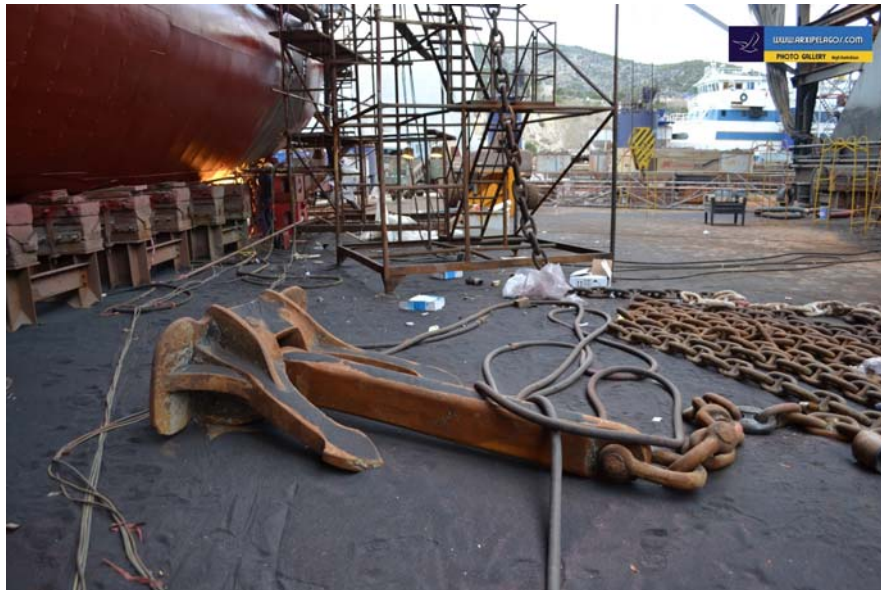


**ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ  
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΜΑ : Χρήση οικολογικών χρωμάτων στην Ναυτιλία**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΑ : Σακκά Θεοδώρα**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ**

**ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Δρ. ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΗ**

**ΝΕΑ ΜΗΧΑΝΙΩΝΑ**

**2015**

**ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ  
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΘΕΜΑ : Χρήση οικολογικών χρωμάτων στην Ναυτιλία**

**ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΑ : Σακκά Θεοδώρα**

**ΑΜ : 4426**

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΠΑΡΑΔΟΣΗΣ :**

Βεβαιώνεται η ολοκλήρωση της παραπάνω πτυχιακής εργασίας

Η καθηγήτρια : ΜΠΑΚΟΓΙΑΝΝΗ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

## Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με θέμα: «Χρήση οικολογικών χρωμάτων στην Ναυτιλία» πραγματοποιείται για την Ακαδημία Εμπορικού Ναυτικού Μακεδονίας και συγκεκριμένα για την Σχολή Μηχανικών.

Σκοπός της εν λόγω πτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση των ειδών χρωμάτων που χρησιμοποιεί η Ναυτιλία και η μελέτη των ωφελειών των οικολογικών χρωμάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς και στην ανθρώπινη υγεία.

Για την επίτευξη του σκοπού της, η παρούσα πτυχιακή εργασία:

Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο διερευνά την χρήση χρωμάτων στην ναυτιλία. Δηλαδή, διερευνά την αναγκαιότητα χρήσης των χρωμάτων, τα είδη και τις κατηγορίες των χρωμάτων αυτών και την διαδικασία βαφής των πλοίων. Επίσης περιγράφει την επικάλυψη των υφάλων από διάφορους υδρόβιους οργανισμούς και τις συνέπειες που αποφέρουν.

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο μελετώνται τα επιβλαβή χρώματα στην ναυτιλία και η υφιστάμενη νομοθεσία. Πιο συγκεκριμένα, μελετά την χρήση των TBT (τριβουλοκασσίτερος: Ισχυρό βιοκτόνο, χρησιμοποιείται σε υφαλοχρώματα πλοίων, έχει τοξική δράση και εμποδίζει την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών στα ύφαλα του πλοίου) χρωμάτων και την σταδιακή απαγόρευσή τους και παρουσιάζεται η υφιστάμενη νομοθεσία από διεθνείς οργανισμούς σχετικά με τις ουσίες που απαγορεύονται στην ναυτιλία.

Στο 3<sup>ο</sup> και τελευταίο κεφάλαιο της εν λόγω πτυχιακής, διερευνώνται τα αντιρρυπαντικά - οικολογικά χρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ναυτιλία μελετώντας τις αντιδράσεις τους στο περιβάλλον. Παρουσιάζονται τα είδη των χρωμάτων αυτών και η βιολογική απορρόφηση και βιοσυσσώρευση των προσθετικών βιοκτόνων. Εδώ πρέπει να τονίσουμε τη σημασία που δίνουμε στην περιγραφή της χημικής σύστασης των χρωμάτων και τις συνέπειές τους.

Στο τέλος της πτυχιακής εργασίας, αναλύονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εν λόγω βιβλιογραφική διερεύνηση και παρατίθενται οι βιβλιογραφικές πηγές που χρησιμοποιήθηκαν για την διεκπεραίωσή της.

## Abstract

The present final work on the subject: “Use of ecological colors in the Shipping” is realized for the Academy of Commercial Navy Macedonia and concretely for the Faculty of Engineers.

Aim of final work in question is the investigation of types of colors that is used in the Shipping and the study of utilities of ecological colors in the marine environment as well as to human health.

For the achievement of her aim, the present final work:

In the 1st chapter it investigates the use of colors in the shipping. That is to say it investigates the necessity of use of colors, the types of this colors and the process of dye of boats.

In the 2nd chapter they are studied the harmful colors in the shipping and the existing legislation. More concretely, it studies the use of TBT (tributyltin: powerful biocidal antifouling paints used on ships, has toxic effects against growth of marine organisms on the hulls of the ship) of colors and their progressive prohibition and is presented the existing legislation from international organisms with regard to the substances that are prohibited in the shipping.

In the 3rd and last capital in question final, they are investigated the antipollution - ecological colors that can are used in the shipping studying their reactions to the environment. Are presented the types of colors and the biological absorption and bioaccumulation of additive biocides. Here we give emphasize the importance we place on description of the chemical composition of colours and their consequences.

In the end of final work, are analyzed the conclusions that result from the bibliographic investigation in question and are mentioned the bibliographic sources that were used for her transaction.

## Πρόλογος

Η εισαγωγή από τον άνθρωπο, άμεσα ή έμμεσα, επιβλαβών ουσιών ή ενέργειας στο θαλάσσιο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα τη διαταραχή του θαλάσσιου οικοσυστήματος, που επιφέρει κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, δημιουργεί εμπόδια για τις θαλάσσιες δραστηριότητες (αλιεία) καθώς και ελαττώνει τις θαλάσσιες ανέσεις (θαλάσσιος τουρισμός, αναψυχή). Ο ορισμός αυτός συνδέει τη θαλάσσια ρύπανση με την ανθρώπινη δραστηριότητα.

Βάση του Νόμου 743/1977 Περί προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος και ρυθμίσεως συναφών θεμάτων ως ρύπανση ορίζεται :

*Η παρουσία εις την θάλασσαν πάσης ουσίας, η οποία αλλοιώνει την φυσικήν κατάστασιν του θαλασσίου ύδατος ή καθιστά τούτο επιβλαβές, εις την υγείαν του ανθρώπου ή την πανίδα και χλωρίδα των βυθών, και εν γένει ακατάλληλον δια τας προβλεπομένας κατά περίπτωσιν χρήσεις αυτού (<http://www.elinyae.gr>).*

Ωστόσο θαλάσσια ρύπανση χαρακτηρίζεται και η προσβολή του θαλάσσιου χώρου από την σκόπιμη απόρριψη των άχρηστων υλικών από χερσαίες διαδικασίες, διοχέτευση αστικών και βιομηχανικών λυμάτων και λειτουργικής ή ατυχηματικής ρύπανσης από πλοία (Βλάχος, 1995).

Σύμφωνα με τον Αλεξόπουλο (2009) υπάρχουν έξι κύριες πηγές ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

- Ρύπανση από απορρίψεις
- Ρύπανση από χερσαίες πηγές
- Ρύπανση από την εξόρυξη και εκμετάλλευση της υφαλοκρηπίδας και του βυθού των θαλασσών
- Ρύπανση από την ατμόσφαιρα
- Ρύπανση από την εξόρυξη και εκμετάλλευση του διεθνούς βυθού
- Ρύπανση από τα εμπορικά πλοία

Μια άλλη κατηγοριοποίηση της θαλάσσιας ρύπανσης γίνεται με βάση την τοποθεσία /χώρο εντός του φυσικού περιβάλλοντος που αυτή συμβαίνει. Δηλαδή η θαλάσσια ρύπανση μπορεί να διακριθεί σε:

- πελαγική, η οποία προέρχεται κυρίως από πλοία, πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου και φυσικού αερίου και από την εκμετάλλευση της υφαλοκρηπίδας.
- παράκτια, που προέρχεται από τους αγωγούς κάθε είδους που καταλήγουν στη θάλασσα και που από τους αγωγούς που καταλήγουν στα ποτάμια και εν συνεχεία στη θάλασσα.
- εναέρια, που προέρχεται από τις απορρίψεις των αεροπλάνων (κηροζίνη).

Η εμπορική ναυτιλία είναι ένας από τους μεγαλύτερους παράγοντες ανάπτυξης και διάδοσης του εμπορίου παγκοσμίως και ως αποτέλεσμα αυτού και ανάπτυξης της οικονομίας. Είναι ένας αναγκαίος διαμεσολαβητής, ώστε τα προϊόντα παραγωγής να φτάνουν έως και τα πιο απομακρυσμένα σημεία κατανάλωσης με συγκεκριμένες προδιαγραφές σε προκαθορισμένο χρόνο και με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Μέσα από το πέρασμα των χρόνων είμαστε σε θέση να πούμε πως μόνο η εμπορική ναυτιλία μπορεί να φέρει εις πέρας με τις συγκεκριμένες προαπαιτήσεις τα παραπάνω.

