

ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΝΑΥΤΙΚΟΥ
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΠΛΟΙΑΡΧΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ: Νομοθεσία και Εφαρμογή Οικολογικών
Χρωμάτων στις Βαφές των Πλοίων



<http://www.chemist.gr/2014/03/10301/>

Σπουδαστής: Παπαφιλίππου Χρήστος
Καθηγητής: Γεωργίτσης Δήμος

Νέα Μηχανιώνα, 2016

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Χρήση Χρωμάτων στη Ναυτιλία	6
1.1 Σκοπός Χρήσης Χρωμάτων	6
1.1.1 Είδη θαλάσσιων μικροοργανισμών που επικαλύπτουν τα ύφαλα των πλοίων (Εικόνα 1.1), (Πίνακας 1.1).....	7
1.2 Τα Αντιρρυπαντικά Χρώματα ή Υφαλοχρώματα.....	8
1.2.1 Ιδιότητες Υφαλοχρωμάτων.....	10
1.2.2 Τύποι Υφαλοχρωμάτων.....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιοκτόνες Ουσίες Υφαλοχρωμάτων	12
2.1 Οι Οργανοκασσιτερικές Ενώσεις (Organotin -ΟΤ).....	12
2.1.1 Δομή των Οργανοκασσιτερικών Ενώσεων.....	12
2.1.2 Τοξικότητα των Οργανοκασσιτερικών Ενώσεων.....	12
2.1.3 Τύχη των Οργανοκασσιτερικών Ενώσεων στο Θαλάσσιο Περιβάλλον	15
2.2 Βιοκτόνες Ουσίες Υφαλοχρωμάτων Νέας Γενιάς.....	17
2.2.1 Είδη Βιοκτόνων Ουσιών.....	18
2.2.2 Τύχη των Βιοκτόνων Ουσιών στο Θαλάσσιο Περιβάλλον	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αρχές Τοξικολογίας.....	27
3.1 Εισαγωγή	27
3.2 Κατηγορίες Τοξικότητας	27
3.3 Δείκτες Τοξικότητας.....	27
3.4 Μέθοδοι Εκτίμησης Τοξικότητας.....	28
3.4.1 Μέθοδος Εκτίμησης Τοξικότητας σύμφωνα με τον ASTM (1993).....	30
3.4.2 Μέθοδος Εκτίμησης Τοξικότητας σύμφωνα με τον OECD (1981)	31
3.4.3 Κριτήρια Καταλληλότητας της Μεθόδου Εκτίμησης Τοξικότητας.....	31
3.5 Τρόποι Αλληλεπίδρασης των Χημικών Ουσιών	32
3.6 Τοξικότητα Μιγμάτων Χημικών Ουσιών	32
3.7 Επιπτώσεις Τοξικότητας στους Οργανισμούς.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Νομοθεσία	35
ΕΠΙΛΟΓΟΣ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	38
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΕΣ	39

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στη ναυτιλία (υφαλοχρώματα) και η επίδραση που έχουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα.

Αρχικά γίνεται αναφορά στα είδη και τα χαρακτηριστικά των υφαλοχρωμάτων καθώς και στην αναγκαιότητα χρήσης τους. Επίσης περιγράφονται οι διάφοροι μικροοργανισμοί που προσκολλώνται στα ύφαλα των πλοίων.

Στη συνέχεια μελετώνται όλες οι βιοκτόνες ουσίες ως προς τη δομή τους, την αποικοδόμηση τους και τον βλαπτικό τους χαρακτήρα. Οι οργανοκασιτερικές ενώσεις (τριβουτυλοκασιτέρος- TBT) αποδείχθηκαν πολύ τοξικές για το θαλάσσιο περιβάλλον και αντικαταστάθηκαν από προϊόντα που έχουν σαν βάση τα οξείδια του χαλκού με οργανικά ενισχυτικά βιοκτόνα (υφαλοχρώματα νέας γενιάς).

Κατόπιν, παρουσιάζονται βασικές αρχές περιβαλλοντικής τοξικολογίας, οι οποίες μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για το πόσο τοξική μπορεί να είναι μία ουσία, τους τρόπους με τους οποίους αλληλεπιδρούν οι χημικές ουσίες μεταξύ τους, τις ιδιότητες των μιγμάτων και τις αρνητικές επιπτώσεις έναντι στο γενετικό υλικό.

