OSPAR (2023, de QSR rapportage), met een zwaartepunt op de data van OSPAR (2020, de Zweedse QS voor sediment). Hierbij wordt gebruikgemaakt van totaalconcentraties in sediment, normalisatie op TOC en een gecombineerde database voor zoet- en zoutwaterorganismen. Er is uitgegaan van het meest gevoelige organisme (een zoetwaterslak) en een AF (Assessment Factor) van 10.

## 7 Aanbeveling

De TBT EQS voor sediment is bedoeld als hulpmiddel omdat het voor veel Europese landen niet mogelijk is de TBT concentratie in oppervlaktewater te meten met een rapportagegrens onder de JG-MKN in oppervlaktewater. Dit is in Nederland geen beperking, mits gebruik gemaakt wordt van een gespecialiseerd laboratorium zoals RWS-CIV. Omdat de concentratie in water een directere maat is voor blootstelling wordt aangeraden gebruik te maken van de KRW TBT norm in oppervlaktewater.

## 8 Literatuurlijst

- Ausili et al. (2022). Integrated sediment management: guidelines and good practices in the context of the Water Framework Directive.
- Bangedphol, S., Keenan, H. E., Davidson, C., Sakultantimetha, A., & Songsasen, A. (2009). The partition behavior of tributyltin and prediction of environmental fate, persistence and toxicity in aquatic environments. *Chemosphere*, 77(10), 1326-1332.
- Barbosa, K. L., Dettogni, R. S., Da Costa, C. S., Gastal, E. L., Raetzman, L. T., Flaws, J. A., & Graceli, J. B. (2022). Tributyltin and the female hypothalamic-pituitary-gonadal disruption. *Toxicological Sciences*, 186(2), 179-189.
- Beolchini F., Laura Rocchetti, Antonio Dell'Anno (2013), Degradation kinetics of butyltin compounds during the bioremediation of contaminated harbour sediments, *Chemistry and Ecology*, July 2013, DOI:10.1080/02757540.2014.881805
- Brils J. (2019). (Re)mobilization and downstream transport of sediment-associated contaminants: an overview. WFD CIS ECOSTAT Sediment Management workshop, 1-2 April 2019, Dubrovnik.
- Burton, E. D., Phillips, I. R., & Hawker, D. W. (2006). Tributyltin partitioning in sediments: effect of aging. *Chemosphere*, 63(1), 73-81.
- Champ, M. A., & Seligman, P. F. (1996). Research information requirements associated with the environmental fate and effects of organotin compounds. In *Organotin: Environmental fate and effects* (pp. 601-614). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2005). Substance Data Sheet Priority Substance No. 30 Tributyltin compounds (TBT-ion) CAS-No. 688-73-3 (36643-28-4). Final Version 15.01.2005
- Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2022). Integrated sediment management Guidelines and good practices in the context of the Water Framework Directive, September 2022.
- Cornelissen, G., Noort, P.C.M. van, Govers, H.A.J. (1998), Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: a study using model sorbents, *Environmental science & technology*, 32(1998)20, Pages 3124 - 3131
- Cruz A, Ana Maria Anselmob, Satoru Suzukic and Sónia Mendo (2015), Tributyltin (TBT): A Review on Microbial Resistance and Degradation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Published online on 13 Jan 2015.
- Deltares (2021), Nadere studie immobilisatietechniektool Noordzeekanaal, Toepassen van Actief kool, rapport 11207415.
- Deltares (2022), Bepaling emissie TBT uit baggerspecie Loosdrecht, rapport 11205854.
- Duft, M., Schulte-Oehlmann, U., Tillmann, M., Markert, B., & Oehlmann, J. (2003). Toxicity of triphenyltin and tributyltin to the freshwater mud snail *Potamopyrgus antipodarum* in a new

sediment biotest. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 22(1), 145-152.

European Commission (2005). Tributyltin compounds (TBT-ion), Priority Substance No. 30. Environmental Quality Standard (EQS): Substance Data Sheet. Final Version of 15.01.2005.

European Commission (2018). Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, updated version 2018.

European Commission (26-10-2022). Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy.

Fang, L., Xu, C., Li, J., Borggaard, O. K., & Wang, D. (2017). The importance of environmental factors and matrices in the adsorption, desorption, and toxicity of butyltins: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 9159-9173.

Fent, K., Peter W. Looser (1995). Bioaccumulation and bioavailability of tributyltin chloride: Influence of pH and humic acids, *Water Research*, Volume 29, Issue 7, 1995, 1631-1637.

Handreiking Beoordelen Waterbodems (2010).

Hin, J. A., Osté, L. A., & Schmidt, C. A. (2010). Handreiking beoordelen waterbodems. *Ministry of Infrastructure and the Environment, Den Haag, The Netherlands*.

Hoch, M. (2004). Assessment of salinity variations in TBT adsorption onto kaolinite and montmorillonite at different pH levels. *Water, Air, and Soil Pollution*, 152, 349-362.

Hulscher T, M. ten Hulscher, Jaap Postma, Pieter J. den Besten, Gerard J. Stroomberg, Angelique Belfroid, Jan Willem Wegener, Jack H. Faber, Joost J. C. van der Pol, A. Jan Hendriks, Paul C. M. van Noort (2003), Tenax extraction mimics benthic and terrestrial bioavailability of organic compounds, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22: 2258-2265.

