

Reiulf Amandus Trocio Arntsen

Utviklingen av tributyltinn-nivåer i sedimenter, og dets konsekvenser for marine organismer

Bacheloroppgave i MLREAL

Veileder: Trond Peder Flaten

April 2023

Reiulf Amandus Trocio Arntsen

Utviklingen av tributyltinn-nivåer i sedimenter, og dets konsekvenser for marine organismer

Bacheloroppgave i MLREAL
Veileder: Trond Peder Flaten
April 2023

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Fakultet for naturvitenskap
Institutt for kjemi

KJ2900 Bachelorprosjekt i kjemi

Utviklingen av tributyltinn-nivåer i sedimenter, og dets konsekvenser
for marine organismer

Reiulf Amandus Trocio Arntsen, MLREAL

Veileder - Trond Peder Flaten

Trondheim, april 2023

Sammendrag

I denne oppgaven undersøkes det hvordan konsentrasjonen av tributyltinn (TBT) i sedimenter har endret seg etter at de ble forbudt å bruke som begroingshemmer for bunnstoff på båter av den internasjonale sjøfartsorganisasjonen (IMO) i 2008, samt hvilke konsekvenser dette har hatt for marine organismer. Dette gjøres ved først å presentere teori om hva organiske tinnforbindelser (OTF) og TBT er, forbindelsenes egenskaper og deres anvendelser i samfunnet i et historisk perspektiv. Deretter beskrives hovedkildene til forurensing av TBT. Teori om nedbrytningsprosessen vil belyse hvorfor forurensing av TBT fortsatt er et viktig miljøspørsmål sett i sammenheng med konsekvensene av TBT som hormonforstyrrende stoff. Konsekvensene TBT har for en rekke ulike grupper marine organismer presenteres sammen med virkningsmekanismene. Teorien vil deretter føre til en diskusjon der data fra en rekke artikler vil ses i sammenheng med relevant teori for å svare på spørsmålet i bachelorprosjektet. Dette er til slutt oppsummert i en konklusjon.

Innholdsfortegnelse

Sammendrag	1
Forkortelser	2
1 Introduksjon	3
2 Teori	4
2.1 Organiske tinnforbindelser (OTF) og tributyltinn (TBT).....	4
2.2 Kilder til TBT i akvatisk miljø	5
2.3 Nedbrytning av TBT.....	5
2.4 TBT som hormonforstyrrende stoff.....	6
Diskusjon.....	8
Konklusjon	13
Referanser.....	14

Forkortelser

BDI	Nedbrytningsindeks for butyltinn
DBT	Dibutyltinn
HELCOM	Helsinkikommisjonen
IMO	Den internasjonale sjøfartsorganisasjonen
MBT	Monobutyltinn
OTF	Organiske tinnforbindelser
RXR	Retinoid X-reseptor
TBT	Tributyltinn
TBTO	Bis(tributyltinn)oksid

1 Introduksjon

Organiske tinnforbindelser (OTF) har vært en av de kommersielt mest brukte metallorganiske forbindelsene, og det årlige forbruket nådde opp mot 40 000 tonn før det ble strengere regulert (Manahan, 2017, s. 141). Opp mot 20% av dette har blitt brukt som tilsetning i begroingshemmer for bunnstoff på båter i form av tributyltinn (TBT), og har derfor vært en kilde til forurensning i global skala. Bruken av TBT i begroingshemmer for bunnstoff startet på 1960-tallet og nådde sin topp på 1980-tallet med en årlig markedsverdi på ca. 4 milliarder dollar. Bruken av TBT i bunnstoff hadde store økonomiske fordeler. Ifølge den internasjonale sjøfartsorganisasjonen (IMO) kan det sette seg så mye som 150 kg m⁻² med vekster på skipet over 6 måneder. Dette kan gi skipet opp mot 40% høyere drivstofforbruk, sammenlignet med bruk av begroingshemmende bunnstoff (IMO, 2002). Av de ulike OTF er TBT den mest studerte og mest kjente hormonforstyrrende forbindelsen. En rekke økotoksikologer har rangert TBT som det giftigste antropogene kjemikaliet som har blitt frigjort i store mengder (2000-3000 tonn p.a.) til miljøet (Beyer et al., 2022; Lagadic et al., 2017; Matthiessen, 2013; Roark, 2020).

Den vidstrakte bruken av OTF, og mer spesielt TBT, som begroingshemmer for bunnstoff har ført til at TBT har vært en av de mest signifikante forurensningene i kystnære økosystemer (Matthiessen, 2013). På grunn av de hormonforstyrrende egenskapene til TBT ved veldig lave konsentrasjoner (0,001 ppb) ble det i 2008 forbudt å bruke som tilsetning for bunnstoff på båter av IMO (IMO, u.å.). Til tross for dette er TBT fortsatt et stort forurensningsproblem, og målet for oppgaven er å besvare problemstillingen: «*Hvordan har konsentrasjonen av tributyltinn i sedimenter endret seg etter at det ble forbudt å bruke som begroingshemmer, og hvilke konsekvenser har det hatt for marine organismer?*»

For å svare på dette spørsmålet presenteres det i denne oppgaven teori om OTF og TBT i et historisk perspektiv og kilder til TBT i marint miljø og dets nedbrytningsprodukter. Deretter vil de hormonforstyrrende egenskapene av TBT på marine organismer redegjøres for. Hypoteser rundt virkemåtene TBT har rent toksikokinetisk for ulike grupper av marine organismer vil også diskuteres. Ved å sammenligne data fra en rekke artikler vil hvilke konsekvenser TBT har som forurensning på marine organismer i dag diskuteres og ses i sammenheng med tidlige nivåer.