Επιπλέον, αναφέρεται η υφιστάμενη νομοθεσία από διεθνής οργανισμούς σχετικά με την απαγόρευση της χρήσης του TBT στα υφαλοχρώματα, καθώς και μέτρα πρόληψης της μόλυνσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Τέλος αναλύονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία αυτή, και παρατίθενται οι βιβλιογραφικές πηγές που χρησιμοποιήθηκαν για την ολοκλήρωσή της.

ABSTRACT

This paper focuses on the study of the paints used in shipping (marine paints) and on the impact they have on the marine ecosystem.

Firstly, there is reference to the paint types and their characteristics as well as to the necessity to use them. Also, the various microorganisms attached to the ship bottom lines are described.

Next, the structure, the dissolution and the harmful character of all the bio-pesticides substances are examined. The organic tin combinations (TBT) proved extremely toxic for the marine environment and were replaced by products based on copper oxides with organic reinforced bio-pesticides (new generation marine paints).

Then, basic principles of environmental toxicology are presented, providing information on how toxic a substance may be, on the ways in which chemical substances interact with each other and on the properties of mixtures and their full impact on the genetic material.

In addition, there is mention of the existing legislation of international organizations which forbids the use of TBT in marine paints and indicates the measures to prevent sea pollution.

Finally, the conclusions drawn from this paper are analyzed and the bibliography sources used for its completion are listed.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εμπορική ναυτιλία είναι ένας από τους μεγαλύτερους παράγοντες εξέλιξης και διάδοσης του εμπορίου παγκοσμίως συμβάλλοντας σημαντικά στην ανάπτυξη 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.

Ωστόσο τα πλοία, όπως και όλοι οι τρόποι μεταφοράς που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, εκπέμπουν διοξείδιο του άνθρακα και απελευθερώνουν μια πληθώρα άλλων ρύπων με αποτέλεσμα την επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

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.

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.

Έρευνες έδειξαν πώς τα χρώματα που χρησιμοποιούνται για τις βαφές των πλοίων είναι τοξικά και επικίνδυνα για τη θαλάσσια χλωρίδα και πανίδα με αποτέλεσμα την περαιτέρω διαταραχή του οικοσυστήματος.

Οι ουσίες που περιέχονται στις βαφές αυτές, βασίζονται κυρίως σε οργανικές ενώσεις του κασσίτερου και κυρίως του βιοκτόνου **τριβουτυλο-κασσίτερου TBT**.

Ο τριβουτυλο-κασσίτερος παρουσιάζει μεγάλο συντελεστή βιοσυσώρευσης και προσβάλλει κυρίως τα οστρακοειδή.

Η τοξικότητα των ενώσεων αυτών έχει αρνητικές επιπτώσεις και στον άνθρωπο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Χρήση Χρωμάτων στη Ναυτιλία

1.1 Σκοπός Χρήσης Χρωμάτων

Στα ύφαλα των πλοίων αναπτύσσονται θαλάσσιοι μικροοργανισμοί που έχουν ως συνέπεια τη διάβρωση της επιφάνειας των πλοίων αλλά και την υδροδυναμική συμπεριφορά τους. Η ρύπανση στα πλοία προκαλεί ανομοιογένεια και τραχύτητα της επιφάνειας των εξωτερικών ελασμάτων με αποτέλεσμα, πέρα από την ανάπτυξη της βιολογικής διάβρωσης να προκύπτει αύξηση της αντίστασης του πλοίου. Η προσκόλληση των διάφορων φυκιών, οστράκων, αλγών και άλλων θαλάσσιων μικροοργανισμών στις επιφάνειες των πλοίων που βρίσκονται κάτω από την ίσαλο γραμμή, μπορούν να μειώσουν την ταχύτητα πλεύσης έως και 40% σε ένα έτος, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κατανάλωση καυσίμων και τα έξοδα συντήρησης.

Η ρύπανση εξαπλώνεται ραγδαία κατά την παραμονή του πλοίου σε λιμένες ή σε παράκτιες περιοχές γενικότερα. Η κατανομή των θαλάσσιων οργανισμών σπανίως είναι ομοιόμορφη, αφενός μεν λόγω των διαφορετικών συνθηκών ροής πάνω στη γάστρα, αφετέρου δε εξαιτίας των διαφορετικών τρόπων επικάθισης των ποικίλων οργανισμών. Ο χρόνος που απαιτείται για την προσκόλληση των μικροοργανισμών αυτών επάνω στη γάστρα του πλοίου κυμαίνεται από λίγες ώρες έως λίγες ημέρες, ενώ μερικά είδη οργανισμών μπορούν να προσκολληθούν και σε ταχύτητες του πλοίου άνω των τεσσάρων κόμβων.