Η εμπορική ναυτιλία όπως προαναφέραμε είναι μείζονος σημασίας για το διεθνές εμπόριο και τη διεθνή οικονομία παρόλα αυτά ελλοχεύει κινδύνους, που συμβάλουν στην κλιματική αλλαγή, στην οξίνιση των ωκεανών, στην ρύπανση των παράκτιων περιοχών και στην επιβάρυνση της δημόσιας υγείας.

Πάνω από το 90% του παγκόσμιου εμπορίου μεταφέρεται μέσω των ωκεανών από περίπου 90.000 εμπορικά πλοία. Όπως όλοι οι τρόποι μεταφοράς που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, έτσι και τα πλοία παράγουν εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, επίσης απελευθερώνουν μια πληθώρα άλλων ρύπων ως αποτέλεσμα είναι η επιβάρυνση του περιβάλλοντος και η περαιτέρω συμβολή τους στην αλλαγή του κλίματος και στην οξίνιση των ωκεανών.

Οι κυριότερες μορφές ρύπανσης από τη ναυτιλία είναι από:

- Διαρροή ή απόρριψη πετρελαιοειδών
- Εκπομπές αερίων
- Τη διάβρωση των πλοίων
- Ναύαγια

Οι παράγοντες που άσκησαν σημαντική επίδραση στη γρήγορη ανάπτυξη του φαινομένου της θαλάσσιας ρύπανσης είναι οι εξής:

- η έντονη αστικοποίηση
- η συγκέντρωση ενός ικανού αριθμού βιομηχανικών δραστηριοτήτων σε περιορισμένες γεωγραφικές περιοχές
- η χρήση του πετρελαίου ως βασική πηγή ενέργειας
- η μεγάλη αύξηση στις θαλάσσιες μεταφορές πετρελαίου και άλλων επικινδύνων χημικών φορτίων
- η τεχνολογική πρόοδος
- η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων
- το φαινόμενο της πληθυσμιακής έκρηξης στις αναπτυσσόμενες χώρες
- το φαινόμενο της υπερκατανάλωσης στις βιομηχανικές χώρες (Ψαράτης, 2007).

# Κεφάλαιο 1



















## Χρήση χρωμάτων στην Ναυτιλία

### 1.1 Αναγκαιότητα χρήσης χρωμάτων

Λίγες μόλις ημέρες αρκούν προκειμένου οι ζωικοί και φυτικοί οργανισμοί της θάλασσας να προσκολληθούν στο σώμα των πλοίων. Αυτό είναι ένα πρόβλημα που κοστίζει πολλά χρήματα στις ναυτιλιακές εταιρείες, ειδικά στις περιπτώσεις μεγάλων εμπορικών πλοίων, καθώς επιβραδύνεται ο πλους και αυξάνεται η κατανάλωση καυσίμου. Εκτιμήσεις κάνουν λόγο για πρόσθετες δαπάνες ύψους εκατοντάδων εκατομ. ευρώ ετησίως.

Υπάρχει ένας πολύ μεγάλος αριθμός θαλάσσιων οργανισμών. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά των βασικότερων θαλάσσιων μακροοργανισμών.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά θαλάσσιων μακροοργανισμών

Groups	Algae (plants)	Invertebrates (animals)							
Subgroups	(a) green, (b) brown and (c) red	Hard shell organisms				Grass type organisms	Small bush organisms	Spineless organisms	
Designation	(a) <i>Euteromorpha, Ulva and Cladophora</i> , (b) <i>Ectocarpus and Fucus</i> , and (c) <i>Ceramium</i>	<i>Balanus</i>	<i>Barnacles</i>	<i>Molluscs</i>	<i>Fouling bryozoans</i>	<i>Hydroids or bryozoans</i>	<i>Hydroids or bryozoans</i>	<i>Ascidians</i>	<i>Sponges and sea anemones</i>
Example of typical aspect									
Designation	<i>Green algae</i>	<i>Balanus</i>	<i>Calcareous polychaetes</i>	<i>Molluscs</i>	<i>Fouling bryozoans</i>	<i>Bryozoans</i>	<i>Bryozoans</i>	<i>Ascidians</i>	
Example of typical aspect									
Short description	Only plants that become attached to immersed surface: a) close to surface; b) at mid depth; and c) at depth	Attached trunco-conical or cylindrical crustaceans	Barnacles are Balanus that are fixed to surfaces via a stem	Bivalves containing a spineless animal in their interior	Calcareous incrustations that multiply from a central individual	Organisms that cover surfaces with an open grass or fur	Like bushes of several centimetres and with branches	Constituted by a spineless bag with two tubular openings or starry plates	Spineless and spongy aspect (sponges) and sea anemones



Ο αποικισμός από μικροοργανισμούς είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει σε κάθε επιφάνεια στη θάλασσα, κινούμενη ή στατική, οποιουδήποτε υλικού. Το φαινόμενο αυτό είχε αντιμετωπιστεί από τα αρχαία χρόνια με τη χρήση διαφόρων τοξικών χημικών ουσιών, όπως ελάσματα χαλκού για την κάλυψη των υφάλων των σκαφών. Με τον τρόπο αυτό κατάφερναν να προστατεύσουν τα πλοία τους από τη διάβρωση και να εξασφαλίσουν μια ασφαλέστερη και ταχύτερη πλεύση (Bryan, 1971, Carruesco et al., 1986, Allen, 1953, Γιαννής και Γρηγορόπουλος, 2000).

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι επικάλυψης των υφάλων των πλοίων :

- **Από όστρακα**

Πρόκειται για επικάλυψη των επιφανειών από οστρακοειδή, όπως στρείδια και μύδια, τα οποία απελευθερώνουν εκατομμύρια νεαρά άτομα ή κάμπιες στο νερό, που κινούνται τριγύρω με τη βοήθεια των θαλάσσιων ρευμάτων. Για να καταφέρουν τα νεαρά άτομα να προσλάβουν τα θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται για να μεγαλώσουν και να γίνουν ενήλικες, τα οποία βρίσκονται διασκορπισμένα στο νερό, προσκολλώνται σε στατικά αντικείμενα. Έτσι λοιπόν οι βάρκες, οι περισσότερες από τις οποίες παραμένουν στατικές κατά το 90 % του χρόνου πλεύσης τους, αποτελούν εξαιρετικά κατάλληλα υπόβαθρα για τη διατροφή όλων των τύπων επικάλυψης.

- **Από θαλάσσια «ζιζάνια»**

Τα στατικά αντικείμενα ελκύουν επίσης τα διάφορα είδη θαλάσσιων ζιζανίων που υπάρχουν. Κατά κανόνα, ο πληθυσμός των θαλάσσιων ζιζανίων μειώνεται όταν το σκάφος είναι εν πλω, εκτός από τις περιπτώσεις ορισμένων ανθεκτικών ζιζανίων, όπως για παράδειγμα το Brown Weed, τα οποία παραμένουν πάνω στα ύφαλα, ακόμα και όταν το πλοίο αναπτύξει μεγάλη ταχύτητα.

- **Από το "κολλώδες" υγρό των φυκιών**

Το υγρό αυτό προέρχεται από δισεκατομμύρια μονοκύτταρα φύκη, τα οποία παράγουν ένα σιροποειδές θρεπτικό μέσο (medium) μέσα στο οποίο αποικίζουν. Όπως και σε άλλους τύπους επικάλυψης, μόλις εγκατασταθούν παρέχουν ένα ιδανικό υπόβαθρο για περισσότερα φύκη.

Έτσι η επικάλυψη από το κολλώδες υγρό καταλήγει να είναι ένα παχύ στρώμα στην επιφάνεια και παραμένει πάνω στα ύφαλα καθώς το σκάφος κινείται. Το κολλώδες υγρό είναι ένας τύπος επικάλυψης που απασχολεί ιδιαίτερα τους χημικούς των υφαλοχρωμάτων.

Για να αντιμετωπίσουν το πρόβλημα, οι ναυτιλιακές εταιρείες και οι ιδιοκτήτες μεγάλων θαλαμηγών καλύπτουν το σώμα των πλοίων με βαφές.

Χρησιμοποιούνται κατά κόρον, με σκοπό την αποφυγή της διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών, την αποφυγή επικαθήσεων (στρείδια, μύδια, άλγη, κλπ) στα ύφαλα και την αισθητική αναβάθμιση του πλοίου, ωστόσο κάποια από τα συστατικά τους είναι ιδιαίτερα τοξικά.

Ο βαθμός της ρύπανσης δεν εξαρτάται μόνο από το χρονικό διάστημα, το οποίο το πλοίο παραμένει στο λιμάνι ή όταν η ταχύτητα πλεύσης του είναι χαμηλή, αλλά και από τα χαρακτηριστικά και τη φύση των υδάτων στις διαφορετικές περιοχές του κόσμου. Συγκεκριμένα, η αλατότητα του θαλασσινού νερού, η θερμοκρασία, το pH, τα διαλυμένα άλατα και η συγκέντρωση του οξυγόνου σχετίζονται άμεσα με το βαθμό ρύπανσης των υφάλων του πλοίου. Επομένως, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο θαλάσσιο περιβάλλον σε διαφορετικές περιοχές του πλανήτη, παρατηρούνται διαφορετικοί τρόποι αλληλεπίδρασης της γάστρας του πλοίου με το θαλασσινό νερό (Atlas, 2008).

