

Der lange Atem eines verbotenen Gifts – TBT aus Schiffsanstrichen

Jörg Oehlmann

Goethe-Universität Frankfurt am Main, Fachbereich Biowissenschaften
Kompetenzzentrum Wasser Hessen
Max-von-Laue-Str. 13, 60438 Frankfurt am Main

www.ecotox.uni-frankfurt.de
www.kompetenzzentrum-wasser-hessen.de

oehlmann@bio.uni-frankfurt.de



KWH
Kompetenzzentrum
Wasser Hessen



Unsere Nutzung von Chemikalien

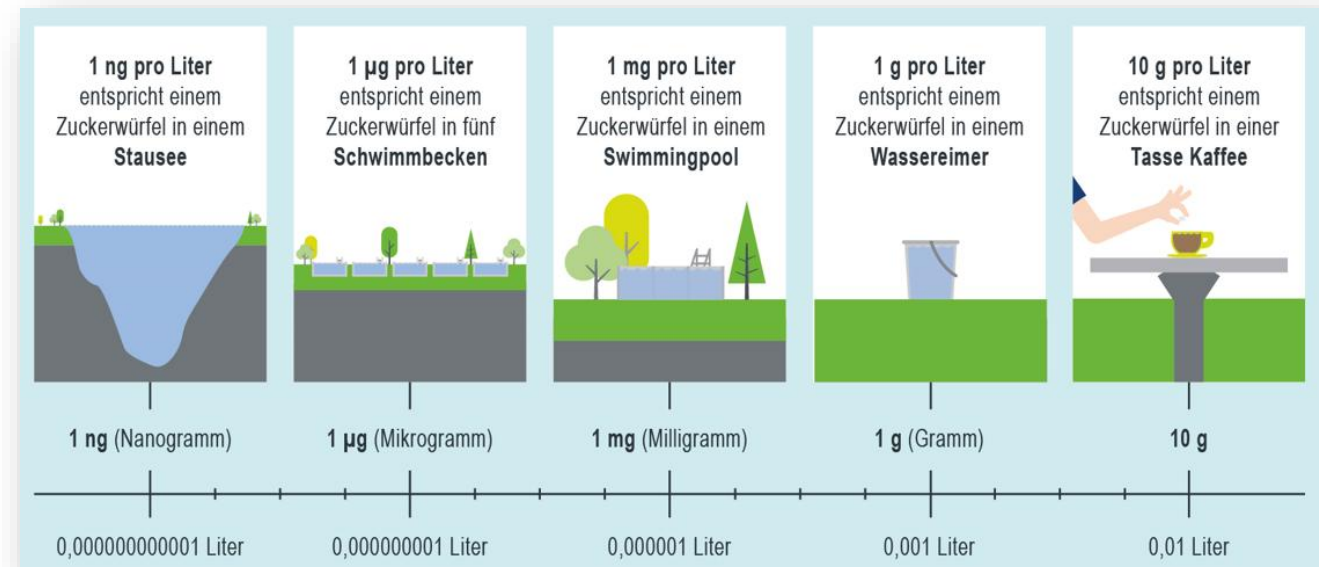
- **350.000 Chemikalien** im täglichen Gebrauch (zum Vergleich: 1960 waren es ca. **4.000**)
- Weltjahresproduktion organischer Chemikalien: **1,7 Mrd. t** (zum Vergleich: 1960 waren es **29 Mio. t**)
- Jedes Jahr steigt die Produktion um **7 – 10%**
- Vor allem die Zahl und das Produktionsvolumen von **Spurenstoffen** nahm in den letzten Jahrzehnten exponentiell zu



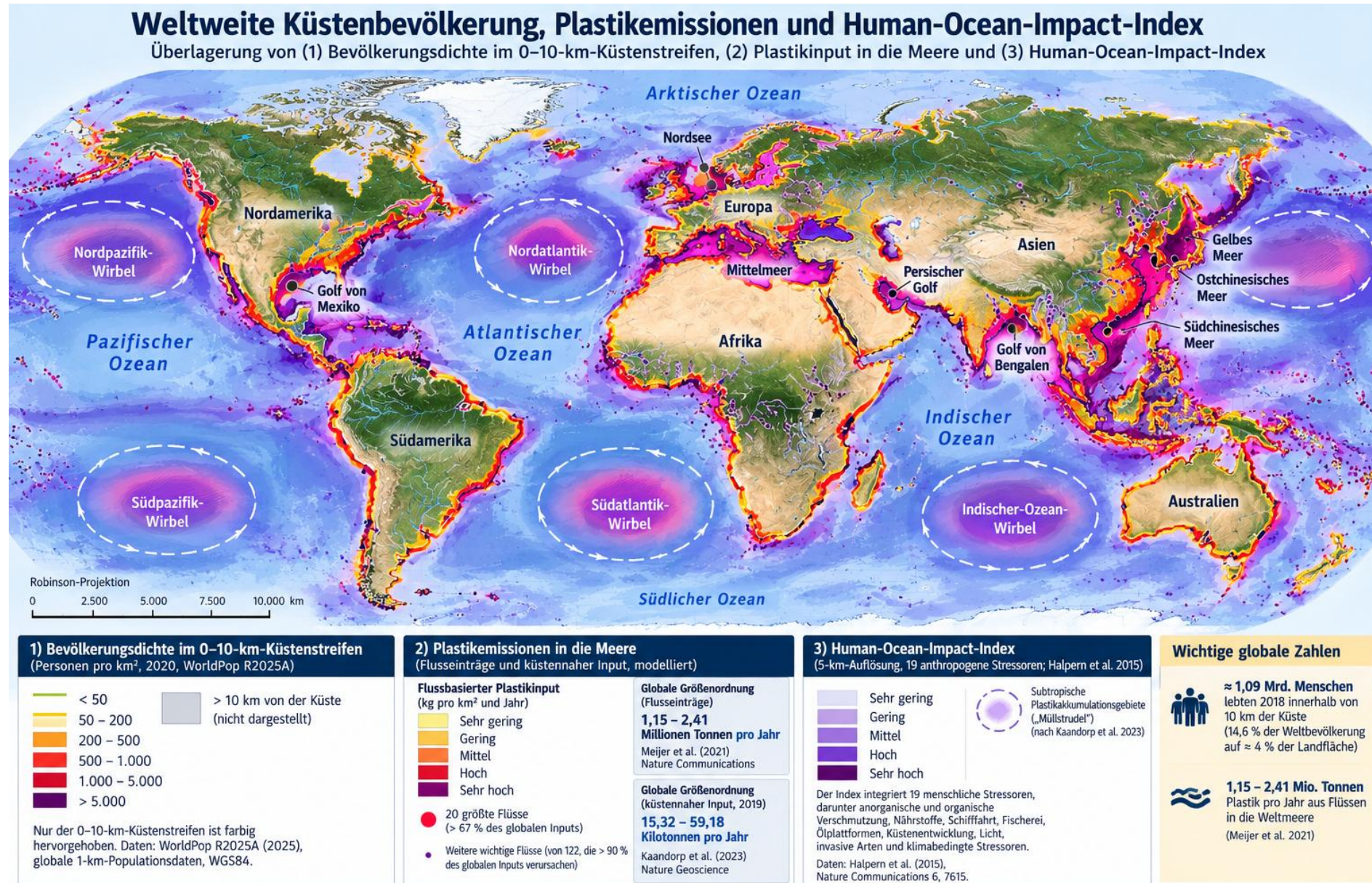
Spurenstoffe als besonderes Problem

- **Unerwünschte**, vom Menschen produzierte **chemische Stoffe**, die **in sehr geringen Konzentrationen** – meist im Bereich von ng/L bis µg/L – in Gewässern vorkommen, oft mit **hoher biologischer Aktivität**
- Umfassen u.a. Medikamente, Kosmetika, Pflanzenschutzmittel, **Biozide**, Weichmacher und viele weitere Verbindungen
- Besonders hoch belastet: Flüsse und **Küstengewässer**
- 15% der Weltbevölkerung lebt an den Küsten auf 4% der Landfläche

Gelsenwasser AG (2021)