Εξαιτίας του φαινομένου αυτού, οι άνθρωποι άρχισαν να χρησιμοποιούν διάφορες τοξικές χημικές ουσίες, όπως ελάσματα χαλκού με στόχο να καλύπτουν τα ύφαλα, ώστε να προστατεύουν τα πλοία τους από τη διάβρωση και να εξασφαλίζουν μια ασφαλέστερη και ταχύτερη πλεύση. Στη σύγχρονη εποχή γίνεται επίστρωση των υφάλων με χρώμα το οποίο χρησιμοποιείται σε υπερβολικό βαθμό, 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.

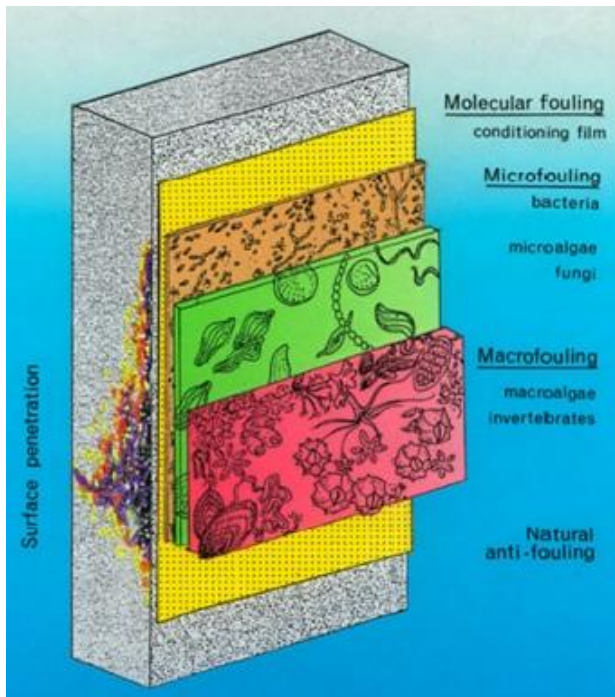
1.1.1 Είδη θαλάσσιων μικροοργανισμών που επικαλύπτουν τα ύφαλα των πλοίων (Εικόνα 1.1), (Πίνακας 1.1).

- 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.
- 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.

- "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.



Εικόνα1.1. Μοριακή επικάλυψη από βακτήρια, μικροφύκη, μύκητες και μακρο-επικάλυψη από μακροφύκη και ασπόνδυλα. (Πηγή: NERC News 1995, Candries, 2000)

Οργανισμός	Αριθμός ειδών
Βακτήρια	37
Μύκητες	14
Διάτομα	111
Φύκη	452
Πρωτόζωα	99
Σπόγγοι	33
Κνιδόζωα ή κοιλεντερόζωα	286
Δακτυλιοσκώληκες	108
Κτενοφόρα	139
Αρθρόποδα	292
Εχινόδερμα	19
Χορδωτά	127
Άλλα ασπόνδυλα	29
Σύνολο	1746

Πίνακας 1.1 Είδη θαλάσσιων οργανισμών που αποικίζουν επιφάνειες βυθισμένες στο νερό.

(Πηγή: (Omae, 2003a)

1.2 Τα Αντιρρυπαντικά Χρώματα ή Υφαλοχρώματα

Για την αντιμετώπιση της επικάλυψης των υφάλων των πλοίων χρησιμοποιούνται τα αντιρρυπαντικά χρώματα. Τα χρώματα αυτά απελευθερώνουν βιοκτόνες ουσίες οι οποίες παρεμποδίζουν την ανάπτυξη της θαλάσσιας πανίδας και χλωρίδας. Είναι ένας ειδικός τύπος χρώματος τελικής επίστρωσης και χρησιμοποιούνται για την τελική επίστρωση των υφάλων των πλοίων, με προορισμό τη δηλητηρίαση των θαλάσσιων οργανισμών ή τον εκφυλισμό των φυτικών οργανισμών που προσκολλώνται στο σκάφος.