## **1.2 Υφαλοχρώματα**

Τα υφαλοχρώματα είναι τα χρώματα, τα οποία εφαρμόζονται στα ύφαλα των πλοίων με στόχο την παρεμπόδιση, μέσω των τοξικών ουσιών που περιέχουν, της ανάπτυξης διάβρωσης.

Οι ιδιότητες των υφαλοχρωμάτων εξαρτώνται από τις παρακάτω παραμέτρους (Atlas, 2008):

- τη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας που περιέχουν
- το ρυθμό με τον οποίο διαχέεται η τοξική ουσία στο περιβάλλον
- το κατά πόσο μεταβολίζεται
- την ικανότητα βιοσυσσώρευσής της
- το συνδετικό μέσο (ρητίνη).

Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της τοξικής ουσίας και όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός διάχυσής της στο περιβάλλον τόσο πιο δραστική θεωρείται.

Ο χρόνος ζωής του υφαλοχρώματος εξαρτάται από:

- την ποσότητα της τοξικής ουσίας
- το συνδετικό μέσο
- τις φυσικοχημικές συνθήκες του νερού
- την ταχύτητα του σκάφους
- τη συχνότητα χρήσης
- το πάχος του στρώματος του υφαλοχρώματος.

Στο εμπόριο, διατίθενται διάφορες κατηγορίες υφαλοχρωμάτων. Η διαφορά ανάμεσα στις κατηγορίες αυτές δεν εστιάζεται στην τοξική ουσία, αλλά κυρίως στον τρόπο που αυτή απελευθερώνεται (Λέκκας και Πλωμαρίτης, 1998, Anderson, 2003).

### 1.2.1 Κατηγορίες Υφαλοχρωμάτων

Τα υφαλοχρώματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στα συμβατικά και τα νέας τεχνολογίας.

- **Συμβατικά υφαλοχρώματα**

Τα συμβατικά υφαλοχρώματα δρουν μέσω της αργής διάχυσης των υδατοδιαλυτικών τμημάτων τους, απελευθερώνοντας την τοξική ουσία στο νερό. Αφού διαλυθεί και απελευθερωθεί η τοξική ουσία στο νερό, στα ύφαλα του σκάφους παραμένει το μη υδροδιαλυτό τμήμα του υφαλοχρώματος, στο οποίο έχουν δημιουργηθεί μικρές κοιλότητες. Το νερό μπορεί πλέον να εισχωρήσει μέσα σε αυτές και να απελευθερώσει την τοξική ουσία που βρίσκεται στα βαθύτερα στρώματα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διαλυθεί όλη η ποσότητα της δραστικής ουσίας που περιέχεται στο υφαλόχρωμα το οποίο εφαρμόστηκε στην επιφάνεια (Banning, 2004, Barakat et al., 2001, Clark et al., 1988, deMora et al., 1995, Kannan et al., 1996, 1997, 1999).

- **Υφαλοχρώματα νέας τεχνολογίας**

Τα νέας τεχνολογίας υφαλοχρώματα, λειτουργούν ως ένα βαθμό όπως τα συμβατικά. Η διαφορά τους βρίσκεται στο ότι σε αυτά συμβαίνει ελεγχόμενη διάβρωση του στρώματος του χρώματος. Αυτό επιτυγχάνεται με μηχανική διάλυση του συνδετικού μέσου και απελευθέρωση της τοξικής ουσίας στο νερό. Το τμήμα του συνδετικού μέσου που παραμένει δεν είναι αρκετά σταθερό και απομακρύνεται με την κίνηση του σκάφους, αφήνοντας μια νέα ενεργή επιφάνεια χρώματος. Μέσω της ελεγχόμενης διάβρωσης διατίθεται ανά πάσα στιγμή μια καινούρια επιφάνεια τοξικής ουσίας στους οργανισμούς, παρεμποδίζοντας έτσι την προσκόλλησή τους (Walker et al., 1998).

Όταν απομακρυνθεί και το τελευταίο στρώμα, απαιτείται λείανση και εφαρμογή νέου στρώματος υφαλοχρώματος στο σκάφος. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι για τον ίδιο χρόνο ζωής, ένα υφαλόχρωμα νέας τεχνολογίας απαιτεί μικρότερη ποσότητα τοξικής ουσίας από ότι ένα συμβατικό.

Πολύ προσεκτικοί έλεγχοι θα πρέπει να διενεργούνται εντός του πρώτου έτους από τους αρμόδιους επιθεωρητές, έτσι ώστε να εντοπίζονται έγκαιρα προβλήματα διάβρωσης, που προκύπτουν στο πλοίο από την ώρα της κατασκευής του και από την πρώτη στιγμή που τίθεται σε λειτουργία.

Προβλήματα επιστρώσεων όπως αποφλοιώση και φουσκάλες συχνά εμφανίζονται μέσα σε λίγους μήνες από την ναυπήγησή του, από τα στοιχεία που έρχονται σε επαφή με το νερό, όπως φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.



**Εικόνα 1: Διάβρωση υφαλοχρώματος πλοίου**



**Εικόνα 2: Διάβρωση στο μεταλλικό κύτος του πλοίου**



**Εικόνα 3: Σπηλαιώδης Διάβρωση**

### **1.3 Διαδικασία βαφής πλοίων**

Η βαφή του πλοίου διενεργείται σε τρία χρονικά στάδια.

Στη πρώτη φάση εξετάζεται η ετοιμότητα της επιφάνειας (surface preparation), διότι πρέπει να εξασφαλιστεί η απρόσκοπτη συγκόλληση των λαμαρινών, με την προϋπόθεση ότι εκτελείται σωστά η διαδικασία της επίστρωσης (coating). Οι εργασίες αμμοβολισμού (abrasive blasting) και χημικής αναρρόφησης (chemical stripping) είναι εξίσου σημαντικές ιδιαίτερα όταν απουσιάζουν συνθήκες υγρασίας.

Η δεύτερη φάση καλύπτει τη βαφή του εξωτερικού περιβλήματος, αλλά και των εσωτερικών χώρων του πλοίου με στόχο την προστασία από τη διάβρωση. Στις περισσότερες μεταλλικές επιφάνειες γίνεται χρήση των διασκορπιστικών (spray), ενώ υπάρχουν ορισμένα τμήματα που απαιτούν προσεκτική βαφή με το ανθρώπινο χέρι. Στα μέρη του πυθμένα του πλοίου χρησιμοποιούνται ειδικές αντισκωριακές βαφές (antifouling bottom paints), οι οποίες περιέχουν τοξικές χρωστικές ουσίες.

Η τρίτη φάση αφορά στον προσεκτικό καθαρισμό των εργαλείων βαφής μετά τη χρήση. Η ταυτόχρονη χρήση νερού, απορρυπαντικών και διαλυτικών μέσων (cleaning solvents) απαιτεί μεγάλη προσοχή, διότι η έκχυσή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον δημιουργεί προβλήματα στους θαλάσσιους οργανισμούς (Αλεξόπουλος, 2004-2005).

#### **1.3.1 Η μέθοδος της αμμοβολής**

Η μέθοδος της αμμοβολής χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των μεταλλικών επιφανειών από σκουριές, την προετοιμασία αυτών για τις βαφές και την ομαλή συγκόλληση μεταξύ τους. Από αυτή τη διαδικασία δημιουργούνται εστίες ρύπανσης της μορφής μεγάλων ποσοτήτων άμμου, υπολειμμάτων σκουριών που εκπίπτουν από τις μεταλλικές επιφάνειες.

Οι εργασίες αμμοβολής είναι περισσότερο επικίνδυνες διότι υπάρχει συσσώρευση του παλαιού στρώματος των χρωμάτων στον πυθμένα της δεξαμενής μαζί με τις ποσότητες άμμου και σωματιδίων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν (Αλεξόπουλος, 2004-2005).

## Κεφάλαιο 2

### Επιβλαβή χρώματα στην Ναυτιλία - Νομοθεσία

#### 2.1 Απαγόρευση των TBT χρωμάτων

Τα πρώτα οργανομεταλλικά επιστρώματα (με κασσίτερο, αρσενικό, υδράργυρο και άλλα), εμφανίστηκαν γύρω στο 1950 και μετά από πολλές διαδοχικές εξελίξεις παρασκευάστηκε το TBT (tributyltin). Στο TBT βασίζονταν πολλά αντιρρυπαντικά επιστρώματα και ήταν ιδιαίτερο δημοφιλές εξαιτίας της μεγάλης αποτελεσματικότητάς του και της ευελιξίας του.

Τα παραπάνω προϊόντα, τα οποία βασίζονταν στη διασπορά τοξικών ουσιών σε διαφορετικούς τύπους πολυμερών συνδετικών, έχουν διαφοροποιηθεί τις τελευταίες δεκαετίες, σχετικά με τους μηχανισμούς που χρησιμοποιούν για την απελευθέρωση τοξικών ουσιών στο θαλασσινό νερό. Οι μηχανισμοί αυτοί καθορίζουν την εφαρμογή, την συμπεριφορά και την αντιρρυπαντική διάρκεια των επιστρωμάτων.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας στον οποίο συνοψίζονται τα κυριότερα είδη των επιστρωμάτων που χρησιμοποιούνταν το δεύτερο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα και παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση της συμπεριφοράς του επιχρίσματος αλλά και της ταχύτητας απελευθέρωσης των τοξικών ουσιών με την πάροδο του χρόνου (Almeida et al, 2007).