Der lange Atem eines verbotenen Gifts – TBT aus Schiffsanstrichen

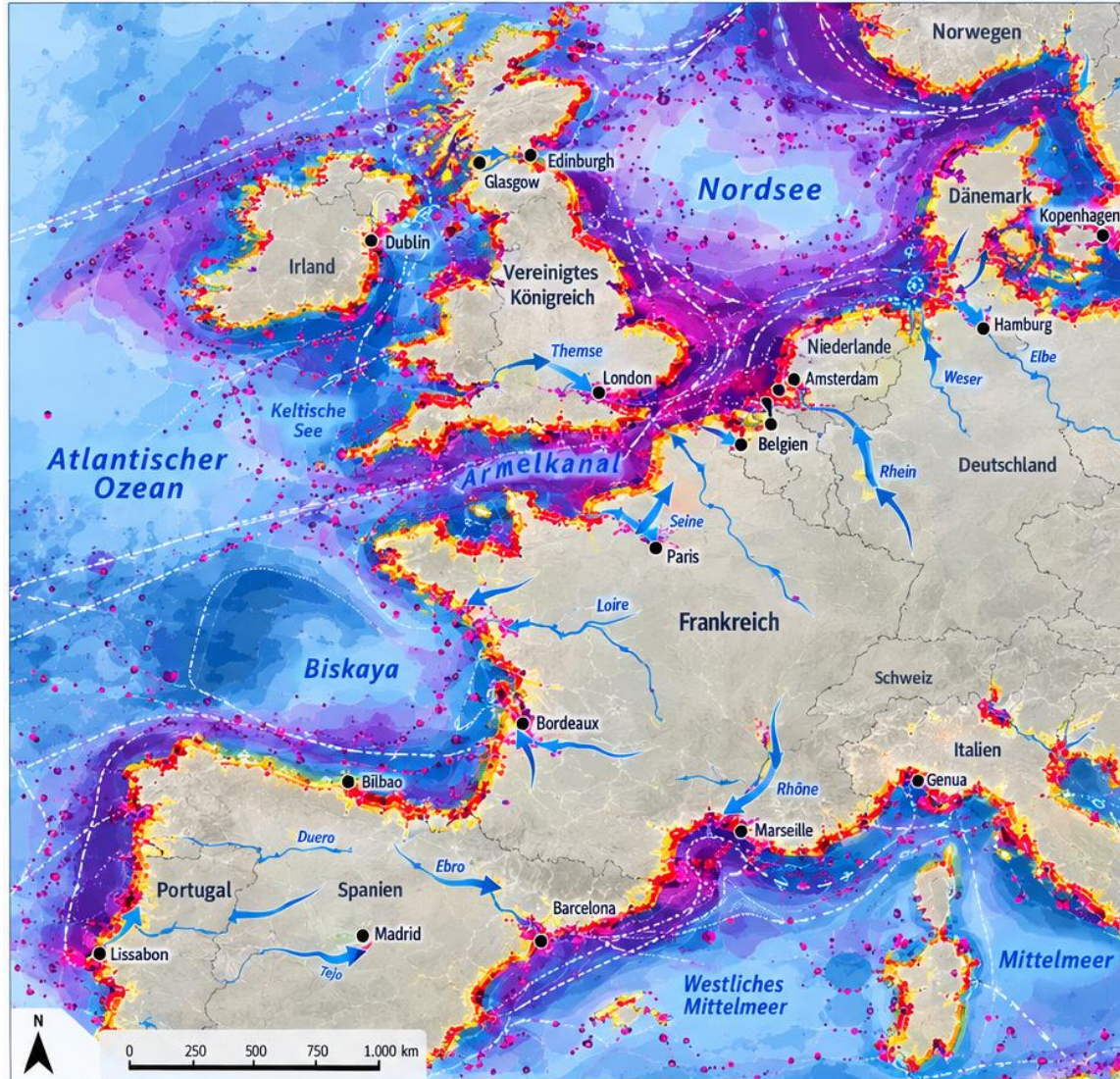


Quellen: WorldPop R2025A (2025); Halpern et al. (2015), Nature Communications 6, 7615; Meijer et al. (2021), Nature Communications; Kaandorp et al. (2023), Nature Geoscience. Die Ebenen sind getrennte Indikatoren und nicht zu einem additiven Gesamtscore verrechnet.

Der lange Atem eines verbotenen Gifts – TBT aus Schiffsanstrichen

Westeuropa – Küstenbevölkerung, Plastikeinträge und Human-Ocean-Impact

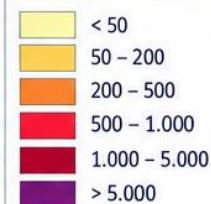
Überlagerung von (1) Bevölkerungsdichte im 0–10-km-Küstenstreifen, (2) Plastikeinträgen ins Meer und (3) kumulativem menschlichem Einfluss auf marine Ökosysteme



Regionale Hotspots in Westeuropa (qualitative Einstufung)

Region	Küstenbevölkerung (0–10 km)	Plastikeinträge (Flüsse/küstennah)	Human-Ocean-Impact	Haupttreiber (Beispiele)
Nordsee	Hoch	Hoch	Hoch	Dichte Besiedlung, Schifffahrt, Fischerei, Industrie, Flusseinträge (Rhein, Elbe, Weser, Themse)
Ärmelkanal	Sehr hoch	Hoch	Sehr hoch	Dichte Besiedlung, Schifffahrt, Mehrfachnutzung, Flusseinträge (Themse, Seine)
Biskaya	Mittel	Mittel–hoch	Mittel–hoch	Flusseinträge (Loire, Adour), Schifffahrt, Fischerei, Tourismus
Französische Atlantikküste	Mittel	Hoch	Hoch	Flusseinträge (Loire, Gironde, Adour), Küstenstädte, Tourismus, Fischerei
Benelux-Küste	Sehr hoch	Hoch	Sehr hoch	Rhein-Maas-Schelde, dichte Besiedlung, Häfen, Schifffahrt, Industrie
Deutsche Nordseeküste	Mittel–hoch	Mittel–hoch	Hoch	Flusseinträge (Rhein, Elbe, Weser), Schifffahrt, Offshore-Industrie, Fischerei
Iberische Atlantikküste	Mittel	Hoch	Mittel–hoch	Flusseinträge (Tejo, Duero), Städte, Fischerei, Aquakultur
Westliches Mittelmeer	Sehr hoch	Sehr hoch	Sehr hoch	Dichte Besiedlung, Tourismus, Schifffahrt, Flusseinträge (Ebro, Rhône, Po), Meeresmüll

1) Bevölkerungsdichte im 0–10-km-Küstenstreifen (Personen pro km², 2020, WorldPop)



2) Plastikeinträge ins Meer (Flüsse und küstennaher Input, qualitativ, EU-MSFD u. a.)



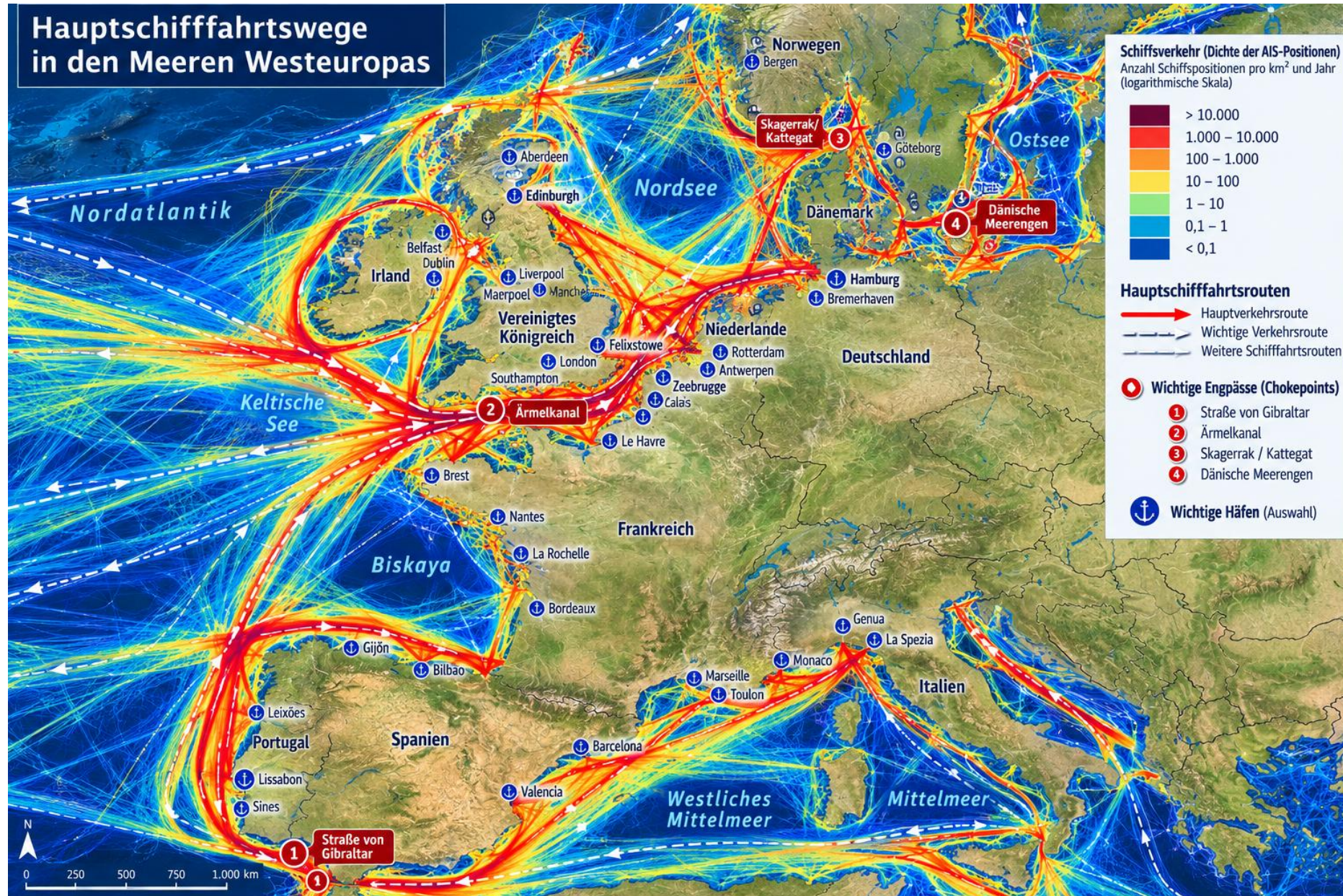
3) Human-Ocean-Impact (kumulierter menschlicher Einfluss, 10-km-Gitter für Europa, EEA; Konzept nach Halpern et al.)