Για δηλητηριώδη ουσία συνήθως χρησιμοποιούνται ενώσεις χαλκού ή υδραργύρου. Τα περισσότερα από τα δηλητήρια που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν έχουν μεταλλική ή οργανομεταλλική σύσταση. Άλλα βιοενεργά δηλητήρια που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι η στρυχνίνη και τα οξειδία του ψευδαργύρου, του αντιμονίου και του μολύβδου. Για να δράσει το δηλητήριο και να σκοτώσει τους οργανισμούς, ζωικούς ή φυτικούς, πρέπει να εισχωρήσει στον οργανισμό τους. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας άλλης ουσίας που προστίθεται στο χρώμα και η οποία έχει σκοπό να διαλύσει τα λίπη που υπάρχουν στη σύνθεση των ιστών της μεμβράνης τους, για να εισχωρήσει το δηλητήριο στο σώμα αυτών των οργανισμών.

Η μεγαλύτερη δυσκολία που συναντάνε οι κατασκευαστές αυτών των χρωμάτων, είναι η σύνθεση τέτοιας μεμβράνης, από την οποία να ρέει δηλητήριο σ' όλο το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δύο δεξαμενισμών (ένας χρόνος).

Για την πραγματοποίηση αυτού του σκοπού εφαρμόζονται δύο τρόποι:

- a) Η μεμβράνη του χρώματος διαλύεται βαθμιαία με την ενέργεια του νερού, αποκαλύπτοντας συνεχώς τα δηλητήρια που υπάρχουν μέσα της και
- b) Το χρώμα περιέχει συνδετικό μέσο αδιάλυτο στο νερό, επιτρέποντας όμως τη βαθμιαία διάχυση του δηλητηρίου απ' το εσωτερικό της μεμβράνης του χρώματος στην επιφάνειά της.

Οι κατασκευαστές χρωμάτων παράγουν διάφορους τύπους υφαλοχρωμάτων, όπου ο κάθε τύπος είναι κατάλληλος για τις ειδικές συνθήκες που επικρατούν σε μια θαλάσσια περιοχή (π.χ. τροπική, εύκρατη ζώνη κ.τ.λ.).

Η προστασία του σκάφους από τη ρύπανση με τα υφαλοχρώματα αυτού του τύπου ωστόσο δεν δίνουν οριστική λύση. Για το λόγο αυτό γίνονται δοκιμές για να χρησιμοποιηθούν στα χρώματα ραδιενεργά ισότοπα.

Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζεται η ιστορία της χρήσης των υφαλοχρωμάτων.

Παλαιότερα	Ελάσματα χαλκού πάνω σε ξύλινες επιφάνειες
2000 π.Χ.	Επικάλυψη των σκαφών με κομμάτια χαλκού (copper bolts) και ελάσματα μολύβδου
300 π.Χ.	Χρώματα από κερί ή πίσσα με κύριο συστατικό τις ενώσεις του αρσενικού, του θείου κ.τ.λ.
19 ^{ος} αιώνας	Πρώτη βιομηχανική χρήση υφαλοχρωμάτων (σουλφίδια του χαλκού)
Πριν τη δεκαετία του 1960	Συμβατικά υφαλοχρώματα με βάση το οξείδιο του χαλκού, οργανικές ενώσεις του υδραργύρου, του μολύβδου, του αρσενικού, των αλογόνων και του θείου
1960-	Οργανοκασσιτερικές ενώσεις
1974-	Συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα
1980-	Πολυμερείς ενώσεις του πυριτίου
1990-	Υφαλοχρώματα χωρίς τριβουτυλοκασσίτερο

Πίνακας 1.2 Ιστορία των υφαλοχρωμάτων

(Πηγή: Omae, 2003a).

1.2.1 Ιδιότητες Υφαλοχρωμάτων

Οι ιδιότητες των υφαλοχρωμάτων εξαρτώνται από τις παρακάτω παραμέτρους:

- ✓ 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.

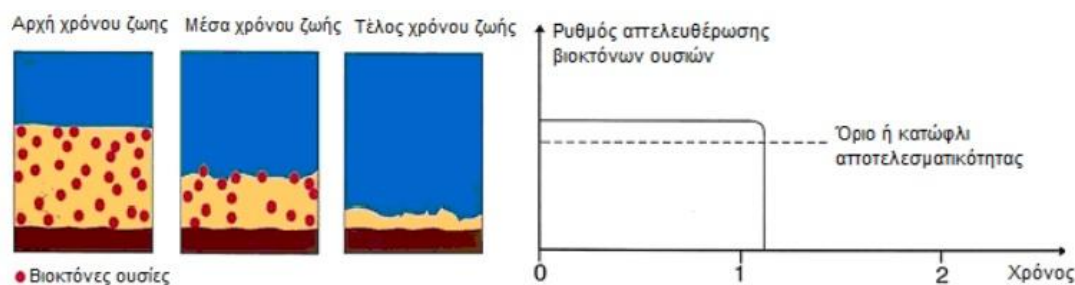
Ο χρόνος ζωής του υφαλοχρώματος εξαρτάται από:

- 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.