**Πίνακας 2: Βασικότεροι τύποι αντιρρυπαντικών επιστρώματων κατά το δεύτερο μισό του 20ου αιώνα**

Type of paint	Since	Main components		Proposed mechanisms (courtesy of Hempel Portugal)	Toxicant release in time (courtesy of Hempel Portugal)
		Binder	Pigment/biocide		
Soluble matrix	1950	Colophony and others	Copper, arsenic, zinc, mercury or iron oxides		
Insoluble matrix or contact paint	1955	Acrylic resins, vinyl resins or chlorinated rubber polymers	Copper and zinc oxides with or without organo-metallic compounds		
Self-polishing paints containing tin (TBT-SPC)	1974-1985	Acrylic polymer (normally methyl meta-acrylate) with TBT groups bonded to main chain by ester binders (copolymer)	Zinc oxide and insoluble pigments or copper oxide, tri-organotin and co-biocides		

Στο σημείο αυτό αξίζει να υπογραμμιστεί πως παρά το γεγονός ότι ο χαλκός, το TBT και τα παράγωγά τους παρουσιάζουν πολύ καλή προστασία ενάντια στους θαλάσσιους οργανισμούς, ωστόσο διαπιστώθηκε πως η χρήση τους έχει καταστροφικές συνέπειες στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Συγκεκριμένα, η εκτεταμένη χρήση του TBT στα επιστρώματα, εξαιτίας της αποτελεσματικότητας και της ευελιξίας του, είχε ως αποτέλεσμα τη συσσώρευσή του στα θηλαστικά και την αποδυνάμωση των ανοσολογικών συστημάτων των ψαριών.

Κατά συνέπεια, τον Οκτώβριο του 2001, ο IMO προέβη σε απολογισμό των αρνητικών επιπτώσεων του TBT για το θαλάσσιο περιβάλλον, και εκδόθηκε κανονισμός απαγόρευσης της χρήσης αυτού του τύπου βιοκτόνου για την κατασκευή αντιρρυπαντικών επιστρώματων από την 1η Ιανουαρίου 2003, καθώς και παρουσία τέτοιων επιχρισμάτων στις επιφάνειες των πλοίων από την 1η Ιανουαρίου του 2008.

Αλλά μέταλλα που θεωρούνται τοξικά, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το χρώμιο ή το κάδμιο μπορεί να περιέχονται σε κάποια χρώματα αφού δεν απαγορεύονται διεθνώς, αλλά μεμονωμένα από κάποια κράτη (Almeida et al, 2007).



## **2.2 Νομοθεσία**

Στις αρχές της δεκαετίας του '80, πρώτη η Γαλλική Κυβέρνηση, λόγω του ενδιαφέροντος για τις υδατοκαλλιέργειες στρειδιών, επέβαλε απαγορεύσεις στην χρήση του TBT σε σκάφη μήκους <25 m. Αντίστοιχου τύπου απαγορεύσεις εφάρμοσαν κατόπιν οι ΗΠΑ και ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Νέα Ζηλανδία, η Νότια Αφρική, το Χονγκ Κονγκ και οι περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες στο τέλος της δεκαετίας του '80 και τις αρχές της δεκαετίας του '90. Στην Ιαπωνία, απαγορεύτηκε η παραγωγή υφαλοχρωμάτων που περιείχαν TBT το 1997 (Pereira and Ankjaergaard, 2009).

Στόχος των απαγορεύσεων του TBT σε σκάφη μικρού μεγέθους ήταν η μείωση των συγκεντρώσεων του σε παράκτιες θαλάσσιες περιοχές και μαρίνες, περιοχές στις οποίες περιπλέουν τέτοια σκάφη. Οι παράκτιες περιοχές συγκεντρώνουν έντονες δραστηριότητες αναψυχής, θαλασσοκαλλιέργειες και αλιεία, ενώ συχνά φιλοξενούν σημαντικά οικοσυστήματα (Kobayashi and Okamura, 2002, Konstantinou and Albanis, 2004).

Την 1η Φεβρουαρίου 1988, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε μια τροποποίηση στην Οδηγία 76/769/EEC με την οποία περιοριζόταν η εμπορία και χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών και σκευασμάτων.

Η τροποποίηση απαγορεύει την χρήση «οργανοκασσιτερικών ουσιών» στα χρώματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την αποτροπή επιστρώσεων θαλασσίων οργανισμών:

- στα ύφαλα των σκαφών συνολικού μήκους (όπως ορίζεται από το πρότυπο ISO 8666) μικρότερο από 25 m,
- σε κλωβούς, πλωτήρες, δίχτυα και οποιοδήποτε άλλο εξοπλισμό χρησιμοποιείται σε ιχθυοκαλλιέργειες ή οστρακοκαλλιέργειες.
- Σε εγκαταστάσεις ή εξοπλισμό που βρίσκεται εν πλω ή εν μέρει κάτω από το νερό.

Επιπλέον, τα σκευάσματα αυτά επιτρέπεται να πωλούνται μόνο σε επαγγελματίες χρήστες σε συσκευασίες όγκου τουλάχιστον 20 L.

Το 1990, η Επιτροπή Προστασίας του Θαλασσίου Περιβάλλοντος (Marine Environmental Protection Committee - MEPC) του Διεθνούς Ναυτιλιακού Οργανισμού (International Maritime Organization - IMO) εξέδωσε ψήφισμα στο οποίο (Champ, 2000):

Προτείνεται στις κυβερνήσεις να υιοθετήσουν και να προάγουν αποτελεσματικά μέτρα, στα πλαίσια των αρμοδιοτήτων τους, ώστε να ελεγχθούν οι βλάβες στο θαλάσσιο περιβάλλον που απορρέουν από την χρήση του τριβούτυλοκασίτερου στα υφάλωχρώματα.

Ως προσωρινά μέτρα προτείνονται:

- Να εξαλειφθεί η χρήση υφαλοχρωμάτων που περιέχουν TBT σε σκάφη μήκους <25 m που δεν περιέχουν αλουμίνιο
- Να εξαλειφθεί η παραγωγή υφαλοχρωμάτων που εκλύουν την ουσία με ρυθμούς >4μg TBT ανά cm<sup>2</sup> ανά ημέρα
- Να αναπτυχθούν κατάλληλες πρακτικές διαχείρισης κατά την ναυπήγηση και την επισκευή πλοίων, ώστε να εξαλειφθεί η εισαγωγή TBT στο θαλάσσιο περιβάλλον στην διάρκεια εργασιών όπως η βαφή, η αμμοβολή, ο καθαρισμός των πλοίων και η αποχέτευση των αποβλήτων
- Να ενθαρρυνθεί η έρευνα για την σύνθεση εναλλακτικών βιοκτόνων ουσιών στα υφαλοχρώματα που θα αντικαταστήσουν τον TBT.
- Να ελεγχθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των εναλλακτικών ουσιών πριν χρησιμοποιηθούν.
- Να πραγματοποιηθούν προγράμματα ελέγχου της ρύπανσης από TBT ώστε να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των μέτρων περιορισμού
- Να μελετήσουν οι κυβερνήσεις κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις με στόχο πιθανή ολική απαγόρευση της χρήσης TBT στα υφαλοχρώματα, στο μέλλον.

Το 1998 η MEPC εξέδωσε νέο ψήφισμα, όπου προτείνεται (Champ, 2000):

- Απαγόρευση της χρήσης υφαλοχρωμάτων που περιέχουν TBT το 2003
- Πλήρης απαγόρευση της παρουσίας TBT σε σκάφη το 2008

Η Ελληνική νομοθεσία εναρμονίστηκε με την παραπάνω οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης με την υπ. αριθμ. Ν.1100/91 Απόφαση του Ανωτάτου Συμβουλίου Χημείας και Ν.3010875/478/92 Υπουργική Απόφαση της Ελληνικής Κυβέρνησης (Γατίδου 2001).

Πολλά κράτη σε όλο τον κόσμο όπως στην Αμερική (Η.Π.Α., Καναδάς), στην Ευρώπη (Η.Β., Σουηδία, Ολλανδία, Βέλγιο, Φινλανδία, Αυστρία) αλλά και στην Ασία (Κίνα, Χονγκ Κονγκ) έχουν υιοθετήσει την καταγραφή της χρήσης των υφαλοχρωμάτων ώστε να ελέγχονται από τους εθνικούς νόμους για τα ζιζανιοκτόνα. Στην Σουηδία συγκεκριμένα έχουν τεθεί περιορισμοί για την χρήση υφαλοχρωμάτων που περιέχουν χαλκό, ενώ στην Ολλανδία έχει απαγορευτεί η χρήση του σε σκάφη αναψυχής που κυκλοφορούν σε περιοχές με γλυκό νερό. (Champ, 2000).

## Κεφάλαιο 3

### Αντιρρυπαντικά - Οικολογικά χρώματα στην Ναυτιλία

Εξαιτίας των αρνητικών επιπτώσεων της χρήσης του TBT στο θαλάσσιο περιβάλλον και της απαγόρευσής του, είναι επιτακτική ανάγκη της μελέτης και της κατασκευής νέων επιστρωμάτων, τα οποία να είναι φιλικά προς το περιβάλλον.

Σήμερα επιδιώκεται η αντικατάστασή τους από προϊόντα που βασίζονται σε οξείδια του χαλκού με οργανικά ενισχυτικά βιοκτόνα, που είναι γνωστά ως υφαλοχρώματα νέας γενιάς.

Οι κυριότερες ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες που περιέχονται στα υφαλοχρώματα νέας γενιάς είναι οι εξής (Voulvoulis et al., 1999, Thomas 2001, Burgess et al., 2003, Carson et al., 2009):

**Πίνακας 3: Οι κυριότερες ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες που περιέχονται στα υφαλοχρώματα νέας γενιάς**

Benzmethylamide	Sea-Nine 211
Chlorothalonil	TCMS (2,3,5,6-tetrachloro-4-methylsulfonyl) pyridine
Copper pyrithione	TCMTB [2- (thiocyanomethylthio)benzothia-zole]
Dichlofluanid	Thiram
Diuron	Tolyfluanid
Fluorofolpet	Zinc pyrithione (ZPT)
Irgarol 1051	Ziram
Mancozeb	Zineb
Polyphase, pyridine-triphenyl-borane	

Τα επιστρώματα, τα οποία περιέχουν βιοκτόνα και κυκλοφορούν στο εμπόριο, μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Tin-free controlled depletion paints (CDPs)
- Tin-free biocide- containing self polishing paints (TF-SPCs)
- Hybrid paints

Σημειώνεται βέβαια ότι καμία από τις παραπάνω κατηγορίες επιστρωμάτων δεν είναι τόσο αποτελεσματική όσο το TBT.