Wichtig: Bevölkerungsdichte, Plastikeinträge und Human-Ocean-Impact sind unterschiedliche Größen mit verschiedenen Einheiten und wurden hier nicht zu einem Gesamtscore addiert, sondern separat dargestellt und überlagert.

Datenquellen: Bevölkerungsdichte: WorldPop R2020A, 1-km-Raster (0–10 km Küstenstreifen). Plastikeinträge/Meeresmüll: European Atlas of the Seas (EU), MSFD Marine Litter Indicators (Strandmüll, schwimmender und Meeresbodenmüll, 2015–2022). Kumulativer menschlicher Einfluss: EEA/EEA-CEA, 10-km-Gitter, kombinierte Belastungen europäischer Meere; Konzept nach Halpern et al. (2015, 19 anthropogene Stressoren, 5-km global).

Der lange Atem eines verbotenen Gifts – TBT aus Schiffsanstrichen



Besonderes Problem im Schiffsverkehr: Biofouling

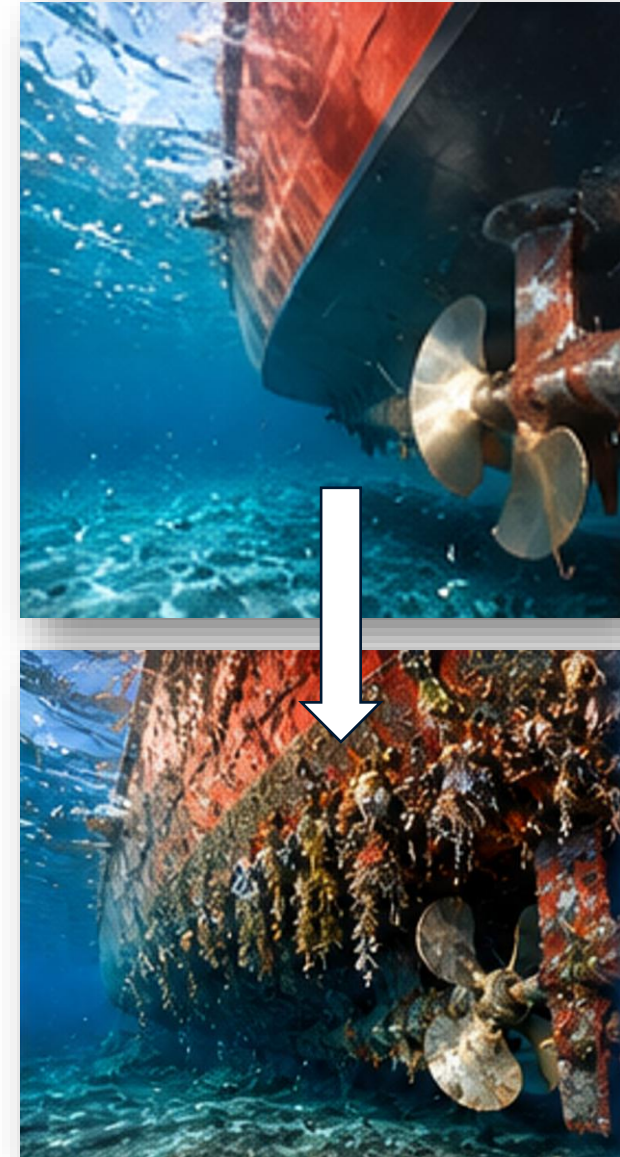
• Was ist **Biofouling**?

- Unerwünschte Besiedlung von Oberflächen unter Wasser
- Tritt auf **natürlichen** (z.B. Felsen) und **künstlichen Oberflächen** (z.B. Schiffsrümpfe, Hafen- und Offshoreanlagen, Aquakultur, Rohre) auf
- **Typische Abfolge** der Besiedlung:



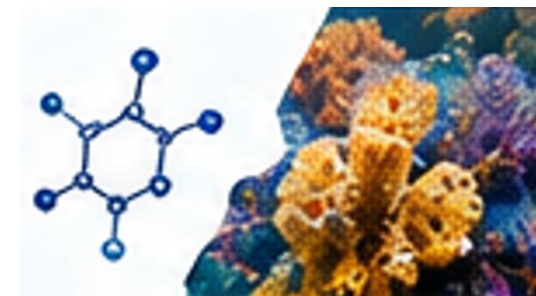
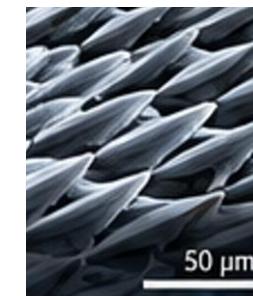
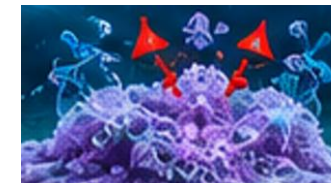
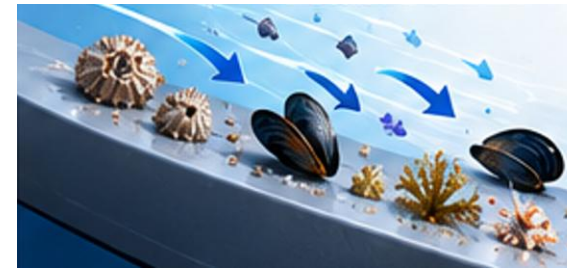
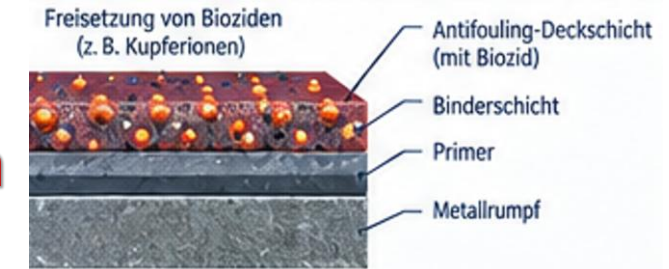
Auswirkungen von Biofouling

- Mehr **Widerstand**:
 - Erhöhter Treibstoffverbrauch (bis zu 40%)
 - Höhere CO₂-Emissionen (bis zu 50%)
- Mehr **Aufwand**:
 - Steigende Betriebskosten:
Reinigung, Wartung, Ausfallzeiten
 - Materialschäden und Korrosion
- Ökologische **Risiken**:
 - Eintrag nichtheimischer Arten (*alien species*)



Prinzipien von Antifoulingstrategien

- Abtöten von Organismen durch **biozidhaltige Farben**
- Fouling-Release-Beschichtungen
- Selbstreinigende/ dynamische Oberflächen
- Biobasierte Ansätze:
 - Natürliche Abwehrstoffe aus Algen und Schwämmen
 - Bionische Oberflächen (z.B. "Haifischhaut")
 - Quorum-Sensing-Inhibitoren



Biozide in Antifoulingfarben

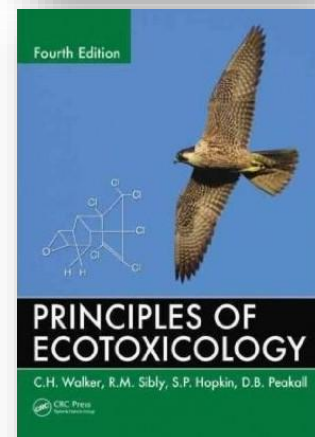
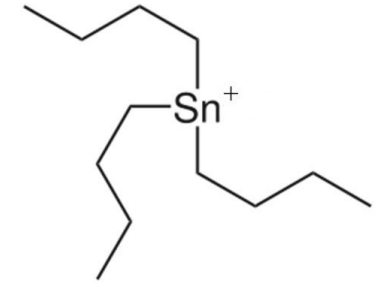
- Antike bis 18. Jhdt.: Kalk, Teer, Pech, Öle oder anderen Schutzmaterialien
- seit 18. Jhdt.: Kupferbeplankungen in der britischen Marine, später kupferhaltige Farben
- 1960er Jahre: erste **TBT-Antifoulings** verfügbar
- seit dem Verbot von TBT-Antifoulings wieder vermehrt **kupferhaltige Farben** mit zusätzlichen organischen Wirkstoffen ("**Booster-Biozide**")

digitaltmuseum.se



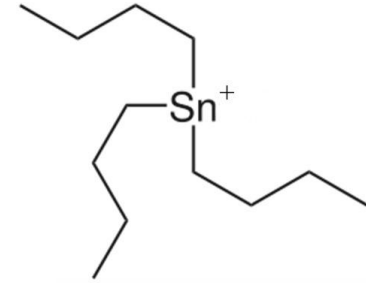
Tributylzinnverbindungen (TBT)

- Bewertungen von TBT:
 - Fent (2007): *"eine der giftigsten Verbindungen für Wasserorganismen."*
 - US-EPA (2012): *"extremely toxic to aquatic life and [...] an endocrine-disrupting chemical."*
- Prioritärer Stoff der EU-Wasserrahmenrichtlinie:
 - JD-Umweltqualitätsnorm: **0,2 ng/L**
 - ZHK-Umweltqualitätsnorm: **1,5 ng/L**
- Beispiel für **ökosystemare Wirkungen** und **erfolgreiche Regulierung** in Lehrbüchern