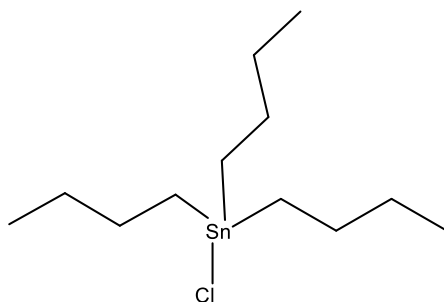
2 Teori

2.1 Organiske tinnforbindelser (OTF) og tributyltinn (TBT)

Tinn (Sn) ligger i gruppe 14 i periodesystemet sammen med karbon, silisium, germanium og bly. De to stabile oksidasjonstilstandene til tinn er Sn (+II) og Sn (+IV). OTF er karakterisert ved et Sn-atom som er kovalent bundet til en eller flere organiske substituent, samt en organisk eller uorganisk ligand. Disse representeres kjemisk gjennom formlene R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 og $RSnX_3$, der R er en alkyl- eller aryl-gruppe, og X er en anionisk ligand. Eksempler på typiske organiske substituent, R, er metyl, etyl, butyl og fenyl, mens eksempler på typiske anioniske ligander, X, er halider, hydroksid, karboksylat og naftenat.

OTF er en av de mest brukte organometallene, og de fleste OTF er antropogene. De finnes mer enn 800 ulike OTF og de har en rekke ulike anvendelser (Hoch, 2001). Hovedanvendelsen i form av mono/dialkyltinn står for rundt 70% av forbruket av OTF, som tilsetning i polyvinylklorid (PVC), der det fungerer som en varme- og UV-stabilisator og inngår i 0,5-3,5% av vekten. I tillegg brukes OTF i produksjon av polyuretan, hvor det fungerer som en katalysator. Andre mer spesielle anvendelser av OTF er som bruk i glassbelegg for å danne en konduktiv film på glasset og i farmasi hvor det forskes på nye OTF til bruk mot en rekke sykdommer og kreft (Devi et al., 2022).

Selv om Sn i dets uorganiske form er generelt lite giftig, er situasjonen en helt annen for de fleste OTF. Antallet substituent og lengden på gruppene har stor betydning for forbindelsens fysiske og kjemiske egenskaper. Blant alle de ulike OTF er TBT den desidert mest kjente og studerte forbindelsen. TBT inngår i klassen av trisubstituerte OTF som er akutt giftige for akvatisk liv. TBT kan i likhet med andre OTF ha forskjellige ligander. I Figur 2.1 er strukturen av TBT-klorid vist. Andre vanlige anioniske ligander for TBT er andre halider, hydroksid og karbonat eller så kan det for eksempel inngå i form av bis(tributyltinn)oksid (TBTO).



Figur 2.1: Strukturen av TBT med klorid som ligand tegnet med ChemDraw.

2.2 Kilder til TBT i akvatisk miljø

Historisk sett har TBT hatt mange anvendelser siden tidlig på 1960-tallet. På grunn av egenskapene til TBT som biocid har det fungert som pesticid i kjølesystemer, impregneringsmiddel i treverk og begroingshemmer på garn og spesielt i bunnstoff for båter. TBT til disse formålene har stått for ca. 20% av det årlige forbruket av OTF (Omae, 2003). Den vidstrakte bruken av TBT i begroingshemmende maling skyldtes at produsentene hevdet at nedbrytningen av TBT til mindre giftige produkter skjedde raskt i vann gjennom hydrolyse og fotolyse. Derimot viste det seg at raten av TBT som ble frigjort fra bunnstoffet var så høy at den oversteg den naturlige nedbrytningsraten i vannet, og man endte opp med at store mengder med TBT ble adsorbent til sediment eller bioakkumulert i akvatiske organismer i områder med høy båttrafikk (Batley, 1996).

I TBT-baserte bunnstoff var den vanligste forbindelsen TBTO. I disse bunnstoffene er TBTO bundet til en polymer som sørget for at vannet sakte, men sikkert penetrerte de løselige pigmentene over tid gjennom hydrolyse, og TBT ble frigjort. Frigjøringen skjer lagvis frem til bunnstoffet er fullstendig oppløst og kan ta opp mot 60 måneder (Sousa et al., 2018; Terlizzi et al., 2001).

Selv om bruken av TBT i dag er strengt regulert gjennom IMO (forbudt siden 2008) er det fortsatt utbredt å bruke TBT-baserte bunnstoff på båter. Dette gjelder spesielt i land hvor det er svake kontrollmyndigheter og få kontroller, som i for eksempel mange av de karibiske øyene samt en del land i Afrika og Asia (Lagadic et al., 2017; Takeuchi et al., 2004; Turner, 2020). Videre er det målt spesielt høye konsentrasjoner utenfor mange tørrdokker der avfallshåndteringen ved stripping av bunnstoff ikke har vært tilstrekkelig god nok til å hindre forurensning av TBT ut i havneområdene rundt. Dette har ført til at forurensningen av TBT i stor grad er preget av hotspots der konsentrasjonen er mye høyere enn andre sammenlignbare områder (Beyer et al., 2022; Takeuchi et al., 2004).