Hulscher T (2005), Availability of organic contaminants in lake Ketelmeer sediment - Understanding sorption kinetics and distribution of in-situ contaminant, Thesis for: PhD, UvA

Meador, J. P. (2000). Predicting the fate and effects of tributyltin in marine systems. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 166, 1-48.

Mil-Homens, M., Almeida, C. M. R., Dias, S., Soares, W., van Gaever, P., de Stigter, H., ... & Caetano, M. (2023). Spatial distribution and temporal trends of butyltin compounds (TBT, DBT & MBT) in short sediment cores of the SW Portuguese Shelf (western Iberian Margin, NE Atlantic). *Science of the Total Environment*, 900, 165872.

Nielsen JB, Strand J. (2002), Butyltin compounds in human liver. *Environmental Research*, 88(2), pp129-33

NiPERA, (2015), Incorporation of Bioavailability on the Aquatic Compartment, Fact Sheets on the European Union Environmental Risk Assessment of Nickel, Nickel Institute 2525 Meridian Parkway, Suite 240, Durham, NC, 27713, USA

Old, G., Loftis, S., & Boughaba, J. (2022). Integrated sediment management: guidelines and good practices in the context of the Water Framework Directive [Draft]. Beschikbaar via [https://environment.ec.europa.eu/system/files/2022-09/CISdocumentsedimentfinalTO\\_BE\\_PUBLISHED\\_1430554724.pdf](https://environment.ec.europa.eu/system/files/2022-09/CISdocumentsedimentfinalTO_BE_PUBLISHED_1430554724.pdf)

OSPAR Commission (2020), Background document on Tributyltin (TBT) in sediment, Swedish Quality Standard.

OSPAR Commission (2023), Quality Status Report 2023

Øystein Hjermann, D., Galante-Oliveira, S., McHugh, B. and Fryer, R. 2022. *Status and Trends in the Levels of Imposex in Marine Gastropods (TBT in Shellfish)*. In: OSPAR, 2023: The 2023 Quality Status Report for the North-East Atlantic. OSPAR Commission, London. Available at: <https://oap.ospar.org/en/ospar-assessments/quality-status-reports/qsr-2023/indicator-assessments/tbt-shellfish>

Perceval, O., Ten Hulscher, D. (2019). Technical Guidance for implementing Environmental Quality Standards (EQS) for metals Consideration of metal bioavailability and natural background concentrations in assessing compliance [draft]. Beschikbaar via [https://toolbox.com/Guidance%20No%2038%20-%20Technical%20guidance%20for%20EQS%20for%20metals%20\(2\).pdf](https://toolbox.com/Guidance%20No%2038%20-%20Technical%20guidance%20for%20EQS%20for%20metals%20(2).pdf) (metals-toolbox.com)

SCHEER (2023). Scientific opinion on "Draft Environmental Quality Standards for Priority Substances under the Water Framework Directive" Tributyltin Compounds. Adopted during on 9-3-2023.

SCHEER (2017). Scientific Advice on Guidance Document n°27: Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, 15 September 2017

Sheikh M., M.M. Fasih, J. Strand, H.R. Ali, A.H. Bakar, H.M. Sharif (2020), Potential of silicone passive sampler for Tributyltin (TBT) detection in tropical aquatic systems, *Regional Studies in Marine Science* 35:101171

Stichting Anemoon (2022). Hoe door TBT-afname de Purperslakken terugkwamen. Beschikbaar via <https://www.naturetoday.com/nl/nl/nature-reports/message/?msg=28825>

Tam, N. F. Y., Chong, A., & Wong, Y. S. (2003). Removal of Tributyltin (tbt) from Wastewater by Microalgae. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 65.

Van Gaalen, F., Osté, L., & Van Boekel, E. (2020). Nationale analyse waterkwaliteit. *Onderdeel van de Delta-aanpak Waterkwaliteit*.

van Herwijnen, R. (2012). Environmental risk limits for organotin compounds. RIVM report 607711009

Xiao, X., Sheng, G. D., & Qiu, Y. (2011). Improved understanding of tributyltin sorption on natural and biochar-amended sediments. *Environmental toxicology and chemistry*, 30(12), 2682-2687.



# A Bijlage TBT emissie uit baggerspecie Meetgegevens uit Deltares rapport (2022)

**Meetgegevens uit Deltares rapport “Bepaling emissie TBT uit baggerspecie Loosdrecht, rapport 11205854”, 2022** (nummering van de rapportage aangepast naar de nummering volgens de huidige opmaak).

## A.1 TBT concentraties in de waterbodem van vak 593

De TBT gehalten in de waterbodem voor vak 593 variëren. Tijdens de eerste bemonstering in september 2020 was de gemiddelde gemeten concentratie TBT beneden de klasse A norm van 0.25 mg/kg d.s. Er is in december 2020 opnieuw bemonsterd, waarbij de gemiddelde waterbodemkwaliteit wel boven de klasse A grens uitkwam (zie Tabel A-1).