Αν και είναι δύσκολο να παρασκευαστούν αντιρρυπαντικά επιστρώματα, τα οποία να μην περιέχουν βιοκτόνα και να είναι αποτελεσματικά, η ρύπανση του περιβάλλοντος και οι κανονισμοί που έχουν θεσπιστεί για την προστασία του, οδήγησε στη ανάπτυξη επιστρωμάτων, τα οποία είναι φιλικά προς το περιβάλλον και σχεδόν αβλαβή. Αυτά τα επιστρώματα είναι τελείως διαφορετικά από τα παραδοσιακά αντιρρυπαντικά επιχρίσματα και ενεργούν μέσω ενός στρώματος φραγής. Ταυτόχρονα, μετά την εφαρμογή τους, οι επιφάνειες είναι εξαιρετικά λείες.

Έτσι, διασφαλίζεται ένας πολύ χαμηλός συντελεστής τριβής. Επιπλέον, είναι υδρόφοβα και έτσι δεν επιτρέπουν την πρόσφυση θαλάσσιων οργανισμών στις επιφάνειες που εφαρμόζονται.

Από όλα τα πολυμερή που διατίθενται σήμερα για τη δημιουργία επιστρωμάτων (η κατάταξη των οποίων καθορίζεται με το πρότυπο ASTM σύμφωνα με την αντίσταση στην πρόσφυση θαλάσσιων οργανισμών στην επιφάνεια εφαρμογής του επιστρώματος), μόνο δύο ομάδες εμφανίζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, τα φθοριο-πολυμερή (fluoropolymers) και οι σιλικόνες (silicones).

Ωστόσο, μετά από 3 χρόνια έκθεσης της επιφάνειας στο θαλασσινό νερό, τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα χωρίς βιοκτόνα, μπορούν να αποτρέψουν την πρόσφυση θαλάσσιων οργανισμών, μόλις στο 20% της εκτεθειμένης επιφάνειας. Για το λόγο αυτό, μπορούν να εφαρμοστούν αποτελεσματικά σε ταχύπλοα σκάφη, τα οποία ταξιδεύουν με ταχύτητα μεγαλύτερη των 22 κόμβων, διότι σε αυτή την ταχύτητα περίπου, το θαλασσινό νερό μπορεί να αφαιρέσει τους οργανισμούς, οι οποίοι είναι ασθενώς προσκολλημένοι στην επιφάνεια του σκάφους (Almeida et al, 2007).

### **3.1 Είδη χρωμάτων**

- **Irgarol 1051**

Το Irgarol 1051 είναι ένα φυκοκτόνο που χρησιμοποιείται στα υφαλοχρώματα που έχουν βάση τον χαλκό, για την καταπολέμηση της προσκόλλησης των θαλάσσιων οργανισμών στα πλοία αναψυχής και στα εμπορικά.

Το 1998, τα πρώτα υφαλοχρώματα τα οποία περιείχαν το Irgarol 1051 καταγράφηκε ότι χρησιμοποιήθηκαν στην Αμερική. Η παρουσία του Irgarol 1051 αναφέρθηκε το 1993 στα επιφανειακά νερά στις μαρίνες του Cote d'Azur, στη Γαλλία σε συγκεντρώσεις έως και 1700 ng l<sup>-1</sup>.

Από το 1993 η παρουσία του Irgarol 1051 έχει αναφερθεί σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες, όπως στο Ηνωμένο Βασίλειο, στη λίμνη της Γενεύης στην Ελβετία, στη Σουηδία, στη Γερμανία, και στη Ολλανδία, καθώς και στην Ιαπωνία και στην Αυστραλία (Dahl and Blanck, 1996, Readman et al., 1993, Okamura et al., 2000, Sargent et al., 2000, Blanck et al., 2009, Chesworth et al., 2004).

Το Irgarol 1051 ανήκει στη χημική κατηγορία των συμμετρικών τριαζινών που είναι γνωστές ως αναστολείς της φωτοσύνθεσης. Δεν θεωρείται ότι διασπάται εύκολα σε φυσικά θαλάσσια νερά και έχει t<sub>1/2</sub> περίπου 100 ημέρες.

Η βιοδιάσπαση, η φωτοδιάσπαση και η χημική υδρόλυση του Irgarol 1051 καταλήγουν κυρίως στο 2-μεθυλθιο-4-τερβουτυλαμινο-6-αμινο-τριαζίνη (GS26575/ M1) ως το κύριο προϊόν της διάσπασης. Το K<sub>d</sub> είναι 3100 l kg<sup>-1</sup> και το K<sub>oc</sub> είναι ανάμεσα στα 25 l και 63095 l kg<sup>-1</sup> όπως έχει αναφερθεί, που σημαίνει ότι το Irgarol 1051 σχετίζεται κυρίως με την διαλυμένη φάση (Tóth et al., 1991, Dahl and Blanck, 1996, Scarlett et al., 1997, Ciba Geigy, 1995, Tolosa et al., 1996, Biseli et al., 2000).

Επειδή το Irgarol 1051 είναι φυτοφάρμακο που εμποδίζει την φωτοσύνθεση, είναι πολύ πιο τοξικό σε φυτά από ότι σε ζώα. Για την ανάπτυξη των φυτών βρέθηκε EC<sub>50</sub> 136 ng/l. Επίσης το Irgarol 1051 έχει μια μέτρια πιθανότητα βιοσυγκέντρωσης, αλλά όπως φαίνεται είναι ταχέως εξαλείψιμη και δεν βιοσυσσωρεύεται.

Η βιοδιάσπαση του Irgarol 1051 σε ανενεργούς μεταβολίτες επέρχεται ύστερα από 25 μέρες. Το Irgarol 1051 δεν είναι μεταλλαξιογόνο και δεν προκαλεί προβλήματα στην δράση του DNA. Επίσης δεν είναι ούτε εμβρυοτοξικό, ούτε προκαλεί τερατογέννεση (Ciba 2001).

- **Sea-Nine 211**

Η παρουσία του Sea-Nine 211 έχει αναφερθεί σε έρευνα σε Δανέζικο λιμάνι μετά την επίκριση με υφαλοχρώματα που περιέχουν αυτό το βιοκτόνο σε δύο Δανέζικα ναυτικά πλοία. Επίσης αναφέρθηκε ότι παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση στη συγκέντρωση του Sea-Nine 211 σε συνάρτηση με την απόσταση από το πλοίο. Το εύρος των συγκεντρώσεων από 283 ng/l κοντά στο πλοίο, συχνά μειώνεται σε < 5 ng/l (Jacobson and Willingham, 2000).

Το Sea-Nine 211 διασπάται συχνά σε φυσικό περιβάλλον και στο ίζημα. Η βιολογική αποδόμηση θεωρείται ότι είναι πάνω από 200 φορές πιο γρήγορη από αυτή της υδρόλυσης ή της φωτόλυσης. Η αποδόμηση περιλαμβάνει διάσπαση του δακτυλίου της ισοθιαζολόνης και επακόλουθη οξειδωση των αλκυλικών μεταβολιτών. Τα προϊόντα των αρχικών διασπάσεων είναι η 4,5 διχλωρο-θιαζόλη και το N- οκτυλοκαρδαμικό οξύ.

Το Sea-Nine 211 έχει αναφερθεί ότι έχει log Kow 2,8 και διαλυτότητα 14 mg/l. Έχει αναφερθεί ότι έχει Kd 625 l /kg σε υδατικά ιζήματα, όμως παρόλα αυτά το Sea- Nine 211 έχει βρεθεί ότι σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με το ίζημα, που είναι ουσιαστικά μη αντιστρέψιμοι (Willingham and Jacobson, 1996).

- **TCMTB**

Το TCMTB θεωρείται ότι δεν είναι σταθερό στο περιβάλλον. Εργαστηριακά πειράματα έδειξαν ότι το TCMTB διασπάται σε 2- μερκαπτομπενζοθιαζόλη (MBT) και σε 2-(μεθύλιο) μπενζοθιαζόλη (MTBT). Αυτό προφανώς προκύπτει από την υδρόλυση που ακολουθεί την βιολογική μεθυλίωση. Η ημιζωή του TCMTB σε φυσικά θαλάσσια νερά έχει αναφερθεί ότι είναι 740 h. Το TCMTB διασπάται εύκολα (<0.5 h) με φωτόλυση.

Επίσης, η μελέτη για τον προσδιορισμό του διαμερισμού του TCMTB απέτυχε να καθορίσει κάποιον συντελεστή αφού το TCMTB διασπάται ολοκληρωτικά σε MTBT. Υπολογίστηκε ότι το  $\log K_{oc}$  είναι 2.74 και το  $K_d$  είναι 27 l/Kg για το ίζημα που περιέχει 5% οργανικό άνθρακα (Brownlee et al., 1992).