2.3 Nedbrytning av TBT

De frigjorte TBT-forbindelsene nedbrytes ved debutylering til de mindre giftige forbindelsene dibutyltinn (DBT), monobutyltinn (MBT) og senere tinnoksid SnO_2 , hovedsakelig ved tre måter; hydrolyse, fotolyse og bionedbrytning. Det er antatt at bionedbrytning er hovedfaktoren i nedbrytningen av TBT til DBT og MBT, men effekten av denne prosessen er svært variabel og avhengig av forholdene i miljøet og hvilke mikroorganismer som er til stede (Seligman et

al., 1996). Debutyleringen fra mikroorganismer skjer ved hydroksylering slik at butylgruppen utgår enten som butanol eller buten.

Sn-C bindingen er stabil i vann, i atmosfæren og ved temperaturer opp mot 200 °C. Termisk dekomponering av TBT har derfor ingen signifikant påvirkning ved naturlige forhold. TBT er heller ikke volatil og atmosfærisk langtransport har ingen signifikant påvirkning. Derimot vil UV-stråling, sterke syrer og elektrofile reagenter kunne splitte bindingen, og danne DBT og MBT (Hoch, 2001).

På grunn av den relative tettheten til TBT på 1,2 g mL⁻¹ synker det nokså raskt til bunnen, der de reagerer med sorbenter og akkumuleres i sedimentet siden det er persistente forbindelser under anoksiske forhold. Dette fører til at halveringstiden av TBT på 4-19 dager i grunt vann økes til opp mot flere år ved dypere vann som ved havner og marinaer på grunn av forholdet som lysintensitet, temperatur, oksygenivå og den mikrobielle faunaen. Det har i tillegg blitt observert at TBT i sedimenter ved svært kalde og anoksiske forhold som i dype fjorder eller bukter har hatt en halveringstid på opp mot 80 år (Mora et al., 1995; Viglino et al., 2004). Nedgangen i TBT-nivåer er derfor mindre i sedimenter sammenlignet med nivåene av TBT i vannet (Maguire, 1987; Viglino et al., 2004). Sedimentene fungerer da som et reservoar for TBT der det er muligheter for desorpsjon ved økt sedimentaktivitet som ved mudring og bioturbasjon. Påvirkningen av desorpsjon fra sedimenter til vann er derimot en svært liten kilde til den totale konsentrasjonen av TBT fra andre kilder dersom sedimentet får stå urørt. Desorpsjonen av de mindre hydrofobiske nedbrytningsproduktene DBT og MBT fra sediment til vann skjer derimot noe raskere på grunn av den økte løseligheten av nedbrytningsproduktene i vann (Hamer & Karius, 2005).

Nedbrytningsindeksen for butyltinn (BDI) er definert som forholdet mellom summen av konsentrasjonen av DBT og MBT og konsentrasjonen av TBT.

$$BDI = \frac{[DBT] + [MBT]}{[TBT]}$$

Dersom $BDI < 1$ tyder dette ofte på at det har vært tilførsel av TBT til sedimentet. På denne måten kan man ved bruk av BDI estimere hvor nylig forurensingen av TBT er.

2.4 TBT som hormonforstyrrende stoff

TBT er lipofilt med en oktanol-vann-partisjonskoeffisient på log K_{ow} 3.9-4.9 ved pH 8 avhengig av salinitet (Bangkedphol et al., 2009). Forbindelsen har derfor en tendens til å

bioakkumuleres i en rekke akvatiske arter. De høye nivåene av bioakkumulering i virvelløse dyr og fisk skyldes at noen av artene har lav kapasitet for metabolisme og ekskresjon og samtidig høy rate av opptak (Lagadic et al., 2017; Meador, 1997). Bioakkumuleringsfaktoren varierer fra 1 000 til 30 000 i ulike arter (Cima, 2018; Hoch, 2001).

TBT er en av de mest giftige antropogene kjemikaliene som har blitt frigjort i store mengder til miljøet, og virker hormonforstyrrende ved konsentrasjoner ned til 1 ng L^{-1} vann (0,001 ppb) eller 10 ng g^{-1} vev (Gibbs et al., 1987). For de mest sensitive artene som purpursnegle *Nucella lapillus* vil eksponering til konsentrasjoner på $1\text{-}5 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ vann være nok til å føre til høy dødelighet eller permanent sterilisasjon. Derimot er eksponeringen av TBT sjeldent så høy, og subletale eksponeringer utgjør derfor den viktigste miljømessige konsekvensen. Den mest karakteristiske og dokumenterte hormonforstyrrende egenskapen til TBT er utviklingen av imposex hos marine snegler (gastropoder). Imposex er en irreversibel tilstand der hunnsnegler utvikler mannlige seksuelle egenskaper. Denne tilstanden resulterer i reproduksjonssvikt og har ført til masseutryddelser, som deretter sterkt påvirker marine økosystemer.

Virkemåtene som brukes for å forklare effektmekanismen TBT har på gastropoder har historisk sett vært basert på tre ulike teorier (Beyer et al., 2022): økt testosteron/androgen, APGW-amid neuropeptid aktivering og retinoid X-reseptor (RXR) agonist/aktivering.

Hypotesen om at TBT øker testosteron/androgen-nivåene tar utgangspunkt i at TBT inhiberer den enzymatiske omdannelsen av androgener til østrogen gjennom det cytokrom P-450 avhengige aromatasystemet (CYP19A). Dette fører til et skift i androgen-østrogen balansen i hunngastropoder og økningen av fritt testosteron fører til at de utvikler mannlige seksuelle egenskaper. APGW-amid regulerer den seksuelle utviklingen hos hanner. Hypotesen om aktiveringen av APGW-amid neuropeptid påstår at unge hunngastropoder som eksponeres for TBT utvikler unormalt høy konsentrasjon av APGW-amid. Dette fører til at det utvikles hannlignende vev som produserer androgener, og man får en forsterkende effekt mot hannlignende utvikling (Sternberg et al., 2010).