Tabel A-1 Tributyltin (als Sn) meting vak 593, omgerekend naar TBT gehalte <sup>(1)</sup>

Eerste bemonstering

Vak 593	1e bemonstering	TBT
	mg Sn/kg d.s.	0.08
	TBT mg/kg d.s.	0.20

Tweede bemonstering

Vak 593	2e bemonstering	TBT
	mg Sn/kg d.s.	0.40
	TBT mg/kg d.s.	0.98

<sup>1)</sup> het molgewicht van Sn = 118,69

het iongewicht van TBT = 290,04

voor TBT van µg Sn/kg d.s. naar µg TBT/kg d.s: vermenigvuldigen met 2,44.

### A.1.1 Impact TBT concentraties in de waterbodem van vak 593 op de experimenten

Voor de proeven heeft dit, in overleg met Waternet en de Provincie, tot gevolg gehad dat:

- De twee proeven met bovenstaand water (natte toepassing en referentie situatie) doorgezet zijn
- De twee proeven met droogval (toepassing in doorgangsdepot en met wisselend waterpeil) na 79 dagen afgebroken zijn en herstart met materiaal van de 2<sup>e</sup> bemonstering:

## A.2 Gemeten concentraties in de kolomexperimenten – 1<sup>e</sup> waterbodem bemonstering

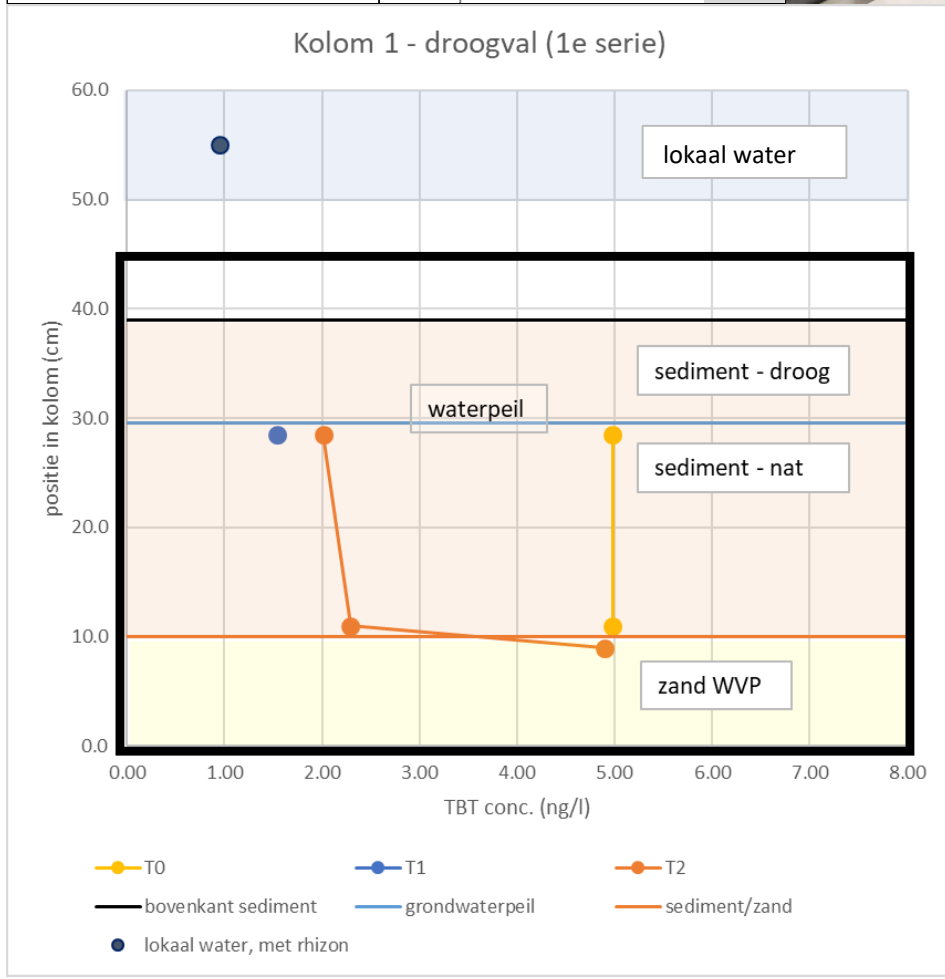
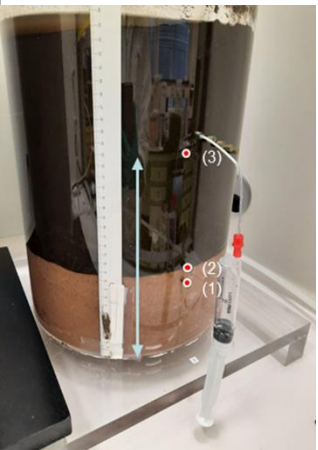
### A.2.1 Scenario toepassing TBT houdende baggerspecie: 1) Toepassing op land

De gemeten concentraties van de 1<sup>e</sup> bemonstering zijn weergegeven in Tabel A-2 en Figuur A-1.

