

Wenig beachtete Gifte in großen Mengen angewendet

Antifouling im Meer Gefahren durch Schiffsanstriche?

Am 21. Januar 1993 führte die Schutzgemeinschaft Deutsche Nordseeküste e.V. in Emden eine ganztägige Vortragsveranstaltung zum Thema "Antifouling im Meer - Gefahren durch Schiffsanstriche?" durch.

Die Veranstaltung wurde von Dr. **Burkard Watermann**, LimnoMar, Ahrensburg, geleitet. Vormittags wurden sechs Referate gehalten, nachmittags fand eine Podiumsdiskussion statt.

Einführung

In seiner Einführung wies Dr. Watermann darauf hin, daß es weltweit und für die Nordsee keine Zahlen über Einträge von Giftstoffen aus Antifouling-Anstrichen, wie sie von der Großschifffahrt verwendet werden, gibt. Stellt man jedoch Berechnungen über die zur Erzielung einer Giftwirkung nötigen Auswaschraten von Giften aus Schiffsanstrichen an und berechnet man andererseits die Oberfläche der die Nordsee passierenden Schiffe, so kommt man auf einen jährlichen Eintrag von Tributylzinn (TBT) von 45 t und von 450 - 900 t Kupfer. Hierbei werden Auswaschraten von 1 µg/cm²/Tag TBT und 10 - 20 µg/cm²/Tag Kupfer zugrunde gelegt. Geht man von diesen Eintragsraten aus, ergibt sich daraus eine

Konzentration im Wasser von ungefähr 1 ng/l für die gesamte Nordsee. Diese Konzentration entspricht derjenigen, die in Experimenten mit TBT als Wirkschwelle ermittelt wurde, d.h. bei dieser theoretischen Berechnung ergeben sich für die gesamte Nordsee Konzentrationen von Tributylzinn, die hoch genug

Schäden durch Anstriche

sind, um Schädwirkungen an Organismen hervorzurufen. Hierbei sollte berücksichtigt werden, daß die Konzentrationen der Giftstoffe in bestimmten Regionen mit hoher Schiffsverkehrsdichte erheblich höher sein müssen.

Schäden durch Antifoulinggifte sind an der gesamten Nordseeküste nachzuweisen. Hierbei handelt es sich insbesondere um Effekte an Schnecken, deren Sexualentwicklung derartig gestört ist, daß bei bestimmten Schneckenarten eine Fortpflanzung nicht mehr möglich ist.

Ein entsprechender rapider Niedergang der Artenzahlen dieser Schnecken ist zu registrieren. Austern aus bestimmten Gebieten in der Nähe von Marinas, also Arealen, in denen Einträge von Tributylzinn durch das häufige Anstreichen der Yachten besonders hoch waren, wiesen ein erheblich verdicktes Schalenwachstum auf. Diesen Schäden steht der Nutzen für die Großschifffahrt gegenüber.

Berechnet man die Kosten für eine Dockung eines großen Schiffes mit ca. 1 Mio. DM wird klar, daß Reeder Schiffsanstriche fordern, die die Dockungszeiten möglichst lange hinauszögern. Für heute verwendete Antifouling mit TBT werden Standzeiten von sechs bis sieben Jahren möglich, für Antifouling mit Kupfer als Wirkstoff vier bis fünf Jahre. Wenn diese Anstriche nicht regelmäßig appliziert werden, kommt es zu einem erheblichen Mehrverbrauch an Brennstoffen. Beispielsweise verursacht eine Schicht von 10 µm Dicke auf der Schiffshaut Mehrkosten für Treibstoff von über 10 %.

Verband Deutscher Reeder

Die Notwendigkeit, Antifoulinganstriche zu verwenden, wurde auch von **H.J. Golchert**, Verband Deutscher Reeder, Hamburg, herausgestellt. Die heute üblichen Wirkstoffe sind TBT und einige Kupferverbindungen. Ursprünglich wurden diese Substanzen für Sportboote verwendet, setzten sich dann später ihrer großen Wirksamkeit wegen auch in der Berufsschifffahrt und in der Marine durch.

Drei Arten von Antifouling werden verwendet.

1. Free Association Paints

Hier erfolgt eine kontinuierliche Biozidabgabe aus der Farbe, ohne

daß die Farbe selbst mit auswäscht. Standzeiten betragen ca. zwei Jahre, und es kommt zunächst zu einer starken Wirkung, die dann später nachläßt. Die Farben müssen vor einem Neuanstrich vom Schiffsboden beseitigt werden. Fertige Anstriche werden heute nicht mehr eingesetzt.