Den tredje hypotesen; RXR agonist/aktivering baserer seg på at TBT fører til aktivering av RXR signalveien, enten direkte gjennom ligandbinding, eller indirekte gjennom å øke konsentrasjonen av endogent fritt retinoid. Den økte mengden av fritt retinoid aktiverer RXR som utløser fenotyper for imposex (Sternberg et al., 2010).

Utover virvelløse dyr som gastropoder og bivalver som er spesielt sensitive, har TBT også en rekke andre skadelige effekter for andre grupper organismer i marine miljøer. TBT hemmer for

eksempel bakteriers vekst, transport av stoffer, respirasjon, produktivitet og makromolekylsyntese. Hos krepsdyr reduseres reproduksjonsevnen og neonatal overlevelse. TBT inhiberer vekst hos fisk, reduserer fekunditet og virker lipotoksisk, gentoksisk og nevrotoksisk. Hos noen arter fisk induseres også maskulinisering og utviklingen av eggstokker hemmes. I akvatiske pattedyr er TBT-eksponering også assosiert med redusert spermatogenese, embryomisdannelser og immunologiske lidelser, i tillegg induserer det fettvevsdifferensiering og er derfor ansett som et obesogen (Schøyen et al., 2019; Sousa et al., 2018).

Diskusjon

Tilstedeværelsen av TBT som forurensning i alle verdens kontinenter er veldokumentert (Beyer et al., 2022). Til tross for at svært avsidesliggende områder som Arktis og Antarktis er godt beskyttet av internasjonale lover og traktater, på grunn av de uberørte og unike akvatiske habitatene, har TBT blitt observert i signifikante konsentrasjoner her også (Negri & Marshall, 2009). Kilden til TBT-forurensning i disse områdene har i stor grad vært bruken av TBT i bunnstoff for isbrytere, forsyningsskip og cruiseskip. (Negri & Marshall, 2009); fant TBT, DBT og MBT i 11 av 24 sedimentprøver tatt i McMurdo-sundet, Antarktis. Den totale konsentrasjonen av butyltinn hadde et gjennomsnitt på $440 \mu\text{g Sn kg}^{-1}$ tørrvekt og en topp på $2290 \mu\text{g Sn kg}^{-1}$ tørrvekt. TBT utgjorde i disse prøvene hovedandelen. Noen av prøvene inneholdt derimot større andeler av DBT og MBT, og signaliserer derfor i større grad en historisk forurensning av TBT. I disse områdene lever det en rekke arter av gastropoder og bivalver. Den antarktiske kamskjellen *Adamussium colbecki* inneholdt lave, men signifikante konsentrasjoner av TBT ($31\text{-}131 \text{ ng g}^{-1}$ tørr vev), og konsentrasjonen av TBT i bivalvene var på nivå med bivalver og gastropoder i Grønland og Island (Magi et al., 2004).

I (Beyer et al., 2022) plasseres de 9 største hotspotene av TBT i Norge på kartet med en medfølgende tabell. De to høyeste mengdene ble funnet i havnen i Kristiansund og ved Fiskerstrand verft i Ålesund. Her var gjennomsnittskonsentrasjonen av TBT i sedimentet på henholdsvis $30\ 088 \mu\text{g kg}^{-1}$ tørrvekt og $29\ 433 \mu\text{g kg}^{-1}$ tørrvekt. Til sammenligning har miljødirektoratet i Norge satt en maksimal tolererbar grense av TBT på $35 \mu\text{g TBT kg}^{-1}$ tørrvekt. Den maksimale tolererbare grensen var opprinnelig satt til $0,036 \mu\text{g kg}^{-1}$ tørrvekt (Breedveld et al., 2015), men ettersom at så lave verdier hadde ført til at man hadde fått overskridelser overalt langs norskekysten ble denne hevet. I (Olsen et al., 2021 sitert i Beyer et al., 2022) hadde de kommet frem til 95 kystområder i Norge hvor konsentrasjonen av TBT var over den maksimale tolererbare grensen på $35 \mu\text{g TBT kg}^{-1}$ tørrvekt.

En av hovedårsakene til at vi finner meget høye verdier av TBT rundt verft og tørrdokker skyldes utslipp av malingspartikler fra bunnstoffet på skipene når de slipes av. Ettersom at disse malingspartiklene er syntetiske polymere med relativ høy konsentrasjon av biocider, er dette en spesiell form for mikroplastikk som er av høy miljømessig interesse på grunn av de uønskede effektene de kan ha på marine organismer. Nivåene av TBT-malingspartikler er derimot ikke like godt kartlagt som TBT og tilhørende nedbrytningsprodukter. Hvordan denne mikroplastikken påvirker det marine miljøet nært verftene og tørrdokkene er derfor i stor grad et ubesvart spørsmål.