In Figuur A-1 (en tevens in de Figuren A-2 tot en met A-7) wordt ter referentie de gemeten lokale TBT waterkwaliteit boven de gemeten waterconcentraties in de kolom weergegeven. De lokale TBT concentratie is geplot op 55 cm (y-as positie), en is niet in de kolom (binnen de zwarte box) gemeten maar in het veld.

Tabel A-2 Gemeten TBT concentraties scenario 1 (toepassing op land), na correctie voor blanco's.

Posities	beschrijving	cm	TBT (ng/l)			
			dagen	T0	T1	T2
<i>grenslagen</i>						
	grondwaterpeil	29.6				
	bovenkant sediment	39.0				
	sediment/zand	10.0				
<i>monsterpunten</i>						
rhizon 4	opp. water	38.0				
rhizon 3	onder gem. g.w. peil	28.5	4.981	1.544	2.012	
rhizon 2	bodem sediment	11.0	4.981		2.288	
rhizon 1	zand	9.0			4.898	
<i>Lokaal water Loosdrecht</i>						
lokaal	lokaal water, met rhizon	0.948				
<i>blanco's</i>						
	kraanwater	0.000				
	kraanwater met rhizon	0.081				
	UHQ	0.000				
	UHQ met rhizon	0.000				



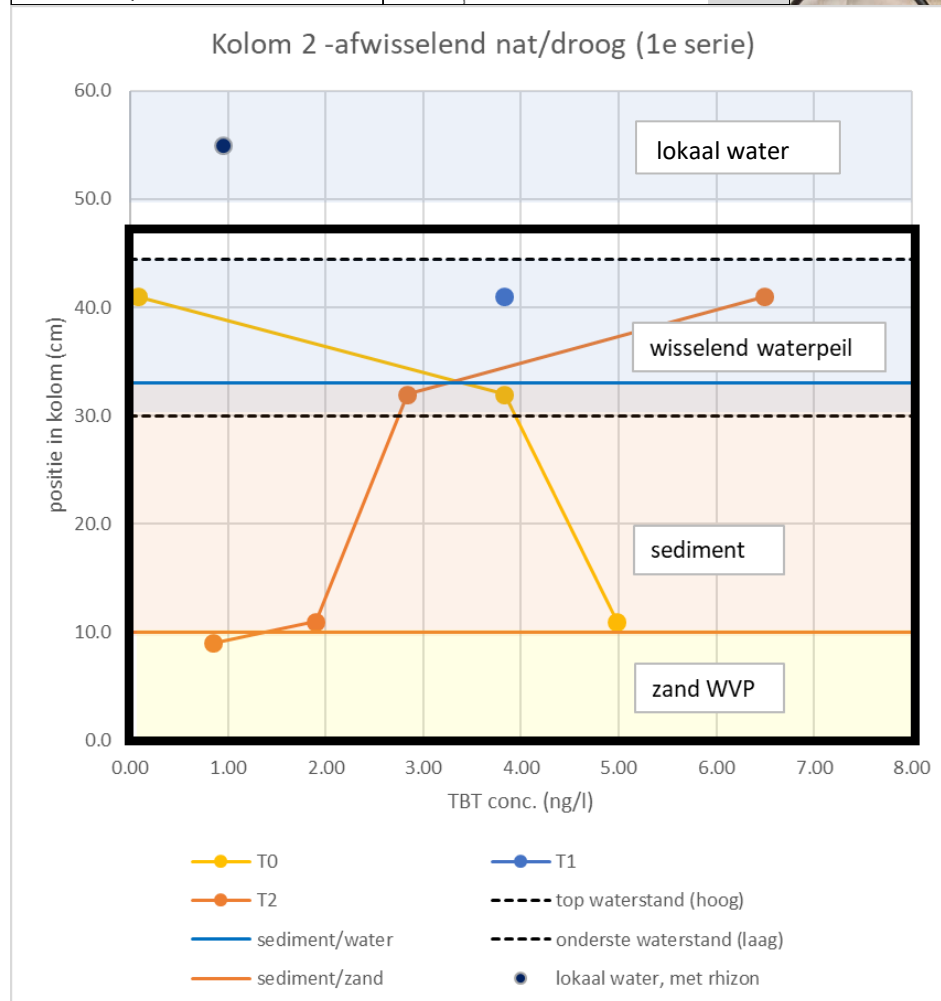
Figuur A-1 TBT profielen in kolom 1 – droogval – op T<sub>0</sub> (0 dagen) tot en met T<sub>2</sub> (79 dagen).

## A.2.2 Scenario toepassing TBT houdende baggerspecie: 2) Toepassing bij wisselende waterstand

De gemeten concentraties zijn weergegeven in Tabel A-3 en Figuur A-2.

Tabel A-3 Gemeten TBT concentraties scenario 2 (nat/droog), na correctie voor blanco's.