- **Dichlofluanid, Chlorothalonil, TCMS, Pyridine και Copper/zinc Pyrithione**

Από έρευνες που έχουν γίνει για την ανίχνευση των dichlofluanid, chlorothalonil, TCMS (2,3,5,6-τετραχλωρο-4-μεθυλσουλφονίλιο) Pyridine και Copper/zinc Pyrithione (CPT/ZPT) στο υδάτινο περιβάλλον λόγω της χρήσης τους ως προσθετικά βιοκτόνα στα υφαλοχρώματα, έχουν προκύψει μη ανιχνεύσιμα επίπεδα. Οι συγκεντρώσεις των Diclofluanid, Clorothalonil, TCMS, Pyridine και ZPT σε μαρίνες του Ηνωμένου Βασιλείου ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης για τις υπάρχουσες μεθόδους (<5 ng g/1).

Το ZPT συχνά διασπάται σε φυσικά θαλάσσια νερά σε χρόνο  $t_{1/2}$  <24h και επίσης φωτολύεται πολύ γρήγορα ( $t_{1/2}$  <1h) ενώ, αντιθέτως το εύρος της ημιζωής της υδρόλυσης είναι 96-120 d. Τόσο οι αερόβιες όσο και οι αναερόβιες διασπάσεις γίνονται πολύ γρήγορα ( $t_{1/2}$  <2h). Το αρχικό προϊόν της διάσπασης του ZPT έχει αναφερθεί ότι είναι το 2-πυριδίνη σουλφονικό οξύ με  $Zn^{2+}$  το οποίο ελευθερώνεται στην υδατική φάση (Thomas 2001, Turley et al., 2000).

Το ZPT θεωρείται ότι συνδέεται ισχυρά με το ίζημα. Παρόλα αυτά, λόγω του σύντομου  $t_{1/2}$  η επίδραση της κατανομής στην εξέλιξη του ZPT θεωρείται ασήμαντη (Turley et al., 2000).

Όσον αφορά τη διάσπαση του Diclofluanid, σε φυσικά νερά στους 25°C, η διάσπαση ολοκληρώθηκε ύστερα από 72 h και υπολογίστηκε ότι ο  $t_{1/2}$  ήταν 18h. Για το Clorothalonil βρέθηκε ότι η ημιζωή της διάσπασης είναι μεταξύ 4 και 150h σε φυσικά νερά (Davies, 1987).

Όσον αφορά την Clorothalonil η προσρόφηση στο ίζημα θεωρείται ότι είναι μια σημαντική πορεία για την μεταφορά από την διαλυμένη φάση Όταν ενώνεται με το ίζημα η Clorothalonil θεωρείται ότι βιοδιασπάται (Davies, 1987; Walker et al., 1998).



- **Zineb και Mancozeb**

Το Zineb διασπάται γρήγορα, μέσω της υδρόλυσης σε 5,6-dihydro-3H-imidazo(2,1- c)-1,2,4-dithiazole-3-thione (DIDT), ethylene diisothiocyanate (EDI) και ethylenethiourea (ETU) . Ο t<sub>1/2</sub> αναφέρεται ότι είναι 96h σε pH=10 και θερμοκρασία 20°C. Το Mancozeb θεωρείται ότι έχει παρόμοιο ρυθμό διάσπασης με το Zineb, ενώ αναφέρεται ότι το Zineb απορροφάται γρήγορα από το ίζημα οδηγώντας το έτσι σε ταχύτερους ρυθμούς διάσπασης (HSDB, 1997, Hunter & Evans, 1991, Klinesko & Veksehtein, 1970).

- **Thiram**

Έχει αναφερθεί ότι το Thiram διασπάται γρήγορα μέσω υδρόλυσης και φωτοδιάσπασης, ειδικά κάτω από όξινες συνθήκες (Exttoxnet, 2000).

### **3.2 Βιολογική απορρόφηση και βιοσυσσώρευση των προσθετικών βιοκτόνων**

Για το Irgarol 1051 παρατηρήθηκε ότι συμβαίνει βιολογική απορρόφηση στα μακρόφυτα γλυκών νερών με παράγοντες βιοσυγκέντρωσης (BCFs) έως και 30000, καθώς και ανάμεσα στα μακρόφυτα που βρίσκονται στις μαρίνες (Tóth et al., 1996, Lamoree et al., 2002).

Για το diuron έχουν αναφερθεί αναμενόμενες τιμές συντελεστών βιοσυσσώρευσης ίσες με 75 και 22 οι οποίες υποδηλώνουν ότι η ένωση αυτή δεν βιοσυσσωρεύεται σε υδατικούς οργανισμούς (Kenaga, 1980, Giacomazzi and Cochet, 2004, Marzo et al., 2008).

Για το Sea-Nine 211, η βιοσυσσώρευση σε ψάρια θεωρείται ότι είναι χαμηλή (<1% του αρχικού συστατικού) (Larsen et al., 2003, Willingham & Jacobson, 1996). Αυτό οφείλεται στο ότι μεταβολισμός του Sea-Nine 211 ότι είναι συχνός, και οι μεταβολίτες του σχετίζονται με πρωτεΐνες.

Για το Zineb και το Thiram, έχει αναφερθεί ότι δεν βιοσυσσωρεύονται (HSDB & Verschuere, 1996).

Το Irgarol 1051 ανήκει στη χημική κατηγορία των συμμετρικών τριαζινών που είναι γνωστές ως αναστολείς της φωτοσύνθεσης (Dahl and Blanck, 1996). Ως φυτοφάρμακο που εμποδίζει την φωτοσύνθεση, είναι πολύ πιο τοξικό σε φυτά από ότι σε ζώα. Για την ανάπτυξη των

φυτών έχει αναφερθεί τιμή τοξικότητας EC50 136 ng/l. Επίσης το Irgarol 1051 έχει μια μέτρια πιθανότητα βιοσυγκέντρωσης, αλλά φαίνεται ότι δεν βιοσυσσωρεύεται σε σημαντικό βαθμό (Ciba 2001, Martinez et al., 2000, 2001, Tolhurst et al., 2007, Meena et al., 2009).

Το Diuron επίσης αναστέλλει τη φωτοσύνθεση, όπως και το Irgarol 1051 (Ελευθεροχωρινός, 1996, Molander and Blanck, 1992, Heines et al., 2002, 2008). Χρησιμοποιείται σαν επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο σε αρκετά είδη καλλιεργειών αλλά και ως ενισχυτική βιοκτόνος ουσία στα υφαλοχρώματα νέας γενιάς (Meister, 1988). Το diuron προκαλεί ελαφρό ερεθισμό στο δέρμα. Επειδή αναστέλλει τη φωτοσύνθεση είναι πιο τοξικό στους φυτικούς από ότι στους ζωικούς οργανισμούς. Είναι ελαφρά τοξικό στα πουλιά και στα θηλαστικά, μέτρια τοξικό για τα ψάρια και υψηλά τοξικό για τα ασπόνδυλα (Αμπαρτζάκη και Βαγιάννη, 1998). Έχει βρεθεί EC50 για το μικροφύκος *Selenastrum capricornotum* ίση με  $0,045 \pm 0,0079$  mg/l και για τη *Daphnia magna*, είδος ζωοπλαγκτού, ίση με  $8.6 \pm 1.3$  mg/l (Fernandez-Alba et al., 2002).

## Επίλογος - Συμπεράσματα

Η διαδικασία βαφής του πλοίου, δηλαδή η εφαρμογή των προστατευτικών επιστρώσεων για το εξωτερικό περίβλημα και τα ύφαλα του, είναι μία από τις περισσότερο ρυπογόνες, τόσο από την πλευρά της ποσότητας όσο και από την πλευρά της τοξικότητας.

Στη σημερινή εποχή γίνεται επίστρωση των υφάλων με χρώμα (υφαλόχρωμα) το οποίο απελευθερώνει στο νερό τοξικές ουσίες παρεμποδίζοντας έτσι την ανάπτυξη της θαλάσσιας πανίδας (barnacles, encrusting bryozoa, zebra mussels) και χλωρίδας (φυτοπλαγκτού και ανώτερων θαλάσσιων φυτικών οργανισμών) πάνω τους (Abd- Allah, 1995, Olsgard, 1999, Γιαννής και Γρηγορόπουλος, 2000, Brooks and Waldoock, 2009, Rivera-Duarte et al., 2005, Reichelt-Brushett and Harrison, 2000).

Το πρόβλημα με τα κάθε είδους χρώματα και υφαλοχρώματα (μουράβιες) είναι η πλούσια περιεκτικότητά τους σε βαρέα μέταλλα, λ.χ. χαλκός, κασσίτερος, μόλυβδος, ενώ τα αντιρρυπαντικά περιέχουν χρώμιο, τιτάνιο, διοξίνες. Είναι γνωστό ότι τα πλοία κατά τη διάρκεια του επιχειρησιακού βίου τους αντιμετωπίζουν το πρόβλημα της προσκόλλησης των διαφόρων φυκών, οστράκων, αλγών και άλλων θαλάσσιων μικροοργανισμών στις επιφάνειες του πλοίου που βρίσκονται κάτω από την ίσαλο γραμμή και κατά συνέπεια παρεμποδίζουν την ομαλή διεξαγωγή της μεταφορικής υπηρεσίας.

Αναμφίβολα, οι οικονομικές επιπτώσεις στη λειτουργία του πλοίου είναι μη ανατρέψιμες. Η μείωση της ταχύτητας πλεύσης μπορεί να αγγίζει το 40% σ' ένα έτος, η αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων και η αύξηση των εξόδων συντήρησης, λ.χ. καθαρισμοί, βαφές λόγω ανάγκης συχνών δεξαμενισμών, είναι μερικά από τα επακόλουθα αποτελέσματα.