I (Filipkowska & Kowalewska, 2019); sammenlignes mengden av TBT, DBT og MBT i 10 sedimentprøver fra havner i Gdansk, Gdynia og Oderlagunen. Fra 2008 til 2018 hadde mengden TBT sunket med mellom 30-70% i de ulike prøvene. Andelen TBT i prøvene hadde i snitt sunket fra 71% til 59%, og andelen DBT og MBT hadde i snitt steget fra henholdsvis 18% til 24% og 11% til 17%. Dette viser at tilførselen av TBT til sedimentet har avtatt og at en større andel av TBT i sedimentet har blitt nedbrutt. BDI har økt fra 0,4 i 2008 til 0,7 i 2018. Andelene bekrefter også at debutyleringen av TBT til DBT og MBT skjer kontinuerlig og at man ikke ender opp med at det akkumuleres nedbrytningsprodukter. Til tross for den sterke nedgangen av TBT, er fortsatt 40% av prøvene i 2018 klassifisert som sterkt forurenset ($>205 \text{ ng Sn g}^{-1}$) mot 60% i 2008. Ingen av prøvene i 2018 var uten forurensing ($<1 \text{ ng Sn g}^{-1}$ tørr vekt) og mengden av TBT varierte fra 9,1 til 4771 ng TBT g^{-1} tørr vekt (Filipkowska & Kowalewska, 2019). Helsinkikommisjonen (HELCOM) som styrer konvensjonen for beskyttelse av det marine miljøet i Østersjøområdet har satt en grenseverdi på $1,6 \text{ ng TBT g}^{-1}$ tørr vekt for å oppnå god miljøstatus (HELCOM, 2018). Dette er samme grenseverdi som ble anbefalt i en rapport til EUs vanndirektiv (Beyer et al., 2022). Altså er mengden av TBT-forurensning i sediment fortsatt langt over de anbefalte grenseverdiene i Østersjøen, og EU forøvrig.

Sedimentprøver fra havnebyen Rostock, Tyskland fra 2000 og 2015 sammenlignes i (Abraham et al., 2017). Også her har mengden TBT blitt sterkt redusert. I Warnemünde marina har gjennomsnittskonsentrasjonen av TBT gått fra $1400 \text{ ng TBT g}^{-1}$ tørr vekt i 2000 til $8,3 \text{ ng TBT g}^{-1}$ tørr vekt i 2015. Dette gir en halveringstid på 2,43 år. I Alter Storm har gjennomsnittskonsentrasjonen av TBT gått fra $17\,000 \text{ ng TBT g}^{-1}$ tørr vekt i 2000 til $95,5 \text{ ng TBT g}^{-1}$ tørr vekt i 2015, gir en halveringstid på 2,41 år. Disse halveringstidene stemmer godt med estimatene som ble presentert i (Mora et al., 1995) for aerobiske forhold.

Forskjellen i andelen av TBT i forhold til DBT og MBT er dermed mye større sammenlignet med det som ble funnet av (Filipkowska & Kowalewska, 2019). I Warnemünde marina har

andelen TBT i prøvene sunket fra 64% til 8%, og andelen DBT og MBT steget fra henholdsvis 29% til 52% og 7% til 40%. Dette gir en økning i BDI fra 0,56 til 11,5. Det samme tilfellet finner vi i Alter Storm der andelen TBT i prøvene har sunket fra 52% til 11%, og andelen DBT og MBT steget fra henholdsvis 43% til 51% og 5% til 38%. En økning i BDI fra 0,92 til 8,1. Den høye BDI-verdien indikerer at det er liten tilføring av TBT til sedimentet, samt at det er en høy nedbrytningsgrad av TBT til DBT og MBT. Det er derimot viktig å påpeke at BDI-verdien ikke er til mye hjelp dersom man ser på prøver fra områder hvor det er treg nedbrytning på grunn av oksygenforhold, lysintensitet, temperatur og lav mikrobiell aktivitet. Man finner liknende tall blant annet i sedimentprøver fra Portugal, Tunisia og Sardinia (Anastasiou et al., 2016). Samt i Chile og Peru (Castro et al., 2018; Mattos et al., 2017) og New Zealand (Jones & Ross, 2018). Disse observasjonene stemmer også overens med overvåkingen av imposex hos gastropoder hvor man også har sett en signifikant nedgang i de samme områdene.

Hvordan sedimenter fungerer som et reservoar for TBT kan eksemplifiseres med data fra (Lofrano et al., 2016). Prøver fra Acciaroli Marina i Cilento, Italia hadde en økning på konsentrasjonen av TBT i sedimentet fra $93 \mu\text{g g}^{-1}$ tørrvekt til $344 \mu\text{g g}^{-1}$ tørrvekt fra henholdsvis mars til oktober. Økningen skyldtes at det ble utført mudring i forbindelse med byggeaktivitet i havnen. Den drastiske økningen viser hvordan sedimentet fungerer som et reservoar for TBT med muligheten for effektiv desorpsjon ved økt sedimentaktivitet. Dette er et viktig moment å være bevisst på når man skal utføre en miljøvurdering for eventuelle tiltak for sanering av sedimenter ved mudring eller tildekking av områder med høye konsentrasjoner av TBT.

Til tross for at mengden av TBT i sedimenter fortsatt er langt over den maksimale tolererbare grensen satt av både miljødirektoratet og HELCOM, viser data fra en rekke artikler at den biotilgjengelige mengden TBT i vann har sunket, som en følge av den internasjonale reguleringen av TBT (Schøyen et al., 2019). Siden TBT synker raskt til bunnen og adsorberes til sedimentet vil konsentrasjonen av TBT i vannfasen synke raskt hvis det ikke er tilførsel av nytt TBT fra bunnstoffet til skip eller kraftig sedimentaktivitet. Arter som kun eksponeres til TBT gjennom vannfasen vil dermed eksponeres for en mye lavere andel av biotilgjengelig TBT, enn artene som lever eller spiser på havbunnen.