Posities	beschrijving	cm	TBT (ng/l)			
			dagen	T0 0	T1 30	T2 79
<i>grenslagen</i>						
	sediment/water	29.6				
	top water	39.0				
	sediment/zand	10.0				
<i>monsterpunten</i>						
rhizon 4	opp. water	41.0	0.081	3.831	6.486	
rhizon 3	top sediment	32.0	3.831		2.838	
rhizon 2	bodem sediment	11.0	4.981		1.897	
rhizon 1	zand	9.0			0.845	
<i>Lokaal water Loosdrecht</i>						
lokaal	lokaal water, met rhizon	0.948				
<i>blanco's</i>						
	kraanwater		0.000			
	kraanwater met rhizon		0.081			
	UHQ		0.000			
	UHQ met rhizon		0.000			



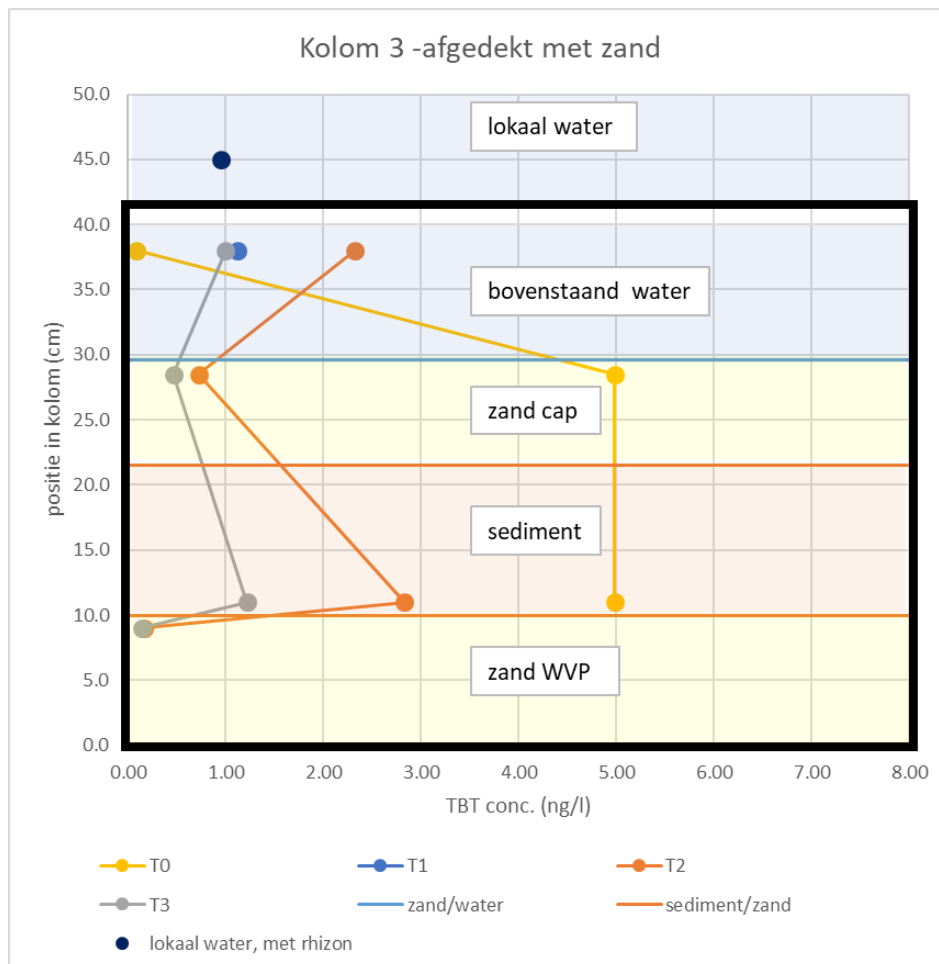
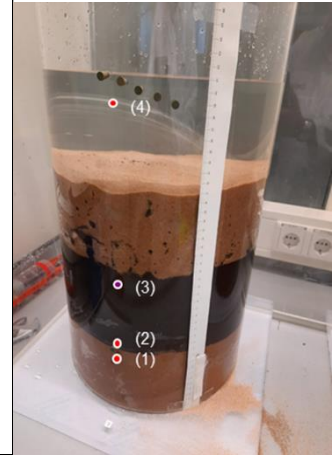
Figuur A-2 TBT profielen in kolom 2 – nat/droog – op T0 (0 dagen) tot en met T2 (79 dagen).

### A.2.3 Scenario toepassing TBT houdende baggerspecie: 3) Afdekken met zand

De gemeten concentraties zijn weergegeven in Tabel A-4 en Figuur A-3.

Tabel A-4 Gemeten TBT concentraties scenario 3 (afdekken), na correctie voor blanco's.

Posities beschrijving	cm	TBT (ng/l)			
		T0 dagen	T1 30	T2 79	T3 150
<i>grenslagen</i>					
sediment/water	29.6				
top water	39.0				
<i>monsterpunten</i>					
rhizon 4 opp. water	38.0	0.081	1.118	2.321	0.999
rhizon 3 top sediment	28.5	4.981		0.723	0.467
rhizon 2 bodem sediment	11.0	4.981		2.829	1.216
rhizon 1 zand	9.0			0.163	0.141
<i>Lokaal water Loosdrecht</i>					
lokaal lokaal water, met rhizon	0.948				
<i>blanco's</i>					
kraanwater		0.000			
kraanwater met rhizon		0.081			
UHQ		0.000			
UHQ met rhizon		0.000			