2. Self Polishing Copolymer Systems

Hierbei wird TBT in eine Farbmatrix eingebunden, und die Freisetzung erfolgt zusammen mit der Farbe. TBT gerät kontinuierlich ins Wasser. Es kommt zu einer Abriebrate von 5 - 10 µm/Monat. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß der Restanstrich nicht vollständig heruntergeholt werden muß

3. TBT-freie Antifoulings

Antifoulingfarben zum Beispiel auf Kupferbasis erreichen Standzeiten von 5 Jahren, das entspricht einem Zeitraum zwischen den Klassen für große Schiffe.

Vom Verband der Reeder wird eine schädigende Wirkung von TBT auf die marine Umwelt nicht bestritten. In der freien Wassersäule haben Tributylzinn-Verbindungen nur eine Halbwertszeit von wenigen Tagen.

In Sedimenten allerdings bestehen sie erheblich länger. Besondere Belastungen lassen sich im Bereich von Marinas und Sportboothäfen registrieren. TBT findet sich auch in Kraftwerksabwässern und bei Klärschlammeinleitungen.

Demgegenüber stehen allerdings die ökonomischen und ökologischen Vorteile, z.B. durch geringen Treibstoffverbrauch und somit verminderstem Ausstoß von CO₂ und SO₂. Vor einem Urteil über TBT wäre eine sorgfältige Güterabwägung erforderlich.

Farbenindustrie

Herr Rayner berichtete aus der Sicht der Internationalen Farbenwerke, des weltweit führenden Herstellers von Antifoulinganstrichen, Hamburg, über die Entwicklung der Antifoulings für die Zukunft. Derzeit sind in Kanada, USA, der EG, in Japan und Hongkong die Verwendung von TBT-Antifoulings auf Schiffen kleiner als 20 m Länge verboten. In Japan gibt es ein generelles Verbot auch für größere Schiffe. Die Notwendigkeit, von TBT-

erheblichen Kosten für die nachfolgende Abfallbeseitigung, beispielsweise von Farbbreständen aus Gebinden für diese Anstriche.

Zunächst wurde sowohl von der Farbindustrie als auch von der Schiffsfahrt die Einführung von TBT-Antifoulings als der "Stein der Weisen" angesehen. Für die Zukunft werden zwei Wege verfolgt:

1. Erzielung der gleichen Wirkung durch reduzierte Biozid-Konzentrationen,

2. Antifoulings ohne Wirkstoffe, beispielsweise mit Silikonbeschichtung.

zu 1.

Reduzierter Einsatz von Bioziden ist durch das **Active Zone Control-Verfahren** möglich. Hierbei dringt Seewasser in die Farbanstriche ein. Wirkstoffe sind von Bindemitteln und nicht von Farbstoff umhüllt und werden freigesetzt. Es werden vier Jahre Standzeit erreicht. Man erzielt mit

Kupfer auch nicht besser

In der Berufsschiffahrt rechnet man mit Freisetzungsraten von 0.1 - 2.0 µg/cm²/Tag, während bei Selfpolishingfarben auf Kupferbasis Freisetzungsraten von 0.5 - 5.0 µg/cm²/Tag angesetzt werden. Nach Ansicht von Herrn Golchert liefert die Seeschiffahrt nur einen relativen Beitrag zu dem TBT-Problem. Problemzonen könnten möglicherweise in Gebieten höherer Verkehrsdichte vorhanden sein.

Antifoulings wegzukommen, entsteht nicht nur durch die bekannte extreme Giftwirkung, sondern auch durch die

dieser Methode 85 % Fouling Control bezogen auf einen Standard. Hierbei wirken sich polierende und auch glät-

tende Effekte positiv auf das Gleitvermögen der Schiffe aus.

Zu 2.

Es sollen Substanzen mit niedriger Oberflächenenergie eingesetzt werden. Hierdurch werden glatte Oberflächen erzeugt, die das Festsetzen von Organismen verhindern. Das ist heute an 200 kleineren Schiffen erfolgreich eingesetzt, noch nicht aber bei der Großschifffahrt.

Wirkung von TBT

Dr. Watermann berichtete in einem weiteren Vortrag über die Konzentrationen von TBT im Sediment und Wasser. Die augenblicklichen Kenntnisse über die Konzentrationen im Wasser lassen kein repräsentatives Bild zeichnen. Proben wurden stichpunktartig durchgeführt, und die Konzentrationen im Wasser unterliegen starken Schwankungen. Stabiler sind die Konzentrationen von TBT in Sedimenten und hier lassen sich für bestimmte Regionen vor der deutschen Nordseeküste erhöhte Konzentrationen nachweisen, beispielsweise in der Umgebung des Husumer Hafens, vor Cuxhaven, vor der Insel Norderney und in der Umgebung des Sporthafens Hooksiel. Die Konzentrationen im Sediment liegen alle in Bereichen, die eine biologische Wirksamkeit erwarten lassen. Für die Hohe See liegen nur wenige Messungen vor. Auf allen Stationen konnten in der oberen Mikroschicht des Seewassers Konzentrationen über 0,5 ng/l und in Küstennähe Konzentrationen bis zu 20 ng/l ermittelt werden.