1.2.2 Τύποι Υφαλοχρωμάτων

- i. Υφαλοχρώματα των οποίων οι βιοκτόνες ουσίες περιέχονται σε μία διαλυτή μήτρα (soluble matrix) (Εικόνα 1.2)



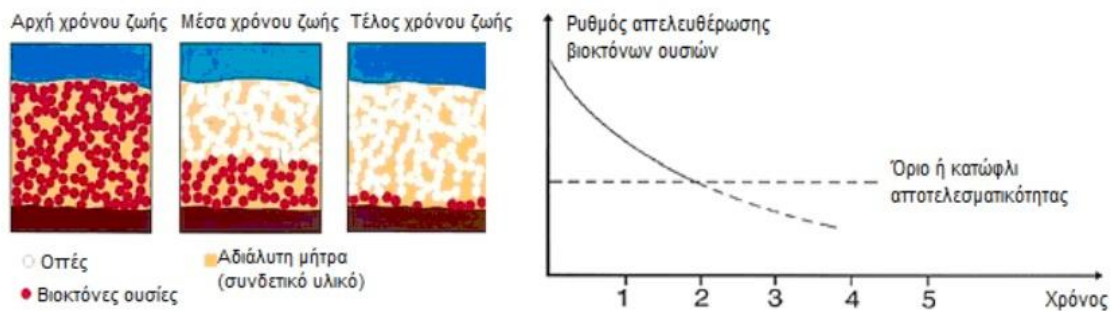
Εικόνα 1.2. Υφαλοχρώματα με διαλυτή μήτρα (με κόκκινες βούλες φαίνονται τα μόρια της βιοκτόνου ουσίας), (Almeida et al., 2007).

Περίοδος Εφαρμογής: δεκαετία '50

Βιοκτόνες Ουσίες: οξείδια χαλκού, αρσενικού, ψευδαργύρου, υδραργύρου, σιδήρου.

Διάρκεια Αποτελεσματικής Δράσης: 6-12 μήνες

ii. Υφαλοχρώματα με μη διαλυτή μήτρα (insoluble matrix) (Εικόνα 1.3)



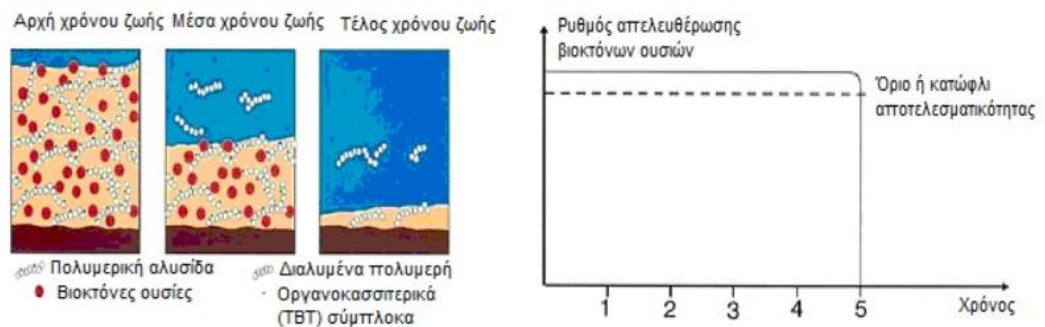
Εικόνα 1.3. Υφαλοχρώματα με μη διαλυτή μήτρα (με κόκκινες βούλες φαίνονται τα μόρια της βιοκτόνου ουσίας, ενώ με λευκές βούλες οι πόροι που σχηματίζονται στην αδιάλυτη μήτρα με τη σταδιακή απελευθέρωση των βιοκτόνων ουσιών), (Almeida et al., 2007).

Περίοδος Εφαρμογής: 1955

Βιοκτόνες Ουσίες: οξειδία χαλκού, ψευδαργύρου.