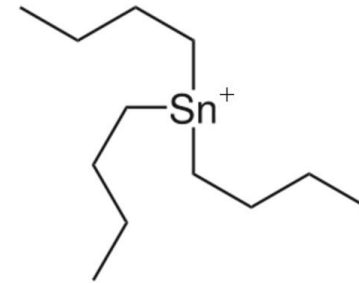
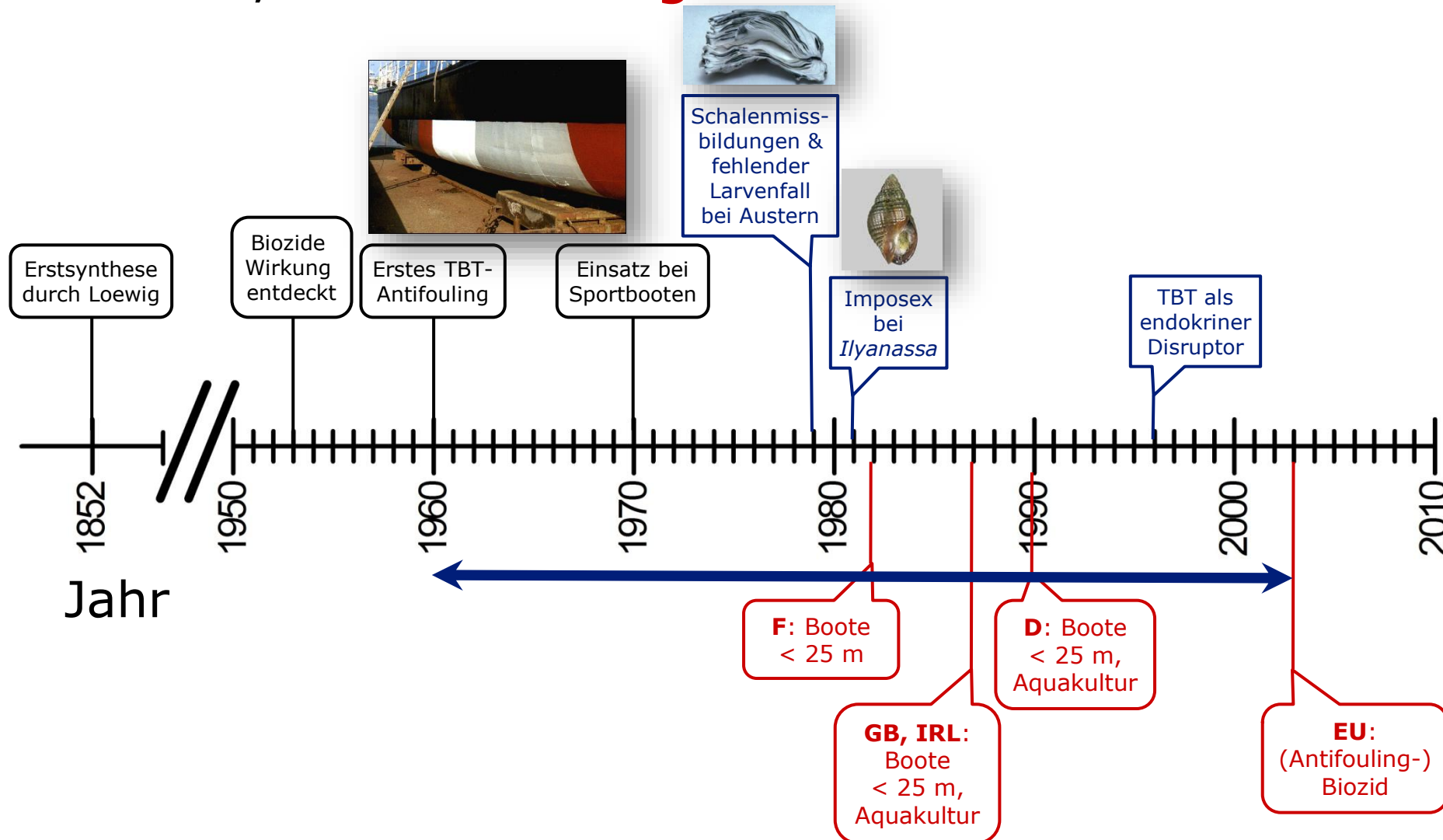


TBT – Anwendungen und Quellen

- Produktion: 6.800 t/a bis 2002
- Biozid für:
 - Antifoulingfarben (Verbot in 2003)
 - Holz- und Materialschutz (Textilien, Dichtungs- und Vergussmassen)
 - Anstriche und Klebstoffe
- Katalysator bei organischen Synthesen
- Verunreinigung von Mono- und Dibutylzinnverbindungen



TBT – Einsatz, Effekte & Regulation



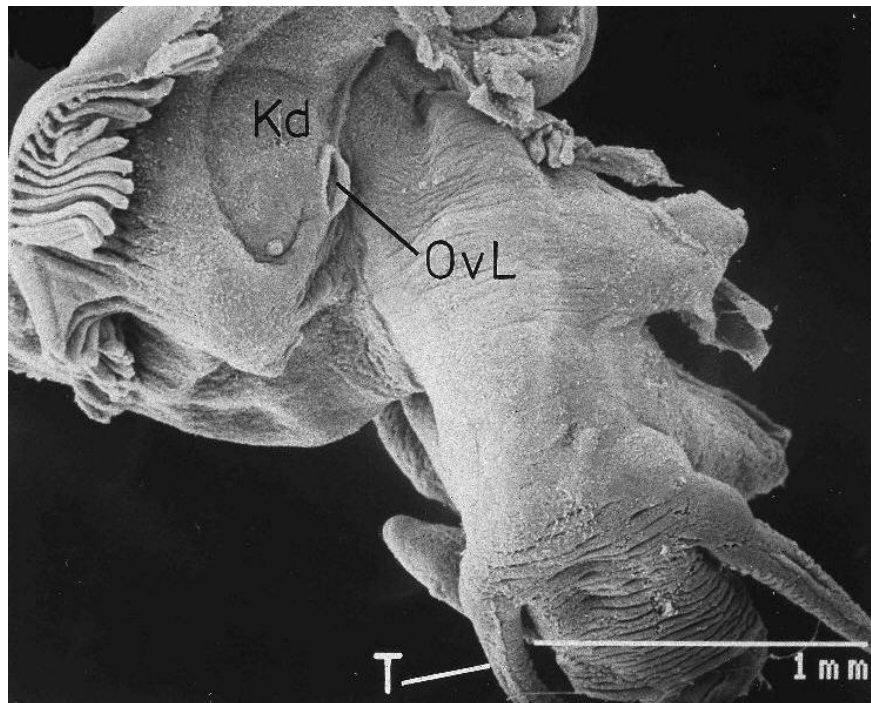
Imposex bei Vorderkiemerschnecken

- Akronym für "*superimposed sex*":
Weibchen bilden Penis und/oder Samenleiter
- führt häufig zur **Sterilisierung** und damit zur lokalen **Auslöschung von Populationen**
- ausgelöst durch TBT bei **< 1 ng/L**
- weltweit für **mehr als 250 Schneckenarten** beschrieben

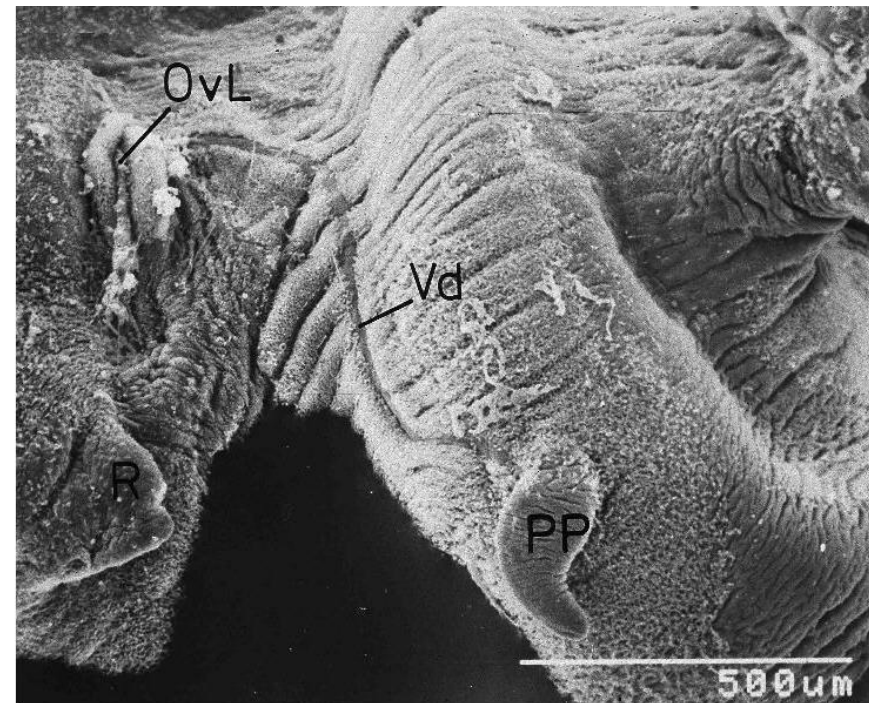


Imposex: Vermännlichung & Sterilität

- Imposex als **zunehmende Vermännlichung** bei steigenden TBT-Konzentrationen
- Sechs Imposexstadien; 5 und 6 sind **steril**:



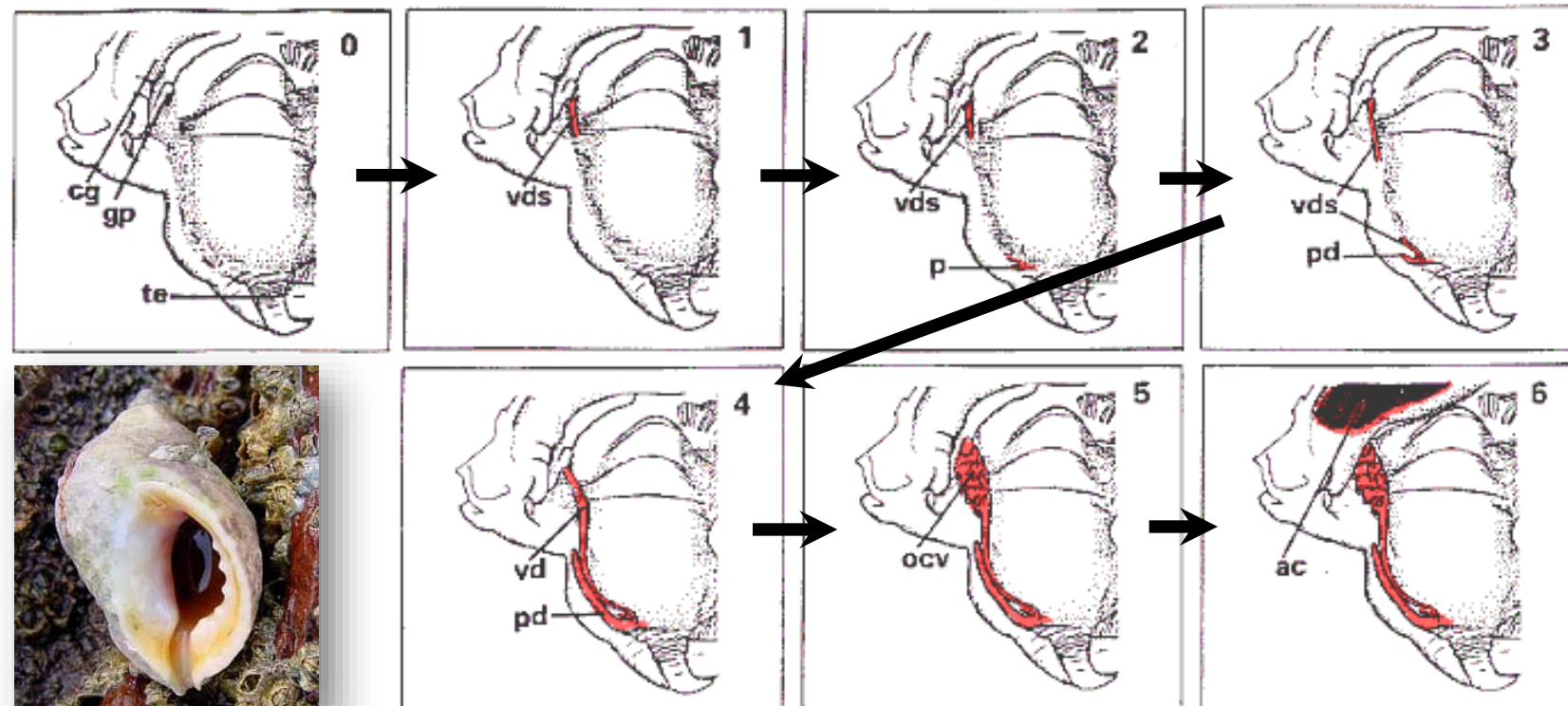
Hydrobia ulvae, Stadium 0



Hydrobia ulvae, Stadium 5

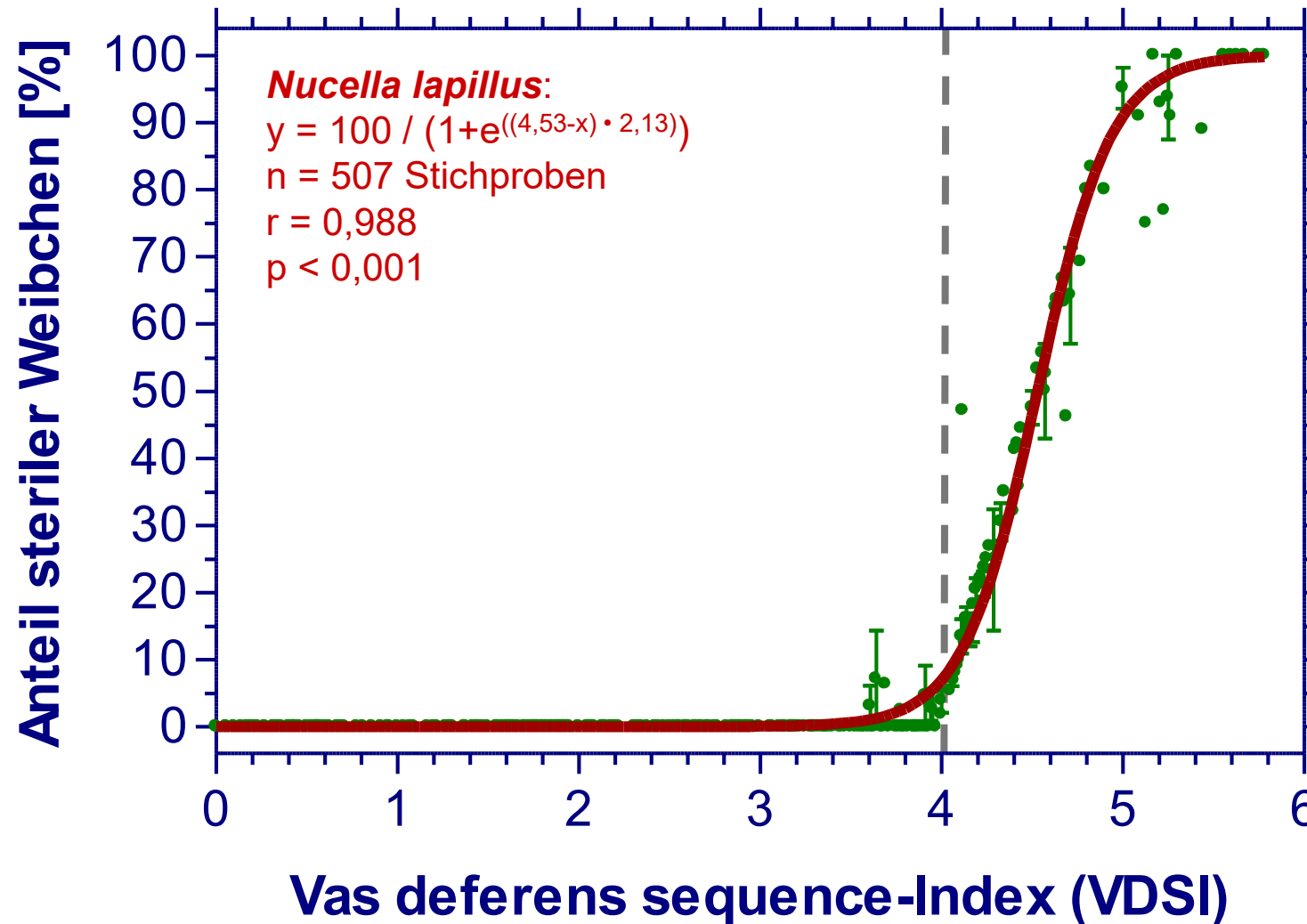
Messung der Imposexintensität

- Imposex-Entwicklungsschema für *Nucella lapillus* (Nordische Purpurschnecke):



- V**as **d**eferens-**S**equenz-**I**ndex (VDS-Index, **VDSI**):
arithmetischer Mittelwert der Imposexstadien

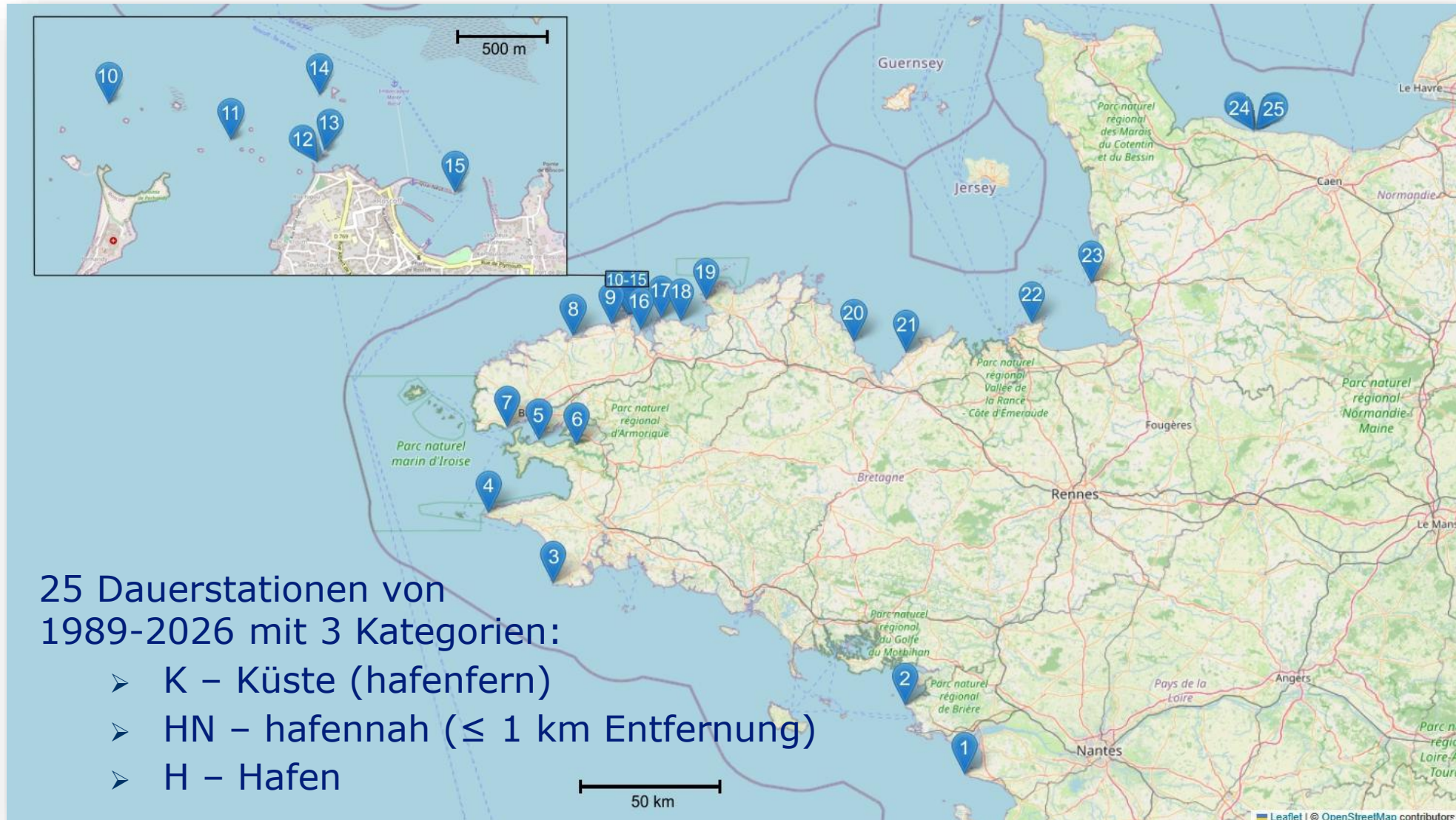
VDSI und Sterilität bei *Nucella lapillus*