Υπολογίζεται ότι μία αύξηση στην τραχύτητα της γάστρας κατά μέσο όρο 10cm μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση 0,3-1% της κατανάλωσης καυσίμου. Αυτή η αύξηση είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα μεγάλα πλοία διότι το καύσιμο συμμετέχει έως και 50% στο λειτουργικό κόστος. Με τα παραδοσιακά αντιρρυπαντικά χρώματα τύπου αδιάλυτης μήτρας, είχαν αναφερθεί απώλειες μέχρι και πάνω από 1 ναυτικό μίλι/ώρα (knot) λόγω της αναποτελεσματικότητας αυτών των χρωμάτων. Αλλωστε δεν είναι τυχαίο ότι η διάδοση των συμπολυμερών αυτοστιλπνούμενων υφαλοχρωμάτων (copolymer self-polishing SPC) ξεκίνησε τη δεκαετία του 1980 που ταυτόχρονα υπήρξε σημαντική αύξηση του κόστους των καυσίμων.

Ομως, η χρήση των υφαλοχρωμάτων προκαλεί την απελευθέρωση τοξικών ουσιών οι οποίες αυξάνονται με την αύξηση της ταχύτητας του πλοίου, δηλαδή όταν δεν είναι απαραίτητο,

γεγονός που περιορίζει τη ζωή του αντιρρυπαντικού χρώματος και αυξάνει το κόστος. Επίσης, προκαλεί σημαντικές αλλοιώσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς. Το φαινόμενο αυτό έχει μεγαλύτερη έκταση σε πλουτοπαραγωγικές περιοχές, σε μαρίνες και κλειστούς κόλπους με μικρή κυκλοφορία και ανανέωση του θαλασσινού ύδατος.

Σύμφωνα με μία έρευνα σε 650 πλοία που είχαν διαφόρων τύπων υφαλοχρώματα, μόνο το 18% αυτών δεν προκάλεσαν ρύπανση παραμένοντας 24 μήνες στη θάλασσα, ενώ το 77% αυτών με συμπολυμερή αυτοστιλπνούμενα υφαλοχρώματα (SPC TBT) δεν προκάλεσαν θαλάσσια ρύπανση για διάστημα 48 μηνών.

Οι ουσίες που βρήκαν την πιο εκτεταμένη εφαρμογή ως δραστικά στοιχεία των υφαλοχρωμάτων ήταν οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσιτέρου (Organotin compounds), με κυριότερη τον τριβούτυλο κασσίτερο (TriButylTin - TBT).

Το μειονέκτημα αυτών των ουσιών και ιδιαίτερα του TBT είναι ότι έχουν μεγάλη τοξικότητα τόσο στον άνθρωπο όσο και στους θαλάσσιους οργανισμούς (Alzieu et al., 1986, 1989, Iwata et al., 1995, Horiguchi et al., 1998, Amouroux et al., 2000, Garaventa et al., 2006, 2008). Οι αρνητικές επιπτώσεις των ουσιών αυτών στην ανθρώπινη υγεία, στο περιβάλλον και έμμεσα στην οικονομία, δημιούργησαν την ανάγκη αντικατάστασής τους από άλλες ουσίες, λιγότερο τοξικές. Αυτές οι ουσίες είναι γνωστές ως υφαλοχρώματα “νέας γενιάς” στις οποίες χρησιμοποιούνται κυρίως ενώσεις του χαλκού, συχνά σε συνδυασμό με ουσίες οι οποίες έχουν φυκοκτόνο δράση (Brownlee et al., 1992, AMBIO, 2008, Bryan et al., 1986, Dubey et al., 2003, Hernando et al., 2001, Sakkas et al., 2002).

Τα υποκατάστατα του TBT χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

Ουσίες λιγότερο τοξικές από το TBT και χρώματα απαλλαγμένα από τοξικές ουσίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν χρώματα που περιέχουν τα βιοκτόνα atrazine, zineb, ziram, thiram (γνωστά φυτοφάρμακα δηλαδή), καθώς και υφαλοχρώματα που περιέχουν ενώσεις του χαλκού οι οποίες είναι λιγότερο τοξικές από τις οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου.

Σε ότι αφορά τα μη τοξικά υφαλοχρώματα, κυκλοφορούν ήδη στην αγορά χρώματα που απωθούν τα άλγη και τα οστρακοειδή με μηχανικό τρόπο. Τα μη τοξικά υφαλοχρώματα χωρίζονται με τη σειρά τους σε αρκετές κατηγορίες (προϊόντα σιλικόνης, τεφλόν, με μικροϊνες κ.λπ). Στις 28-7-2000, κατατέθηκαν στον Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό (IMO) τα αποτελέσματα έρευνας που πραγματοποίησαν από κοινού η WWF και το Υπουργείο Περιβάλλοντος της Κάτω Σαξονίας και η οποία διήρκεσε δύο χρόνια. Η έρευνα εξέτασε την αποτελεσματικότητα 18 διαφορετικών μη τοξικών υφαλοχρωμάτων. Σύμφωνα με την έρευνα αυτή, πιο αποτελεσματικό αποδείχθηκε ένα

υφαλόχρωμα βασισμένο σε μικροϊνες (SealCoat), ενώ καλά αποτελέσματα έδωσαν και τα υφαλοχρώματα που βασίζονται σε προϊόντα σιλικόνης. Σημειωτέον, ότι η εταιρεία που εμπορεύεται το SealCoat έχει έδρα τη Βούλα, αν και δεν καταφέρνει να προωθήσει τα προϊόντα της σε έλληνες πλοιοκτήτες, παρά μόνο στο εξωτερικό! Το SealCoat έχει χρόνο ζωής 3-5 χρόνια, σχετικά χαμηλό κόστος και ήδη χρησιμοποιείται σε πάνω από 400 σκάφη σε όλο τον κόσμο.

## Βιβλιογραφία

1. Αλεξόπουλος Α., 2004-2005, Διεθνές Θαλάσσιο Περιβαλλοντικό Δίκαιο. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. Πανεπιστήμιο Αιγίου.
2. Αλεξόπουλος Α., 2009, Διεθνές Θαλάσσιο Περιβαλλοντικό Δίκαιο. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. Πανεπιστήμιο Αιγίου.
3. Βλάχος Γ.Π., 1995, Η Διακίνηση των Αγαθών και η Ρύπανση του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος.
4. Γατίδου Γ. ,2001, Μελέτη του φαινομένου της προσρόφησης στα συστατικά των υφαλοχρωμάτων irgalor 1051 και diuron και ανίχνευση τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, Πρόταση διδακτορικής διατριβής, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.
5. Γιαννής Α. και Γρηγορόπουλος Α., 2000, Ανίχνευση οργανικών ενώσεων κασσιτέρου στο υδατικό περιβάλλον της Ελλάδας και εκτίμηση τοξικότητας τους στη βιομάζα της ενεργούς ιλύος, Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη
6. Λέκκας Δ. και Πλωμαρίτης Θ. 1998, Επιπτώσεις Δύο Τύπων Υφαλοχρωμάτων σε Συστήματα Εργαστηριακών Μονοκαλλιιεργειών και Μικροκόσμων, Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.
7. Ψαράυτης 2007, Θαλάσσια ρύπανση: Πρόληψη & Καταστολή! Εργαστήριο Θαλασσιών Μεταφορών.

## Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

1. Abd-Allah, A.M.A., 1995. Occurrence of organotin compounds in water and biota from alexandria harbours. *Chemosphere* 30, 707–715.
2. Almeida et al. 2007. ‘Marine paints: The particular case of antifouling paints’. *Progress in Organic Coatings*. 59: 2-20.
3. Allen, F.E., 1953. Distribution of marine invertebrates by ships. *Aust. J. Mar. Freshwat. Res.* 4, 307–316.
4. Anderson, C. et al, 2003. The Development of Foul-Release Coatings for Seagoing Vessels. *Journal of Marine Design and Operations*, No. B4.
5. Alzieu, C., Sanjuan, J., Michel, P., Borel, M., Dreno, J.P., 1989. Monitoring and assessment of butyltins in Atlantic coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 20, 22–26.
6. Alzieu, C.L., Sanjuan, J., Deltreil, J.P., Borel, M., 1986. Tin contamination in Arcachon Bay: effects on oyster shell anomalies. *Mar. Pollut. Bull.* 17, 494–498.
7. Amouroux, D., Tessier, E., Donard, O.F.X., 2000. Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 988–995.
8. Atlar M. (2008), An update on marine antifouling, School of Marine Science & Technology, UK, Newcastle University 2008, 25th ITTC Group Discussions 3 – Global Warming and Impact on ITTC Activities
9. Bannink, A.D., 2004. How Dutch drinking water production is affected by the use of herbicides on pavements. *Water Sci. Technol.* 49, 173–181.
10. Barakat, A.O., Kim, M., Qian, Y., Wade, T.L., 2001. Butyltin compounds in sediments from the commercial harbor of Alexandria City, Egypt. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2744–2748.
11. Blanck, H., Eriksson, K.M., Grönvall, F., Dahl, B., Guijarro, K.M., Birgersson, G., Kylin, H., 2009. A retrospective analysis of contamination and periphyton PICT patterns for the antifoulant Irgarol 1051, around a small marina on the Swedish west coast. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 230–237.
12. Brooks, S., Waldock, M., 2009. The use of copper as a biocide in marine antifouling paints. In: Hellio, C., Yebra, D. (Eds.), *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 492–521.