Erheblich höher sind die Konzentrationen von Kupfer, sie liegen zwischen 120 ng/l und 1600 ng/l. Bei 500 ng/l liegt die Wirkschwelle beispielsweise für Kieselalgen, d.h. auch hier sind die ermittelten Konzentrationen in der Nähe der Wirkschwellen oder sogar darüber.

Festzuhalten ist, daß Kupfer nicht nur aus der Schifffahrt, sondern auch aus anderen Quellen stammt und das Vorhandensein von Kupfer in hohen Konzentrationen in bestimmten Regionen auch natürliche Ursachen haben kann. Auf jeden Fall aber sollten weitere Einträge dieser Substanzen vermieden werden.

In der Diskussion wurde darauf verwiesen, daß sowohl TBT als auch Kupfer in der Nahrungskette angereichert werden mit Anreicherungsfaktoren von 10^3 .

Hormone der Schnecken

E. Stroben sprach über biologische Effekte von Tributylzinn am Beispiel einer gestörten Sexualentwicklung von Schnecken. Bereits bei Konzentrationen von 0,5 ng TBT im Wasser kommt es zu einer Erscheinung, die Imposex genannt wird, d.h. der Ausbildung von männlichen Geschlechtsorganen bei weiblichen Schnecken mit dem Ergebnis einer gestörten Fortpflanzungsfähigkeit.

Bei 2 ng tritt Sterilität auf, und die akute Giftwirksamkeit für die Hälfte der eingesetzten Testtiere nach 48 Stunden ist bei 20 ng TBT/l des Versuchswassers registriert worden. Wegen der hohen Empfindlichkeit von Weichtieren gegen TBT werden diese heute als Bioindikatoren eingesetzt. Wenn Organismen diesen Schadstoff-

fen ausgesetzt werden, reichern sie diese - das wurde bereits erwähnt - auch in ihren Organen an. Bei Konzentrationen von 20 ng/l TBT kommt es zu Schalenverdickungen bei Austern.

J. Oehlmann berichtete über die physiologischen Ursachen für die Störungen bei Schnecken. Es kommt zu einer Anreicherung von TBT in bestimmten Organen,

insbesondere in den Stoffwechselzentren, wie Niere und wichtigen Drüsen. Es gibt eine Korrelation zwischen der Konzentration von Testosteron und Impossex auf der einen Seite und Tributylzinn auf der anderen. Bei Vorhandensein von erhöhten TBT-Konzentrationen waren auch diejenigen von Testosteron erhöht, wobei die Frage entstand, ob die Erhöhung von Testosteron, hervorgerufen durch TBT, Impossex auslöst oder TBT selbst. Durch umfangreiche Experimente konnte gezeigt werden, daß TBT die Konzentrationen von Testosteron erhöht und dieses schließlich den Impossex bei Schnecken bewirkt. TBT blockiert die Metabolisierung von männlichen zu weiblichen Geschlechtshormonen, d.h. TBT verschiebt das Verhältnis zwischen androgenen und östrogenen Hormonen. Persistente Schadstoffe werden häufig über ein System von mischfunktionellen Oxidasen abgebaut. Von TBT ist bekannt, daß es das System mischfunktioneller Oxidasen zerstört. Weitere biologische Effekte bei Schnecken konnten nachgewiesen werden, z.B. Verkleinerungen von Eiweiß- und Kapseldrüsen. Beide sind entscheidend für die Gelegebildung. Hierdurch wird die Fortpflanzungsfähigkeit früh und nachhaltig gestört. Da der Geschlechtshormon-Stoffwechsel in allen Organismen gleich abläuft, kann eine Gefährdung für Wir-

beltiere nicht ausgeschlossen werden. Erkenntnisse hierüber liegen aber noch nicht vor.

Antifouling in der Natur

H. Sönnichsen referierte abschließend über Antifouling in der Natur. Zunächst erläuterte er den Vorgang des Bewuchses, und er unterschied zwischen Mikro- und Makrofouling. Vor Anheftung von Mikroorganismen kommt es zu einer Konditionierung der Oberfläche durch organische Moleküle, die sich an den für sie geeigneten Stellen anheften. Später folgen Bakterien, die Andockungsstellen an den vorgenannten organischen Molekülen finden, und später kommt es dann zu Makrofouling, d.h. nach dem Anheften von Einzellern und Diatomeen folgen Algen und Wirbellose, beispielsweise Muscheln, Balaniden, d.h. Seepocken, und Schwämme.