En annen art som ofte har blitt brukt for å bestemme mengden av TBT i vann er blåskjell. Dette er på grunn av at blåskjell filtrerer og kommer i kontakt med store mengder vann. Siden blåskjell er lite følsom overfor TBT er det en nyttig indikatororganisme også ved høye TBT-nivåer (Walday et al., 1997). Fordelen er her at blåskjell indikerer hvordan TBT-nivået har vært over

en kortere tidsperiode sammenlignet med *N. lapillus*. Hos blåskjell er halveringstiden av TBT 2-6 uker. Blåskjell gir derfor i større grad et øyeblikksbilde av forurensingstilstanden i akvatiske områder sammenlignet med *N. lapillus* som kan bli opp mot 10 år gamle, og der skadene som imposex er irreversible og i større grad derfor gir et historisk bilde på forurensingen av TBT i området.

Av de tre hypotesene for hvordan TBT virker på gastropoder er det i dag hypotesen om RXR agonist/aktivering som forskere mener er den mest sannsynlige virkemåten. Både hypotesen om at TBT øker testosteron/androgen-nivåene og hypotesen om aktiveringen av APGW-amid neuropeptid er avhengig av premisset om androgenmedierte signaler og regulering. Det finnes derimot ingen bevis for at androgene signalveier eksisterer for gastropoder (Sternberg et al., 2010). Det viser seg at RXR signalveier også er involvert når stillehavsøsters eksponeres for TBT, ved at det induseres en skjellfortykning. Sensitiviteten ulike marine arter har overfor eksponering av TBT kan dermed kobles opp mot hvor sterkt TBT bindes til, og aktiverer RXR. Dette gir muligheten til å teoretisk estimere arter med ukjent sensitivitet overfor TBT ved å sammenligne RXR-proteinsekvensen mellom arter.

Selv om det i stor grad var påvirkningen TBT-forurensing hadde på bløtdyr i form av imposex, og senere også masseutryddelse, som gjorde forskere oppmerksomme på den alvorlige effekten TBT hadde for det akvatiske miljø, finnes det også en del andre organismer som er like sensitive til TBT. I (Lagadic et al., 2017); nevnes en rekke fiskearter som sebrafisk (*Danio rerio*), steinfisk (*Sebastes marmoratus*) og japansk risfisk (*Oryzias latipes*). Disse artene har i undersøkelser gjort på embryoer vist at har like lave grenser for observerbar effekt (1-10 ng TBT L⁻¹). Det er dog ikke bare TBT av OTF-ene som har en påvirkning på det akvatiske miljø. Noen organismer har vist seg å være mer sensitive til nedbrytningsproduktet DBT enn TBT. Dette gjelder for eksempel steinkobbe (*Phoca vitulina*), kappedyr (*Tunikater*) og noen arter av bivalver. For eksempel hadde TBT og MBT ingen effekt på fagocytose sammenlignet med DBT i steinkobbe. Andre effekter av DBT hos disse artene inkluderer påvirkning av immunrespons samt lymfocytproliferasjonen (Frouin-Mouy et al., 2011).

Fisk har ofte blitt brukt som testdyr og bioindikator ved effektstudier av TBT (Beyer et al., 2022). Da spesielt fisk som lever ved grunnere vann og som er territorielle. Når fisk eksponeres for TBT bioakkumuleres det og fisken utsettes for en rekke toksikologiske påvirkninger som nevnt i teorien. Ettersom at TBT bioakkumuleres gjennom alle trofiske nivå i næringsnettet havner TBT også etter hvert opp i marine pattedyr. Her vil TBT ha samme virkemåte som for

gastropoder og stillehavsøsters, som RXR agonist/aktivering. Dette fører til at pattedyret kan få embryomisdannelser, immunologiske lidelser og induisert fettvevsdifferensiering.

I (Jones & Ross, 2018); undersøkte de hvordan andelen av imposex på bløtdyret *Haustorium scobina* hadde utviklet seg. Individene ble tatt 12-14 år etter at TBT ble forbudt og ble sammenlignet med individer fra 1990-tallet. Mens alle individer tatt før forbudet viste sterke tegn til å være ufruktbare eller var svært påvirket av imposex, hadde alle individer av *H. scobina* i 2015-2017 nå blitt vurdert reproduksjonsdyktige. Tegn til imposex på noen av individene kan skyldes at individene ved en tidligere anledning har vært eksponert til TBT. Dette ble derimot ikke bekreftet ettersom at de ikke bestemte alderen til de ulike individene de sjekket. Lignende resultater finner vi også i (Schøyen et al., 2019). *N. lapillus* populasjoner før 2004 var nesten alle påvirket av imposex utenom de nordligste delene av Norge (Varangerfjorden). Fra 2017 var det ikke tegn til imposex i noen av populasjonene som ble undersøkt. I begge artiklene fokuseres det på én art henholdsvis *H. scobina* og *N. lapillus*, og hvordan disse har klart å komme tilbake. Men noe som ofte kan være mer interessant er å finne ut hvordan økosystemet har forandret seg på grunn av endringene som har skjedd på grunn av forurensning. Kanskje har en fremmed art kommet for å etablere seg i området, eller en invaderende art etablerer seg på grunn av at konsentrasjonen av TBT har sunket.