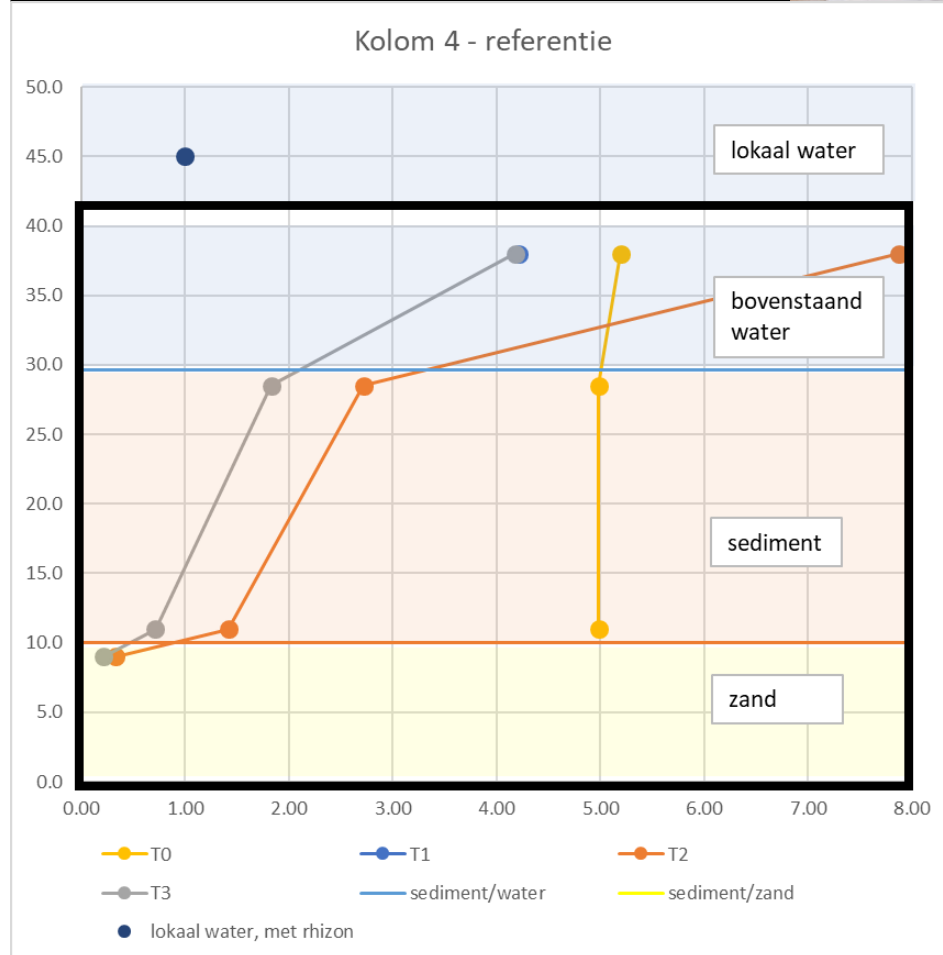
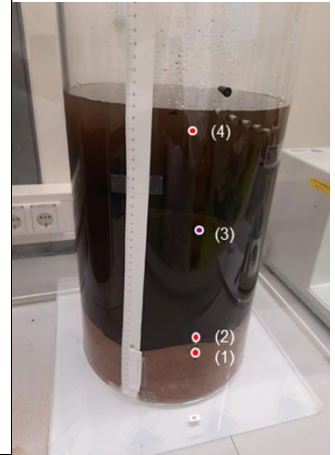
Figuur A-3 TBT profielen in kolom 3 – afdekken met zand – op  $T_0$  (0 dagen) tot en met  $T_3$  (150 dagen).

### A.2.4 Referentie scenario TBT houdende baggerspecie

De gemeten concentraties zijn weergegeven in Tabel A-5 en Figuur A-4.

Tabel A-5 Gemeten TBT concentraties scenario 4 (referentie, na correctie voor blanco's).

Posities	beschrijving	cm	TBT (ng/l)			
			T0 dagen	T1 30	T2 79	T3 150
<i>grenslagen</i>						
	sediment/water	29.6				
	top water	39.0				
<i>monsterpunten</i>						
rhizon 4	opp. water	38.0	5.194	4.214	7.874	4.182
rhizon 3	top sediment	28.5	4.981		2.722	1.833
rhizon 2	bodem sediment	11.0	4.981		1.419	0.712
rhizon 1	zand	9.0			0.329	0.215
<i>Lokaal water Loosdrecht</i>						
lokaal	lokaal water, met rhizon	0.948				
<i>blanco's</i>						
	kraanwater	0.000				
	kraanwater met rhizon	0.081				
	UHQ	0.000				
	UHQ met rhizon	0.000				



Figuur A-4 TBT profielen in kolom 4 – referentie – op T<sub>0</sub> (0 dagen) tot en met T<sub>3</sub> (150 dagen).

## A.3 Gemeten concentraties in de kolomexperimenten –2<sup>e</sup> waterbodembemonstering

### A.3.1 Herbemonstering

Wegens de lage (< klasse A grens) TBT concentraties in het bemonsterde deel van vak 593 heeft op 4 december 2020 een herbemonstering met een zuigerboor plaatsgevonden (Figuur A-5). De zuigerboor is in staat om onder de sediment/water grenslaag te bemonsteren waardoor de historische sediment laag bemonsterd kon worden. In deze laag is een verhoogd TBT gehalte aangetroffen (zie Tabel A-3).