In der Natur sind eine ganze Reihe von Bewuchsverhinderungsstrategien bekannt.

1. **Mechanische**, durch Reibung, Häutung und Bewaldung.
 2. **Chemische**, durch das Vorhandensein biogener Gifte oder durch die
 3. **Biochemische Maskierung** von Anhaftungsstellen auf Molekülen.
 4. **Ökologisch-biologische**, durch Kurzlebigkeit, geringe Größe, Schnellwüchsigkeit, Geschmeidigkeit, hohe Verbandsdichten, Symbiosen oder Überwachsen der Epibionten.
- Die natürliche Verhinderung des Antifouling wird möglicherweise über eine Verhinderung des Primärbewuchses durch Bakterien zu erreichen sein. Hierbei wird es wichtig sein, daß eine Anheftung von Bakterien an organische Moleküle durch eine Beeinflussung entweder der Re-

zeptoren, der Bakterien oder durch Maskierung der Moleküle vorgenommen wird. Des Weiteren kann man bei der technologischen Umsetzung natürlicher Bewuchsverhinderungen bestimmte Antihafteigenschaften erzeugen. Man wird weiter dringend nach biogenen Giften, die abbaubar sind, aber trotzdem eine hohe Wirksamkeit zeigen, suchen müssen. Man könnte auch daran denken, ablativ Farbstoffe zu simulieren, d.h. Farbstoffe, die in einem gesteuerten Abschleifungsprozeß Bewuchs selbst abstoßen.

Podiumsdiskussion

In der nachfolgenden Podiumsdiskussion wurde noch einmal festgehalten, daß **aus der Sicht der Reeder die Verwendung von Antifouling unabdingbar ist und daß von der Farbindustrie gefordert werden muß, die Entwicklung nichttoxischer Farbanstriche voranzutreiben**. Diese Aufgabe sollte allerdings von engen ökotoxikologischen Kontrollen begleitet sein. In der Vergangenheit ist es immer wieder vorgekommen, daß von der Industrie Substanzen in großem Maßstab eingesetzt wurden, von denen sich später herausstellte, daß sie extrem giftig sind. Das gilt für polychlorierte Biphenyle, DDE und schließlich auch für Tributylzinn. Häufig werden erst 30 Jahre nach dem ersten Inverkehrbringen dieser Substanzen deren Wirkungen eindeutig nachgewiesen und man fängt dann an, über ein Verbot dieser Substanzen nachzudenken. Das ist volkswirtschaftlich wenig sinnvoll, denn nur mit dem Einsatz erheblicher Mittel können die Nachweise für Schädwirkungen durch bestimmte Substanzen erbracht werden. Nur mit riesigen Investitionen können bereits

entstandene Schäden wieder beseitigt werden. Häufig bleiben die Nachwirkungen des Eintrages von solchen Giftsubstanzen in der Umwelt über Jahrzehnte, wenn nicht Jahrhunderte erhalten.

Forderungen

Es liegt daher nahe zu fordern, daß Farbhersteller und Ökotoxikologen eng zusammenarbeiten sollten. Die Ökotoxikologie verfügt heute über sehr empfindliche Methoden, mit denen die Wirkung, Persistenz, Bioakkumulation von Substanzen überprüft werden können. Erst wenn hier Einigkeit über eine Umweltverträglichkeit herrscht, sollten solche Substanzen eingesetzt werden. Es kann nicht angehen, daß weiter hinter verborgenen Türen Substanzen erprobt werden und schließlich ohne eingehende Prüfung in die Umwelt gelangen. Zu fordern ist u.a. auch eine **Deklarierungs- und Anmeldepflicht** sowie eine **genaue Angabe der jeweiligen Rezepturen**, wengleich völlig klar ist, daß derartiges nur schwer von der Industrie gefordert werden kann. **Zur Vermeidung weiterer Schäden durch Tributylzinn sollte der Einsatz dieser Substanzen möglichst umgehend beendet werden.**

Während der Diskussion wurde auch deutlich, daß nicht nur in der Großschiffahrt, sondern auch in anderen Industriebereichen, beispielsweise der Bekleidungsbranche und der Baumittelindustrie, **Tributylzinn** Einsatz findet. **Der Einsatz dieser Substanzen in der Industrie generell bedarf einer dringenden Überprüfung mit dem Ziel einer möglichst umgehenden Beendigung.**

Dr. Volkert Dethlefsen
Cuxhaven