Konklusjon

Forurensing av TBT har blitt kategorisert av en rekke økotoksikologer som det mest giftige antropogene kjemikaliet som har blitt frigjort i store mengder til miljøet. Bruken av TBT som begroingshemmer i bunnstoff på båter har ført til forurensede marine miljøer over hele verden, også i de mer avsidesliggende polområdene. Etter 2008 kan man se at det har vært en betydelig nedgang i konsentrasjonen av TBT i både sediment og vannfase i prøver fra en rekke ulike land. Et eksempel på dette er havnebyen Rostock, Tyskland hvor gjennomsnittskonsentrasjonen av TBT har sunket fra 17 000 ng TBT g⁻¹ tørr vekt i 2000 til 95,5 ng TBT g⁻¹ tørr vekt i 2015, med en halveringstid på 2,41 år. Til tross for dette er det fortsatt viktig å presisere at konsentrasjonen av TBT fortsatt er mange ganger høyere enn det miljødirektoratet (0,036 ng TBT g⁻¹) og HELCOM (1,6 ng TBT g⁻¹) har som grenseverdier for god miljøstatus. Høye konsentrasjoner av TBT er i dag i større grad knyttet til hotspots. Dette er områder med svært høy konsentrasjon av TBT sammenlignet med områdene rundt, og er typisk en havn, verft eller tørrdokk. På grunn av persistensen av TBT og den trege nedbrytningsprosessen til DBT og MBT er forurensing av TBT fortsatt et viktig miljøspørsmål.

Den kanskje mest kjente konsekvensen forurensing av TBT har hatt på marine organismer er imposex hos gastropoder. Den opprinnelige hypotesen om virkemåten til TBT på gastropoder var gjennom økt testosteron/androgen-nivå. Denne hypotesen har måttet skygge unna for en annen hypotese som det er større enighet om blant forskerne, retinoid X-reseptor (RXR) agonist/aktivering. Hunngastropoder som ble eksponert for TBT endte opp med å utvikle mannlige seksuelle egenskaper, og hunnsneglene ble ufruktbare. Dermed endte det til slutt med at populasjonen i området døde ut. Bestanden av gastropoder er derimot på vei opp igjen i områder hvor det tidligere har vært mye forurensning av TBT. Når det gjelder andre marine organismer viser det seg at det ikke bare er TBT som virker hormonforstyrrende. DBT påvirker immunresponsen samt lymfocytproliferasjon i arter som sebrafisk (*Danio rerio*) og japansk risfisk (*Oryzias latipes*). Bioakkumulering av TBT i fisker reduserer fekunditet og virker lipotoksisk, gentoksisk og nevrotoksisk. For akvatiske pattedyr er det bevist redusert spermatogenese, i tillegg til at det induserer fettvevsdifferensiering og er derfor ansett som et obesogen.

Referanser

- Abraham, M., Westphal, L., Hand, I., Lerz, A., Jeschek, J., Bunke, D., Leipe, T. & Schulz-Bull, D. (2017). TBT and its metabolites in sediments: Survey at a German coastal site and the central Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 121(1-2), 404-410.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.020>
- Anastasiou, T. I., Chatzinikolaou, E., Mandalakis, M. & Arvanitidis, C. (2016). Imposex and organotin compounds in ports of the Mediterranean and the Atlantic: Is the story over? *Science of The Total Environment*, 569-570, 1315-1329.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.209>
- 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.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.046>
- Batley, G. (1996). Tributyltin Case Study of an Environmental Contaminant. I S. J. D. Mora (Red.), *The distribution and fate of tributyltin in the marine environment*. (s. 139 - 166). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511759772.006>
- Beyer, J., Song, Y., Tollefsen, K. E., Berge, J. A., Tveiten, L., Helland, A., Øxnevad, S. & Merete Schøyen. (2022). The ecotoxicology of marine tributyltin (TBT) hotspots: A review. *Marine Environmental Research*, 179.
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2022.105689>
- Breedveld, G., Ruus, A., Bakke, T., Kibsgaard, A. & Arp, H. P. (2015). *Risikovurdering av forurenset sediment*. Miljødirektoratet.
- Castro, Í. B., Iannacone, J., Santos, S. & Fillmann, G. (2018). TBT is still a matter of concern in Peru. *Chemosphere*, 205, 253-259.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.097>
- Cima, F. (2018). Tin: Environmental Pollution and Health Effects. I *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11198-4>
- Devi, J., Kumar, B. & Taxak, B. (2022). Recent advancements of organotin(IV) complexes derived from hydrazone and thiosemicarbazone ligands as potential anticancer agents. *Inorganic Chemistry Communications*, 139.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109208>
- Filipkowska, A. & Kowalewska, G. (2019). Butyltins in sediments from the Southern Baltic coastal zone: Is it still a matter of concern, 10 years after implementation of the total ban? *Marine Pollution Bulletin*, 146, 343-348.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.050>
- Frouin-Mouy, H., Pelletier, E., Lebeuf, M., Saint-Louis, R. & Fournier, M. (2011). Toxicology of organotins in marine organisms: A review. *Organometallic compounds: Preparation, Structure and Properties*, 1-47.
- Gibbs, P. E., Bryan, G. W., Pascoe, P. L. & Burt, G. R. (1987). The use of the dogwhelk, *Nucella lapillus*, as an indicator of tributyltin (TBT) contamination. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 67(3), 507-523.
<https://doi.org/10.1017/S0025315400027260>
- Hamer, K. & Karius, V. (2005). Tributyltin release from harbour sediments: Modelling the influence of sedimentation, bio-irrigation and diffusion using data from Bremerhaven. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 980-992.