Langzeitmonitoring in Frankreich, Schwerpunkt Bretagne

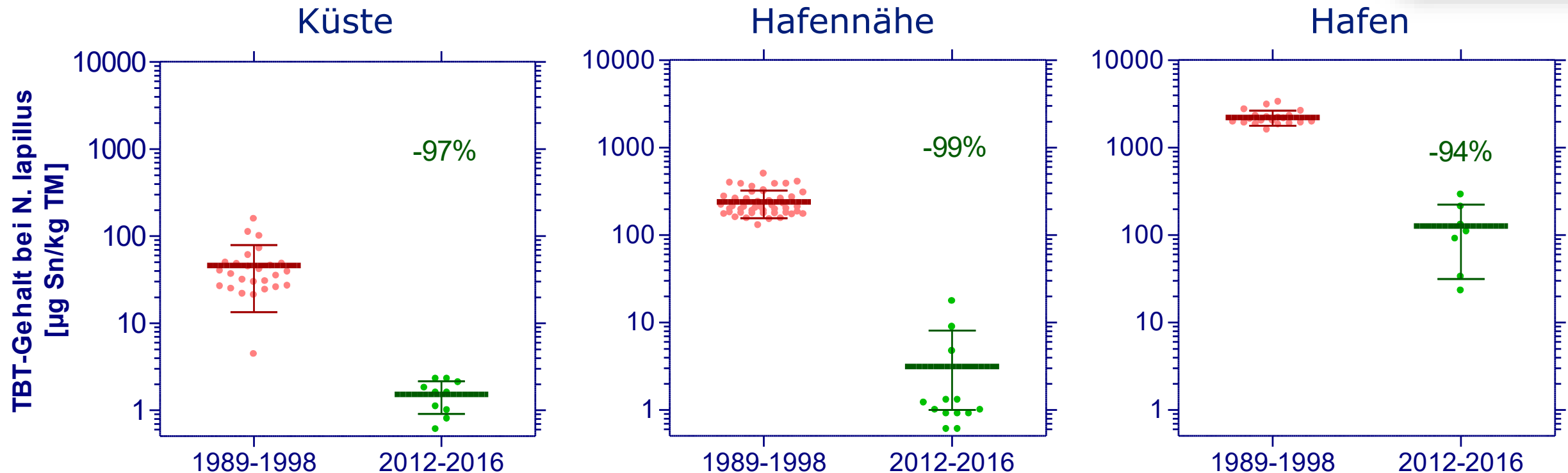


Langzeitmonitoring in Frankreich, Schwerpunkt Bretagne



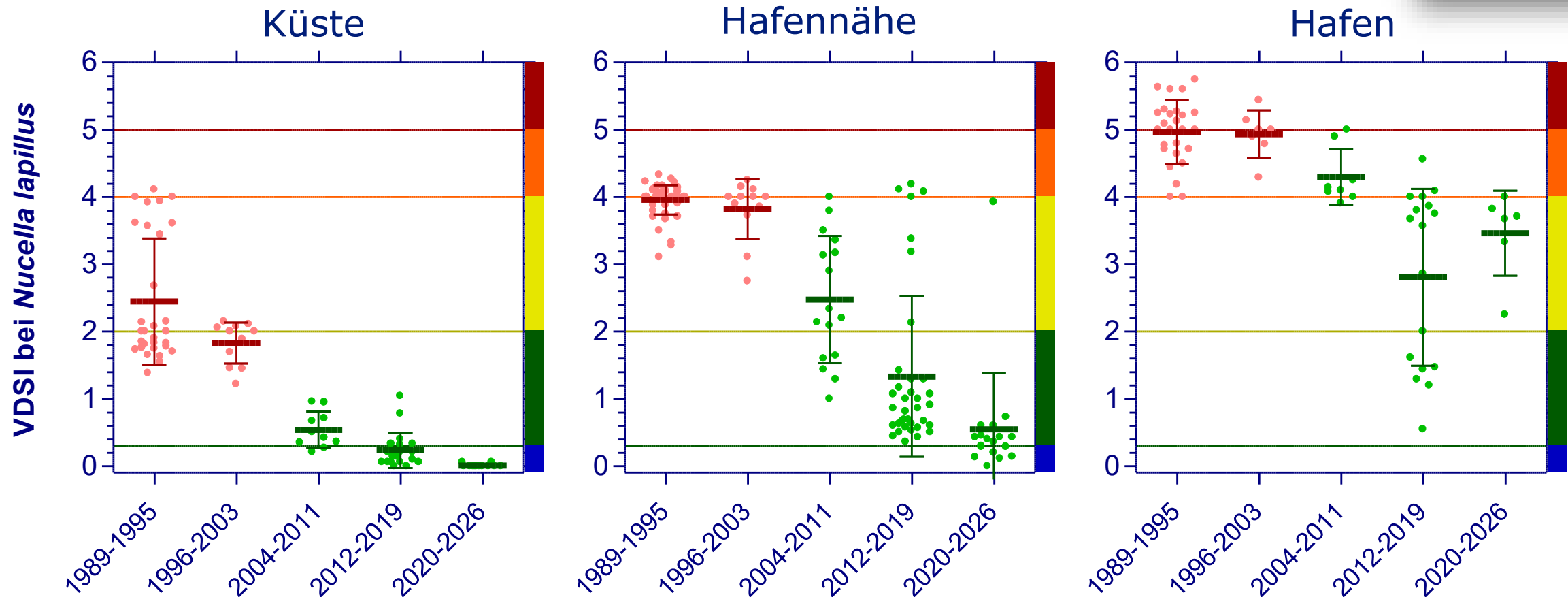
TBT-Belastung im Gewebe von *Nucella lapillus*

- Deutlicher **Rückgang der TBT-Konzentrationen** im Körper der Schnecken nach dem TBT-Verbot um **> 90%**:



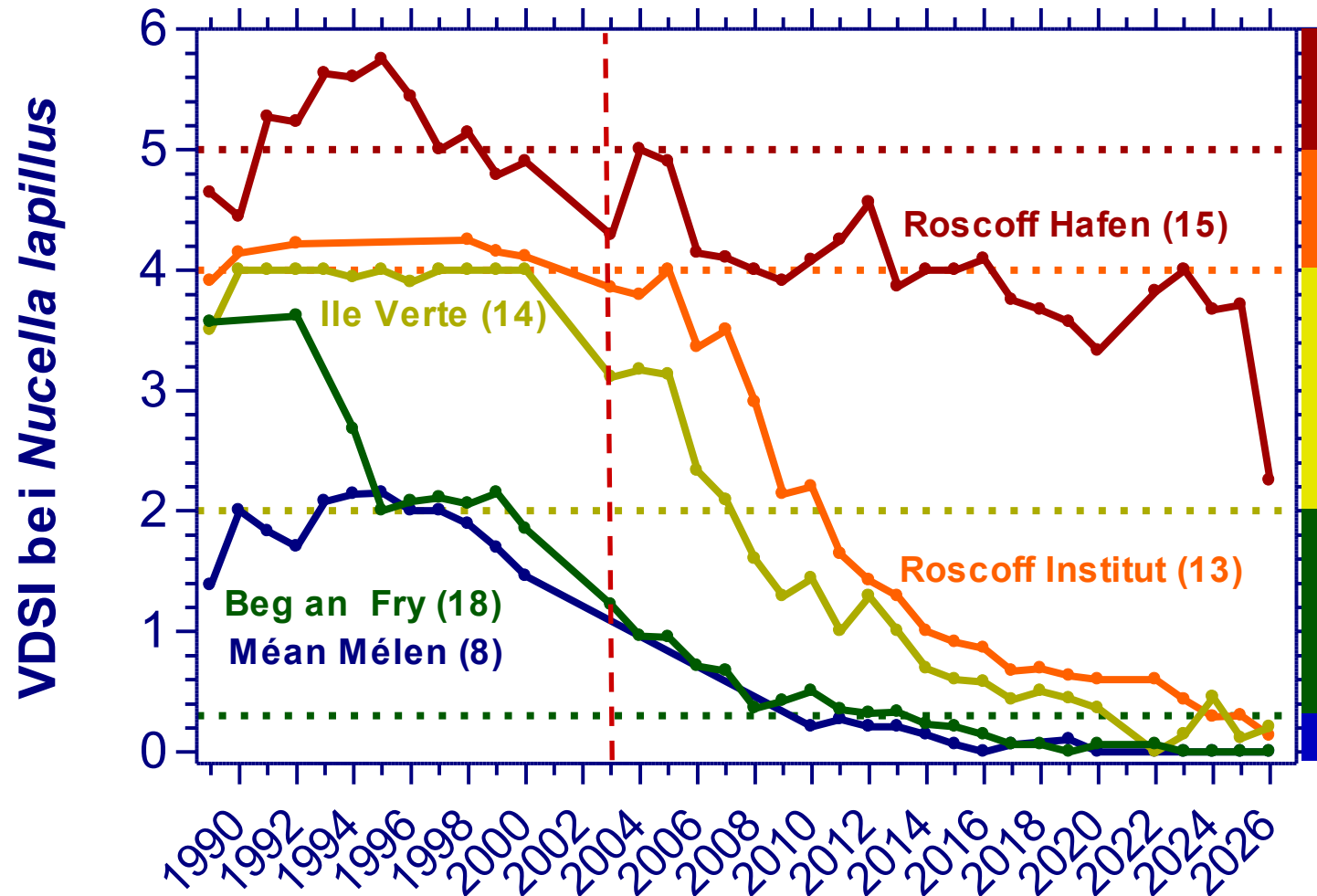
VDSI-Vergleich für *Nucella lapillus* an allen Stationen

- Ebenfalls ein **Rückgang der Imposexintensität**, jedoch an den **Hafenstandorten** weniger deutlich und **zeitverzögert**:



Trendmonitoring mit *Nucella lapillus*

- Imposexintensitäten an fünf Dauerstationen bei Roscoff:

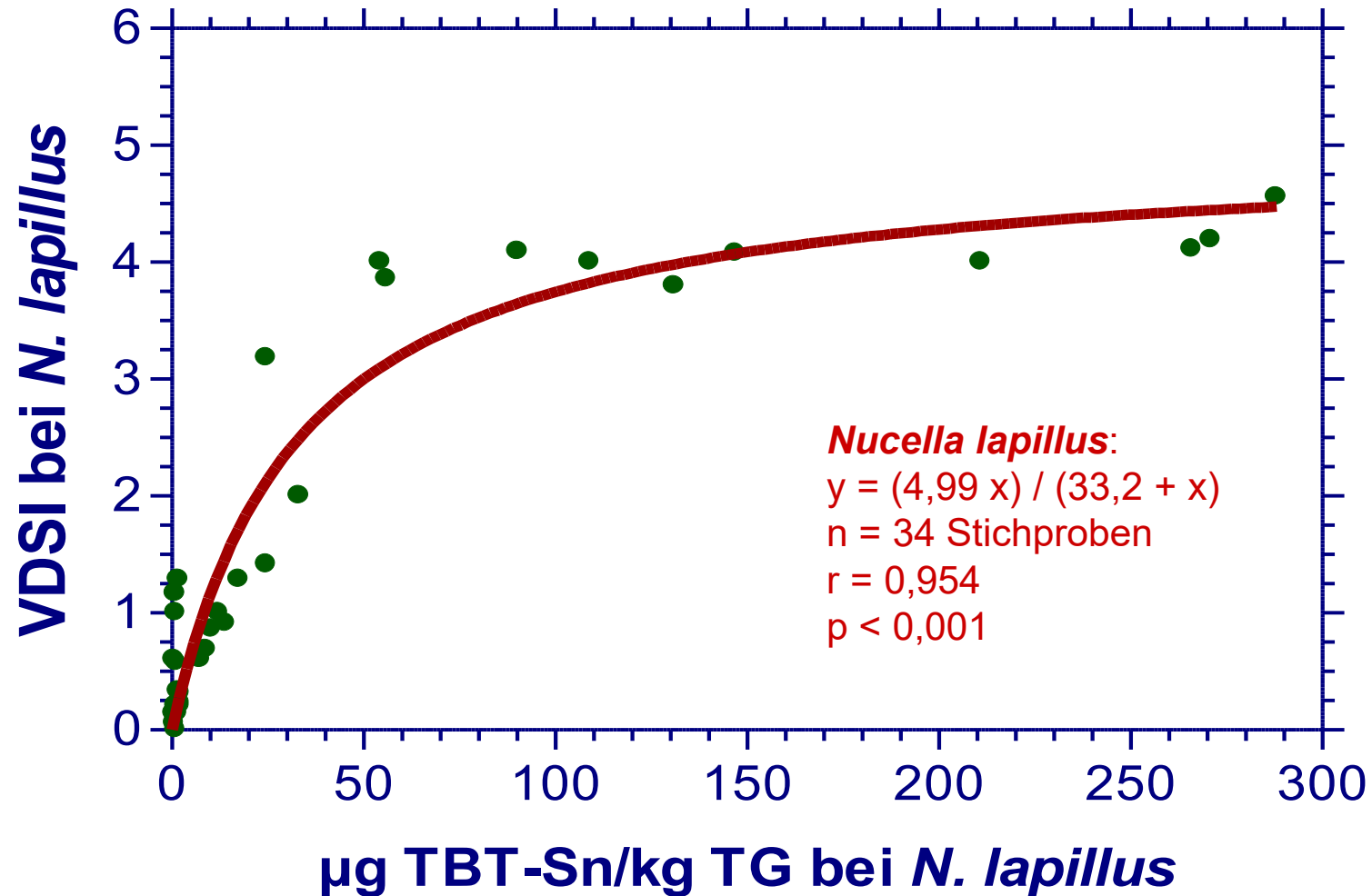


2003:
Verbot TBT-haltiger
Antifoulings



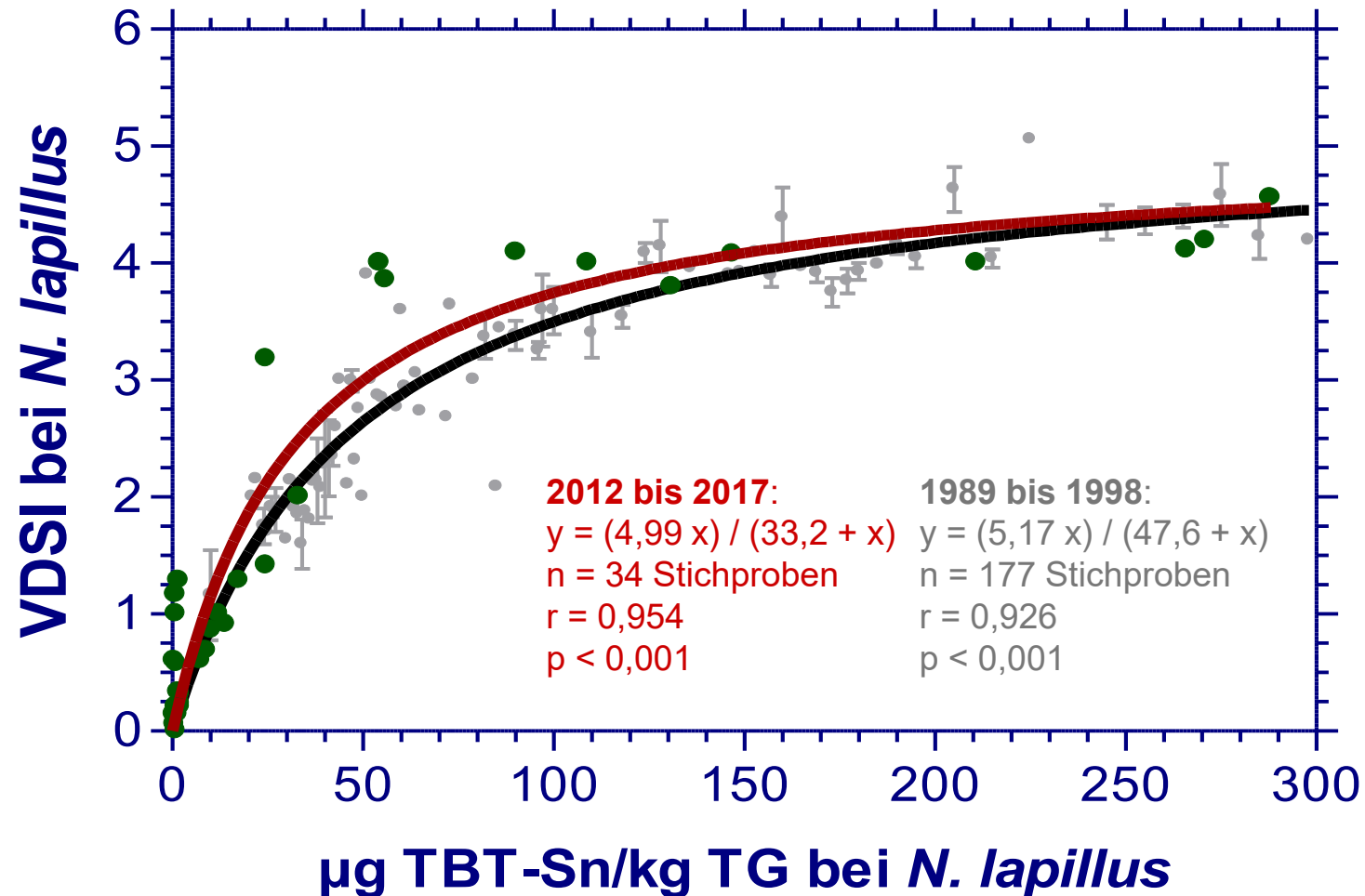
VDSI und TBT-Belastung bei *Nucella lapillus*