*Figuur A-5 Inzet zuigerboor.*

De volgende kolomexperimenten zijn herhaald met dit herbemonsterd materiaal:

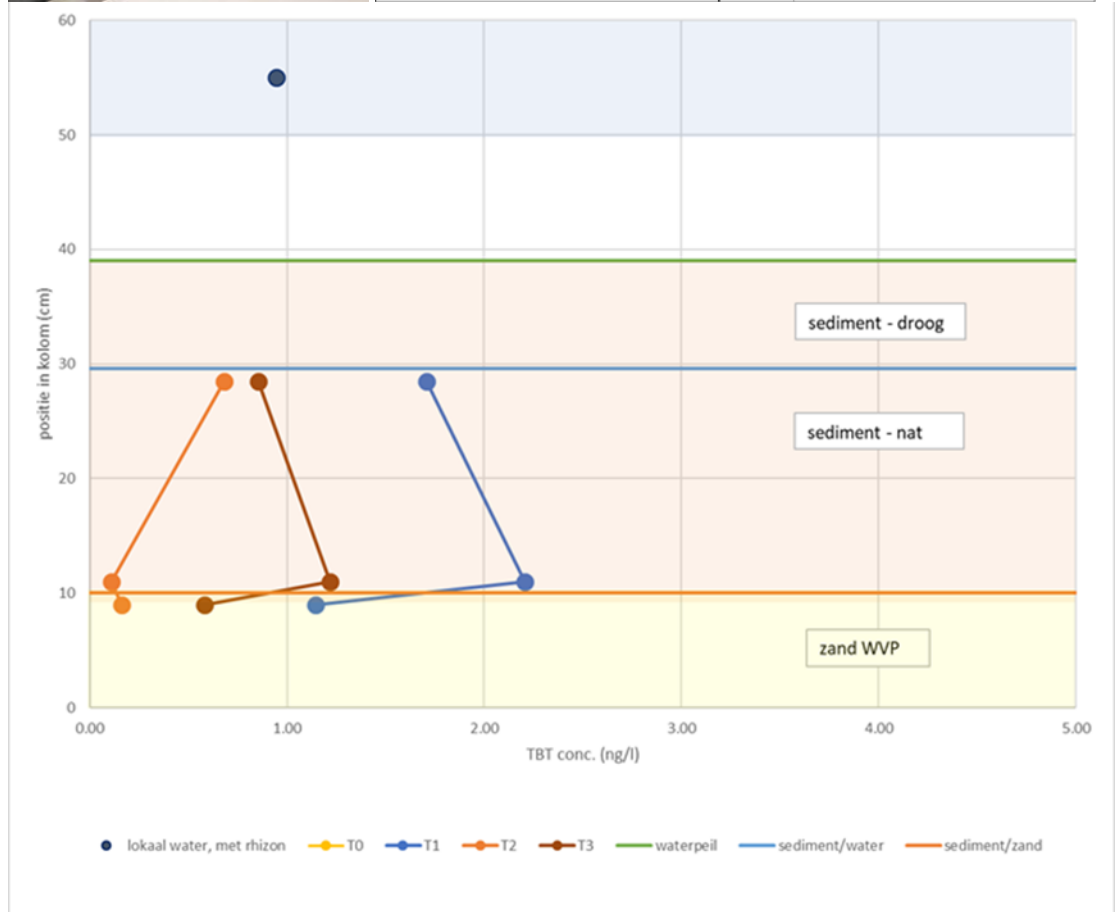
- Toepassing op land
- Toepassing bij wisselende waterstand

### A.3.2 Kolomresultaten

Kolomresultaten van de tweede serie aan metingen, zoals te zien in Tabel A-6 en Tabel A-7. Voor een droogval situatie zijn de resultaten weergegeven in Figuur A-6 en voor de situatie afwisselend nat/droog zijn de resultaten weergegeven in Figuur A-7.

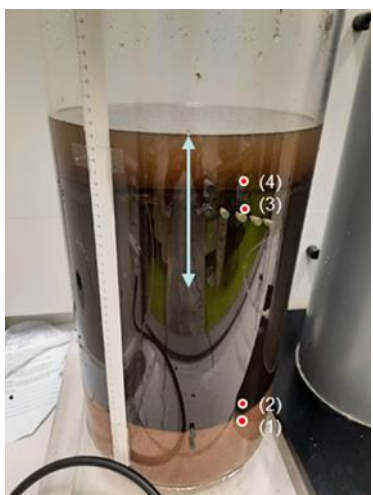
Tabel A-6 Resultaten 2<sup>e</sup> serie metingen – toepassing op land.