13. Brownlee BG, Garey JH, Maclinnis GA, Pellizzari IT (1992) Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethyl) benzothiazole and related benzothiazoles, *Environ Toxicol Chem* 11:1153-1168. 67
14. Bryan, G.W., 1971. The effects of heavy metals (other than mercury) on marine and estuarine organisms. *Proc. Royal Soc. London* 177, 389–410.
15. Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Hummerstone, L.G., Burt, G.R., 1986. The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around southwest England – evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* 66, 611–640.
16. Burgess, J.G., Boyd, K.G., Armstrong, E., Jiang, Z., Yan, L., Berggren, M., May, U., Pisacane, T., Granmo, Å., Adams, D.R., 2003. The development of a marine natural product-based antifouling paint. *Biofouling* 19, 197–205.
17. Carruesco, C., Lapaquellerie, Y., Labourg, P., Prunier, D., 1986. The heavy metal input on an intertidal biotic environment: the Arachon Bay. *Bull. Inst. Geol. Bass. Aquitaine* 30, 85–93.
18. Carson, R.T., Damon, M., Johnson, L.T., Gonzalez, J.A., 2009. Conceptual issues in designing a policy to phase out metal-based antifouling paints on recreational boats in San Diego Bay. *J. Environ. Manage.* 90, 2460–2468.
19. Champ M.A. (2000). A Review of Organotin Regulatory Strategies, Pending Actions, Related Costs and Benefits, *The Science of the Total Environment*, 258: 21-71.
20. Chesworth, J.C., Donkin, M.E., Brown, M.T., 2004. The interactive effects of the antifouling herbicides Irgarol 1051 and Diuron on the seagrass *Zostera marina* L.. *Aquat. Toxicol.* 66, 293–305.
21. Clark, E.A., Sterritt, R.M., Lester, J.N., 1988. The fate of tributyltin in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 22, 600–604.
22. Dahl, B., Blanck, H., 1996. Toxic effects of the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 342–350.
23. de Mora, S.J., Stewart, C., Phillips, D., 1995. Sources and rate of degradation of tri(nbutyl) tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. *Mar. Pollut. Bull.* 30, 50–57.
24. Dubey, S.K., Roy, U., 2003. Review: biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria. *Appl. Organomet. Chem.* 17, 3–8.



25. Fernández-Alba, A.R., Hernando, M.D., Piedra, L., Chisti, Y., 2002. Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays. *Anal. Chim. Acta* 456, 303–312.
26. Garaventa, F., Faimali, M., Terlizzi, A., 2006. Imposex in pre-pollution times. Is TBT to blame? *Mar. Pollut. Bull.* 52, 701–702.
27. Garaventa, F., Centanni, E., Fiorini, S., Noventa, S., Terlizzi, A., Faimali, M., Pavoni, B., 2008. New implications in the use of imposex as a suitable tool for tributyltin contamination: experimental induction in *Hexaplex trunculus* (Gastropoda, Muricidae) with different stressors. *Cell Biol. Toxicol.* 24, 563–571.
28. Giacomazzi, S., Cochet, N., 2004. Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere* 56, 1021–1032.
29. Hernando, M.D., Piedra, L., Belmonte, A., Aguera, A., Fernandez-Alba, A.R., 2001. Determination of five antifouling agents in water by gas chromatography with positive/negative chemical ionization and tandem mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 938, 103–111.
30. Horiguchi, T., Imai, T., Cho, H.S., Shiraishi, H., Shibata, Y., Morita, M., Shimizu, M., 1998. Acute toxicity of organotin compounds to the larvae of the rock shell, *Thais clavigera*, the disk abalone, *Haliotis discus discus* and the giant abalone, *Haliotis madaka*. *Mar. Environ. Res.* 46, 469–473.
31. Hunter JE, Evans LV (1991) Degradation of the biocide Zineb in marine culture medium. *Biofouling* 3:113-137.
32. Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno, T., Tatsukawa, R., 1995. High accumulation of toxic butyltins in marine mammals from Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2959–2962.
33. Jacobson, A.H., Willingham, G.L., 2000. Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants. *Sci. Total Environ.* 258, 103–110.
34. Kannan, K., Corsolini, S., Focardi, S., Tanabe, S., Tatsukawa, R., 1996. Accumulation pattern of butyltin compounds in dolphin, tuna and shark collected from Italian coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31, 19–23.
35. Kannan, K., Falandysz, J., 1997. Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the Polish coast of the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 203–207.

36. Kannan, K., Grove, R.A., Senthilkumar, K., Henny, C.J., Giesy, J.P., 1999. Butyltin compounds in river otters (*Lutra canadensis*) from the Northwestern United States. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 36, 462–468.
37. Kobayashi, N., Okamura, H., 2002. Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 748–751.
38. Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. *Environ. Int.* 30, 235–248.
39. Lamoree, M.H., Swart, S.P., van der Horst, A., van Hattum, B., 2002. Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. *J. Chromatogr. A* 970, 183–190.
40. Larsen, D.K., Wagner, I., Gustavson, K., Forbes, V.E., Lund, T., 2003. Long-term effect of sea-nine on natural coastal phytoplankton communities assessed by pollution induced community tolerance. *Aquat. Toxicol.* 62, 35–44.
41. Manzo, S., Buono, S., Cremisini, C., 2008. Predictability of copper, Irgarol, and diuron combined effects on sea Urchin *Paracentrotus lividus*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 54, 57–68.
42. Martinez, K., Barcelo, D., 2001. Determination of antifouling pesticides and their degradation products in marine sediments by means of ultrasonic extraction and HPLC-APCI-MS. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 370, 940–945.
43. Martinez, K., Ferrer, I., Barcelo, D., 2000. Part-per-trillion level determination of antifouling pesticides and their byproducts in seawater samples by off-line solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 879, 27–37.
44. Meena, R., Garg, A., Jadhav, S., 2009. Seasonal variation in organotins in the waters of the Dona Paula Bay, West Coast of India. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82, 586–589.
45. Molander, S., Blanck, H., 1992. Detection of pollution-induced community tolerance (PICT) in marine periphyton communities established under diuron exposure. *Aquat. Toxicol.* 22, 129–144.
46. Okamura, H., Aoyama, I., Liu, D., Maguire, R.J., Pacepavicius, G.J., Lau, Y.L., 2000. Fate and ecotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 in the aquatic environment. *Water Res.* 34, 3523–3530.

47. Olsgard, F., 1999. Effects of copper contamination on recolonisation of subtidal marine soft sediments – an experimental field study. *Mar. Pollut. Bull.* 38, 448–462.
48. Pereira, M., Ankjaergaard, C., 2009. Legislation affecting antifouling products. In: Hellio, C., Yebra, D. (Eds.), *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 240–259.
49. Readman, J.W., Kwong, L.L.W., Grondin, D., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Mee, L.D., 1993. Coastal water contamination from a triazine herbicide used in antifouling paints. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1940–1942.
50. Reichelt-Brushett, A.J., Harrison, P.L., 2000. The effect of copper on the settlement success of larvae from the scleractinian coral *Acropora tenuis*. *Mar. Pollut. Bull.* 41, 385–391.
51. Rivera-Duarte, I., Rosen, G., Lapota, D., Chadwick, D.B., Kear-Padilla, L., Zirino, A., 2005. Copper toxicity to larval stages of three marine invertebrates and copper complexation capacity in San Diego Bay, California. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1542–1546.
52. Sakkas, V.A., Konstantinou, I.K., Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A., 2002. Survey for the occurrence of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment of Greece. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 9, 327–332.
53. Sargent, C.J., Bowman, J.C., Zhou, J.L., 2000. Levels of antifoulant Irgarol 1051 in the Conwy Marina, North Wales. *Chemosphere* 41, 1755–1760.
54. Thomas, K.V., 2001. The environmental fate and behaviour of antifouling paint booster biocides: a review. *Biofouling* 17, 73–86.
55. Tolhurst, L.E., Barry, J., Dyer, R.A., Thomas, K.V., 2007. The effect of resuspending sediment contaminated with antifouling paint particles containing Irgarol 1051 on the marine macrophyte *Ulva intestinalis*. *Chemosphere* 68, 1519–1524.
56. Turley, P.A., Fenn, R.J., Ritter, J.C., 2000. Pyrithiones as antifoulants: environmental chemistry and preliminary risk assessment. *Biofouling* 15, 175–182.
57. Tóth S, Becker-van Slooten K, Spack L, de Alencastro LF, Terradellas J (1996) Irgarol 1051, an antifouling compound in fresh water sediment and biota of lake Geneva. *Bull Environ Contam Toxicol* 57: 426-433.
58. Voulvoulis, M.D. Scrimshaw and J.N. Lester(1999), “Biocides from Antifouling Paints in the Aquatic environment”.

59. Walker WW, Cripe CR, Prichard PH (1998) Biological and abiotic degradation of xenobiotic compounds in in-vitro estuarine water and sediment/ water systems. Chemosphere 17;2255- 2271.

### **Πηγές από το διαδίκτυο**

1. AMBIO (2008) Advanced Nanostructured Surfaces for the Control of Biofouling. <http://www.ambio.bham.ac.uk/>.
2. EXTOKNET (2000) [www.ace.ace.orst.edu/info/extoknet/pips](http://www.ace.ace.orst.edu/info/extoknet/pips)
3. <http://www.elinyae.gr>

## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Abstract.....	4
Πρόλογος.....	5
Κεφάλαιο 1: Χρήση χρωμάτων στην Ναυτιλία.....	8
1.1 Αναγκαιότητα χρήσης χρωμάτων.....	8
1.2 Υφαλοχρώματα .....	10
1.2.1 Κατηγορίες Υφαλωχρωμάτων.....	11
1.3 Διαδικασία βαφής πλοίων.....	14
1.3.1 Η μέθοδος της αμμοβολής.....	14
Κεφάλαιο 2: Επιβλαβή χρώματα στην Ναυτιλία - Νομοθεσία.....	15
2.1 Απαγόρευση των TBT χρωμάτων.....	15
2.2 Νομοθεσία.....	17
Κεφάλαιο 3: Αντιρρυπαντικά - Οικολογικά χρώματα στην Ναυτιλία.....	20
3.1 Είδη χρωμάτων.....	22
3.2 Βιολογική απορρόφηση και βιοσυσσώρευση των προσθετικών βιοκτόνων.....	25
Επίλογος – Συμπεράσματα.....	27
Βιβλιογραφία.....	30