- Daten aus den Jahren 2012 bis 2017:



VDSI und TBT-Belastung bei *Nucella lapillus*

- Vergleich 1989 bis 1998 und 2012 bis 2017:



TBT-Antifoulings – noch verfügbar

Science of the Total Environment 805 (2022) 150377



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Discussion

An absurd scenario in 2021: Banned TBT-based antifouling products still available on the market



Russell G. Uc-Peraza ^{a,b}, Ítalo B. Castro ^c, Gilberto Fillmann ^{a,d,*}

^a Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande (IO-FURG), Av. Itália s/n, Campus Carreiros, 96203-900 Rio Grande, RS, Brazil

^b PPG em Oceanografia Biológica, Universidade Federal do Rio Grande (IO-FURG), Av. Itália s/n, Campus Carreiros, 96203-900 Rio Grande, RS, Brazil

^c Departamento de Ciências do Mar, Universidade Federal de São Paulo (IMAR-UNIFESP), Rua Maria Máximo 168, 11030-100 Santos, SP, Brazil

^d PPG em Oceanologia, Universidade Federal do Rio Grande (IO-FURG), Av. Itália s/n, Campus Carreiros, 96203-900 Rio Grande, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2021

Received in revised form 21 August 2021

Accepted 12 September 2021

Available online 16 September 2021

Editor: Kevin V Thomas

ABSTRACT

Despite the efforts of the International Marine Organization (IMO), through the International Convention on the Control of Harmful Antifouling Systems on Ships to ban the use of TBT-based antifouling paints (September 2008), and the Rotterdam Convention (RC) to forbid the trade of tributyltin (TBT), the situation does not seem to have significantly changed since 2014 when TBT-based paints were shown to be still being manufactured in the United States and offered for sale in stores throughout the Caribbean and Central America. In fact, this study shows that seven years later the same situation not only persists, but may have an even more global distribution than previously thought.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

TBT-Antifoulings – noch verfügbar



ISLANDS 44 PLUS HARDER™
Technical Data Sheet

Revision date:
June 2018

**Tin-Based Antifouling
1000H Series**

TBT-BASED PAINT (NON U.S.)
Self Cleaning Copolymer Antifoulant

- The Highest Level of Protection Available
- Multi-Season Protection for the Harshesht Environments in the World
- No Other Comparable Paint on the Market

PRODUCT DESCRIPTION

Islands 44 Plus HARDER was developed for the harshesht tropical environments in the world. Islands 44 Plus HARDER is a multi-seasonal self-polishing paint. It has a high load of copper and tin that will ensure maximum protection against marine growth.

This product may not be sold or applied in the United States. Please check with your respective Country for regulatory requirements regarding sale and use of the product.

PRODUCT INFORMATION

Colors: Black 1005H, Blue 1002H, Green 1234H, Teal 1235H, Red 1001H, Dark Blue 1030H

Finish/Sheen: Gloss

Converter: One Pack

Copper Content: 34.59%

Tributyltin Methacrylate: 10.53%

Tributyltin Oxide: .45%

Volume Solids: 69% ± 2%

Mix Ratio: One Pack

Shipping Weight: 14.5 lbs./gal.

Flash Point: 80°F/27°C

VOC: 400 Grams/Liter

Film Thickness: 5 mils wet equals 3.45 dry per coat

Recommended Coats: 2 heavy coats on entire hull and a 3rd at waterline and other high wear areas

Theoretical Coverage: 400 sq.ft./gal. @ recommended film thickness

FEATURES & BENEFITS

- Self-cleaning copolymer with high load of tin (TBT) and copper
- The only tin (TBT) paint available on the market
- Highest level of antifoulant protection available
- Highest quality grade of copper oxide available (more potent active ingredient)

APPLICATION DETAILS

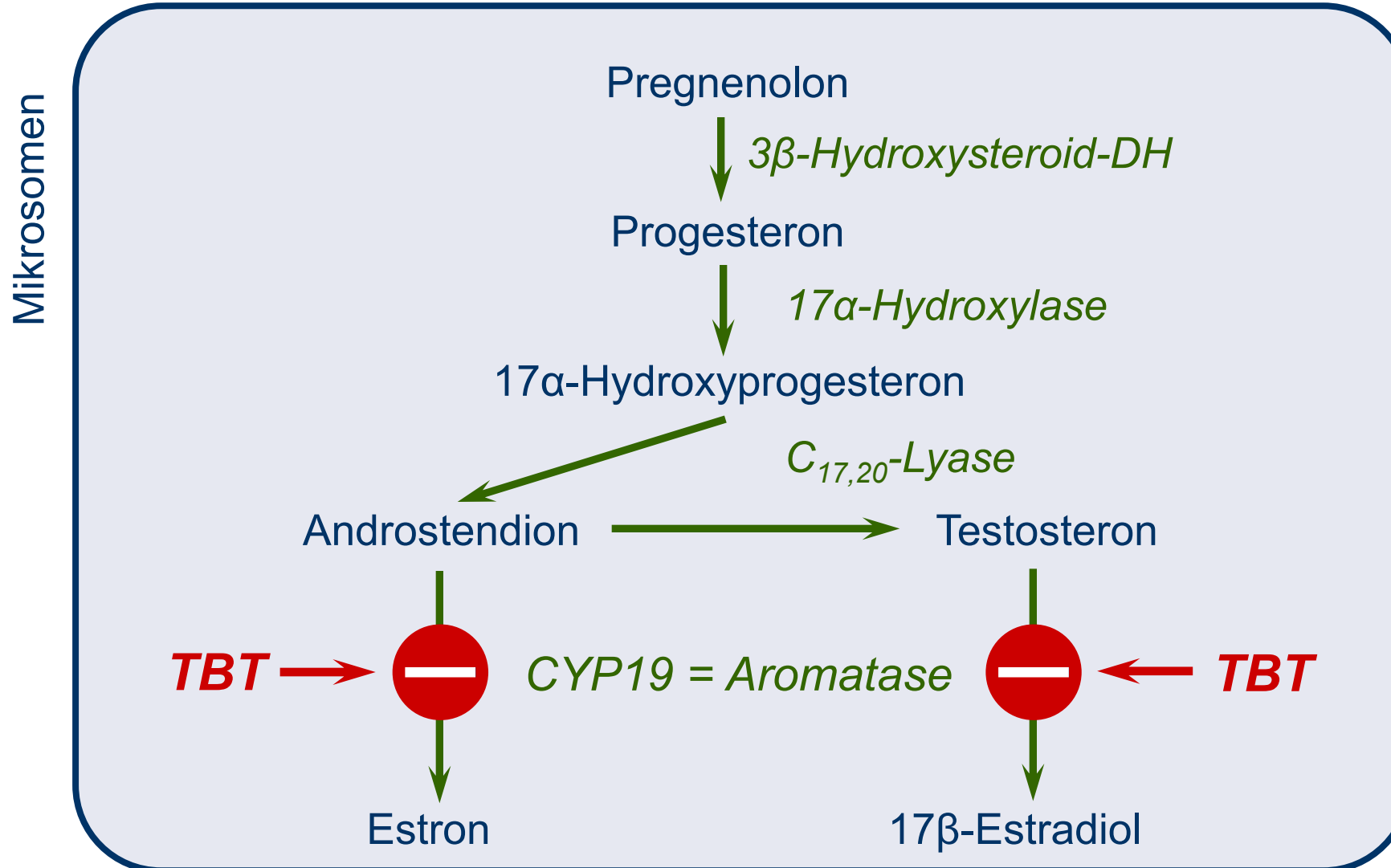
Method: Brush, roller or spray

Induction/Sweat-in Time: Not applicable

Thinner: Sea Hawk 2031

Cleaner: Sea Hawk 2031

Wie wirkt TBT vermännlichend auf die Schnecken?



Fazit und Take-home-Messages

- Anwendungsbeschränkungen für TBT-Antifoulings für kleinere Boote waren weitgehend wirkungslos
- Erst Totalverbot von 2003 führte zum Rückgang von Umweltkonzentrationen und Schadwirkungen; die Populationen erholen sich jedoch nur langsam
- Hinweise auf illegale Weiternutzung von TBT
- Biozidfreie Antifoulingsysteme als Zukunftstechnologie

Der lange Atem eines verbotenen Gifts – TBT aus Schiffsanstrichen

Jörg Oehlmann

Goethe-Universität Frankfurt am Main, Fachbereich Biowissenschaften
Kompetenzzentrum Wasser Hessen
Max-von-Laue-Str. 13, 60438 Frankfurt am Main

www.ecotox.uni-frankfurt.de
www.kompetenzzentrum-wasser-hessen.de

oehlmann@bio.uni-frankfurt.de



KWH
Kompetenzzentrum
Wasser Hessen