2e serie: herstart met meer verontreinigd sediment			TBT (ng/l)				
Posities	beschrijving	cm	dagen	T0 0	T1 31	T2 91	T3 178
<i>grenslagen</i>							
	sediment/water	29.6					
	top water	39.0					
	sediment/zand	10.0					
<i>monsterpunten</i>							
rhizon 4	opp. water	38.0					
rhizon 3	onder gem. g.w. peil	28.5			1.709	0.681	0.855
rhizon 2	bodem sediment	11.0		9.914	2.207	0.111	1.220
rhizon 1	zand	9.0			1.146	0.162	0.580
<i>Lokaal water Loosdrecht</i>							
lokaal	lokaal water, met rhizon		0.000				
<i>blanco's</i>							
	kraanwater		0.138				
	kraanwater met rhizon		0.091				
	UHQ		0.000				
	UHQ met rhizon		0.000				

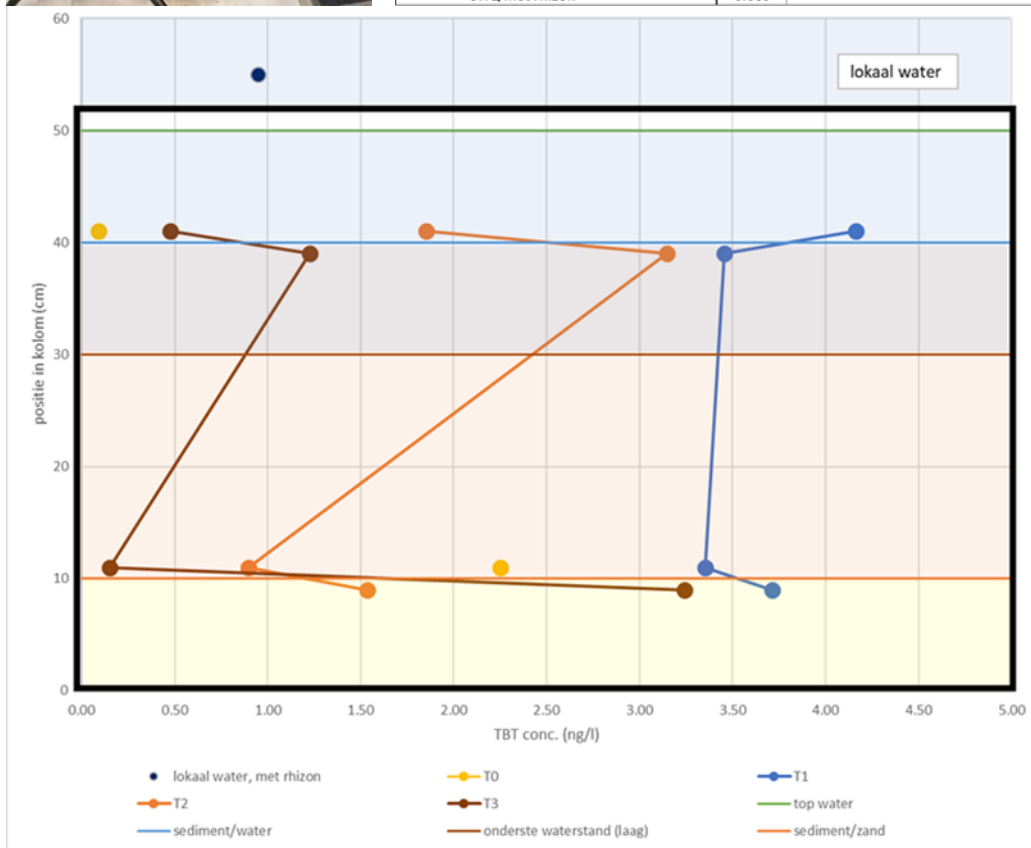


Figuur A-6 TBT profielen in kolom 1 2<sup>e</sup> serie – toepassing op land – op T<sub>0</sub> (0 dagen) tot en met T<sub>3</sub> (178 dagen)

Tabel A-7 Resultaten tweede serie metingen – toepassing op plas/dras



2e serie: herstart met meer verontreinigd sediment			TBT (ng/l)				
Posities	beschrijving	cm	dagen	T0	T1	T2	T3
<i>grenslagen</i>							
	sediment/water	40.0					
	top water	50.0					
	onderste waterstand (laag)	30.0					
	sediment/zand	10.0					
<i>monsterpunten</i>							
rhizon 4	opp. water	41.0		0.091	4.162	1.854	0.477
rhizon 3	top sediment	39.0			3.454	3.147	1.226
rhizon 2	bodem sediment	11.0		2.251	3.352	0.898	0.151
rhizon 1	zand	9.0			3.711	1.535	3.243
<i>Lokaal water Loosdrecht</i>							
lokaal	lokaal water, met rhizon		-0.008				
<i>blanco's</i>							
	kraanwater			0.138			
	kraanwater met rhizon			0.091			
	UHQ			0.000			
	UHQ met rhizon			0.000			



Figuur A-7 TBT profielen in kolom 2 2<sup>e</sup> serie – nat/droog – op T<sub>0</sub> (0 dagen) tot en met T<sub>3</sub> (178 dagen)



Deltares is een onafhankelijk kennisinstituut voor toegepast onderzoek op het gebied van water en ondergrond. Wereldwijd werken we aan slimme oplossingen voor mens, milieu en maatschappij.

**Deltares**

[www.deltares.nl](http://www.deltares.nl)