- HELCOM. (2018). *Tributyltin (TBT) and Imposex. HELCOM core indicator report.*
<http://www.helcom.fi/Core%20Indicators/Tributyltin%20TBT%20and%20imposex%20HELCOM%20core%20indicator%202018.pdf>
- Hoch, M. (2001). Organotin compounds in the environment — an overview. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 719-743. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00067-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00067-6)
- IMO. (2002). Anti-fouling systems. I.
<https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/OurWork/Environment/Documents/FOULING2003.pdf>
- IMO. (u.å.). *International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships.* Hentet 17. april 2023 fra
[https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-on-the-Control-of-Harmful-Anti-fouling-Systems-on-Ships-\(AFS\).aspx](https://www.imo.org/en/About/Conventions/Pages/International-Convention-on-the-Control-of-Harmful-Anti-fouling-Systems-on-Ships-(AFS).aspx)
- Jones, M. R. L. & Ross, P. M. (2018). Recovery of the New Zealand muricid dogwhelk *Haustrum scobina* from TBT-induced imposex. *Marine Pollution Bulletin*, 126, 396-401. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.034>
- Lagadic, L., Katsiadaki, I., Biever, R., Guiney, P. D., Karouna-Renier, N., Schwarz, T. & Meador, J. P. (2017). Tributyltin: Advancing the Science on Assessing Endocrine Disruption with an Unconventional Endocrine-Disrupting Compound. I *Reviews of environmental contamination and toxicology* (s. 65-127). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/398_2017_8
- Lofrano, G., Libralato, G., Alfieri, A. & Carotenuto, M. (2016). Metals and tributyltin sediment contamination along the Southeastern Tyrrhenian Sea coast. *Chemosphere*, 144, 399-407. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.002>
- Magi, E., Di Carro, M. & Rivaro, P. (2004). Analysis of butyltin compounds by gas chromatography-mass spectrometry: An application to the Antarctic bivalve *Adamussium colbeci*. *Applied Organometallic Chemistry*, 18(12), 646-652. <https://doi.org/10.1002/aoc.701>
- Maguire, R. J. (1987). Environmental aspects of tributyltin. *Applied Organometallic Chemistry*, 1, 475-498.
- Manahan, S. E. (2017). *Environmental Chemistry* (10. utg.). Productivity Press.
- Matthiessen, P. (2013). Detection, monitoring, and control of tributyltin—an almost complete success story. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(3), 487-489. <https://doi.org/10.1002/etc.2108>
- Mattos, Y., Stotz, W. B., Romero, M. S., Bravo, M., Fillmann, G. & Castro, Í. B. (2017). Butyltin contamination in Northern Chilean coast: Is there a potential risk for consumers? *Science of The Total Environment*, 595, 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.264>
- Meador, J. P. (1997). Comparative toxicokinetics of tributyltin in five marine species and its utility in predicting bioaccumulation and acute toxicity. *Aquatic Toxicology*, 37(4), 307-326. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(96\)00827-2](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(96)00827-2)
- Mora, S. J. d., Stewart, C. & D. Phillips. (1995). Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. *Marine Pollution Bulletin*, 30(1), 50-57. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)00178-C](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)00178-C)
- Negri, A. & Marshall, P. (2009). TBT contamination of remote marine environments: Ship groundings and ice-breakers as sources of organotins in the Great Barrier Reef and Antarctica. *Journal of Environmental Management*, 90, S31-S40. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.06.009>
- Omae, I. (2003). Organotin antifouling paints and their alternatives. *Applied Organometallic Chemistry*, (17), 81-105.

- Roark, A. M. (2020). Endocrine Disruptors and Marine System. I M. I. Goldstein & D. A. DellaSala (Red.), *Encyclopedia of the World's Biomes* (s. 188-194).
- Schøyen, M., Green, N. W., Hjermmann, D. Ø., Tveiten, L., Beylich, B., Øxnevad, S. & Beyer, J. (2019). Levels and trends of tributyltin (TBT) and imposex in dogwhelk (*Nucella lapillus*) along the Norwegian coastline from 1991 to 2017. *Marine Environmental Research*, 144, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2018.11.011>
- Seligman, P., Maguire, R. J., Lee, R. F., Hinga, K. R., Valkirs, A. O. & Stang, P. F. (1996). Persistence and fate of tributyltin in aquatic ecosystems. I P. Seligman (Red.), *Organotin: environmental fate and effects* (s. 429-457). Chapman and Hall.
- Sousa, A., Tanabe, S. & Pastorinho, R. (2018). Organotins: Sources and Impacts on Health and Environment. I Dominick A. Dellasala & Michael I. Goldstein (Red.), *Encyclopedia of the Anthropocene* (Bd. 5, s. 133-139). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09986-9>
- Sternberg, R. M., Gooding, M. P., Hotchkiss, A. K. & Leblanc, G. A. (2010). Environmental-endocrine control of reproductive maturation in gastropods: implications for the mechanism of tributyltin-induced imposex in prosobranchs. *Ecotoxicology*, 19(1), 4-23. <https://doi.org/10.1007/s10646-009-0397-z>
- Takeuchi, I., Takahashi, S., Tanabe, S. & Miyazaki, N. (2004). Butyltin concentrations along the Japanese coast from 1997 to 1999 monitored by *Caprella* spp. (Crustacea: Amphipoda). *Marine Environmental Research*, 57, 397-414.
- Terlizzi, A., Frascchetti, S., Gianguzza, P., Faimali, M. & Boero, F. (2001). Environmental impact of antifouling technologies: State of the art and perspectives. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 11, 311-317. <https://doi.org/10.1002/aqc.459>
- Turner, A. (2020). TBT-based antifouling paint remains on sale. *Marine Pollution Bulletin*, 88(1-2), 398-400.
- Viglino, L., Pelletier, É. & St.-Louis, R. (2004). Highly persistent butyltins in northern marine sediments: a long-term threat for the Saguenay Fjord (Canada). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 2673-2681.
- Walday, M., Berge, J. A. & Følsvik, N. (1997). *Imposex og nivåer av organotinn hos populasjoner av purpursnegl (Nucella lapillus) i Norge*. NIVA.