Διάρκεια Αποτελεσματικής Δράσης: 18-24 μήνες

iii. Συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα (shelf-polishing copolymer paints) (Εικόνα 1.4)



Εικόνα 1.4. Υφαλοχρώματα με ακρυλικά πολυμερή με σύμπλοκα TBT δεσμευμένα στην πολυμερική αλυσίδα (Almeida et al., 2007).

Περίοδος Εφαρμογής: 1974-1985

Βιοκτόνες Ουσίες: κυρίως οξειδία του χαλκού, σύμπλοκα TBT.

Διάρκεια Αποτελεσματικής Δράσης: 5 έτη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιοκτόνες Ουσίες Υφαλοχρωμάτων

2.1 Οι Οργανοκασσιτερικές Ενώσεις (Organotin -OT)

Ο κασσίτερος είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Sn, ατομικό αριθμό 50 και ατομική μάζα 118,69 amu. Ανήκει στα βαρέα μέταλλα. Η παγκόσμια παραγωγή φτάνει τους 300.00 τόνους ετησίως.

2.1.1 Δομή των Οργανοκασσιτερικών Ενώσεων

Οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου είναι τυπικές οργανομεταλλικές ενώσεις, (ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα-μετάλλου). Ο γενικός τύπος είναι $R_n SnX_{(4-n)}$, όπου:

R είναι ένα αλκύλιο ή μία κυκλική ομάδα

X είναι ένα ανιόν όπως π.χ. αλογοανιόν, ανιόν οργανικού οξέος, υδροξείδιο κ.α.

n είναι ένας αριθμός 1-4.

Οι κυριότερες οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου που αποδεσμεύονται στο περιβάλλον είναι οι μονο-βούτυλο κασσίτερος, δι-βούτυλο κασσίτερος, τρι-βούτυλο κασσίτερος, τρι-φαίνυλο κασσίτερος, δι-μέθυλο κασσίτερος, τρι-κυκλοξέυλο κασσίτερος, δι-όκτυλο κασσίτερος.

2.1.2 Τοξικότητα των Οργανοκασσιτερικών Ενώσεων

Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις είναι γενικά τοξικές και η τοξικότητα αυτή ποικίλει ανάλογα με τον αριθμό και το χημικό τύπο της ομάδας R. Μέγιστη οξεία τοξικότητα εμφανίζουν οι τρι- οργανοκασσιτερικές. Είναι σχετικά αδιάλυτες στο νερό, λιποδιαλυτές και σχετικά σταθερές στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μεγάλο συντελεστή βιοσυσσωρεύσης. Η συνεχώς αυξανόμενη χρησιμοποίησή τους και η κατάληξή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον αποτελεί ένα σημαντικό κίνδυνο για τους θαλάσσιους οργανισμούς και τα θαλάσσια οικοσυστήματα. Ειδικά για τους υδρόβιους οργανισμούς τοξικότερες είναι οι ενώσεις του τριβουτυλοκασσιτέρου(tributyltin-TBT).

Η τοξικότητα της συγκέντρωσης του TBT σε υδάτινο περιβάλλον μεταβάλλεται ανάλογα τη θερμοκρασία, το PH, τη σκληρότητα του νερού, το μέγεθος και τη φύση των οργανισμών καθώς επίσης και από τα αιωρούμενα στερεά και διαλυμένα οργανικά σωματίδια.

Πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί για την τοξικότητα του TBT, χωρίς όμως ακριβή αποτελέσματα, αφού δεν μπορεί να μετρηθεί η πραγματική συγκέντρωση της

ουσίας στο νερό λόγω της πιθανότητας αποικοδόμησης της και της προσρόφησης της στα τοιχώματα των οργάνων που χρησιμοποιούνται. Στον πίνακα 2.1 δίνονται οι συγκεντρώσεις TBT σε δείγματα θαλασσινού νερού, σε περιοχές της Β. Αμερικής και Ευρώπης.

Περιοχή	Συγκέντρωση (μg/l)
San Diego Galifornia USA	0.1-1.0
Chesapeake Bay USA	<0.01-0.46
Porte Hope, Ontario, Καναδάς	2.34
Öresund Δανία	0.63-2.64
Arcachon Γαλλία	0.1-0.3
Torquay Harbor Αγγλία	0.23-0.56
Brixham Harbor Αγγλία	0.15-0.20
Plymouth Harbor Αγγλία	0.85-0.88
Essex Marina Αγγλία	0.40-3.13
Brighton Marina Αγγλία	<0.08

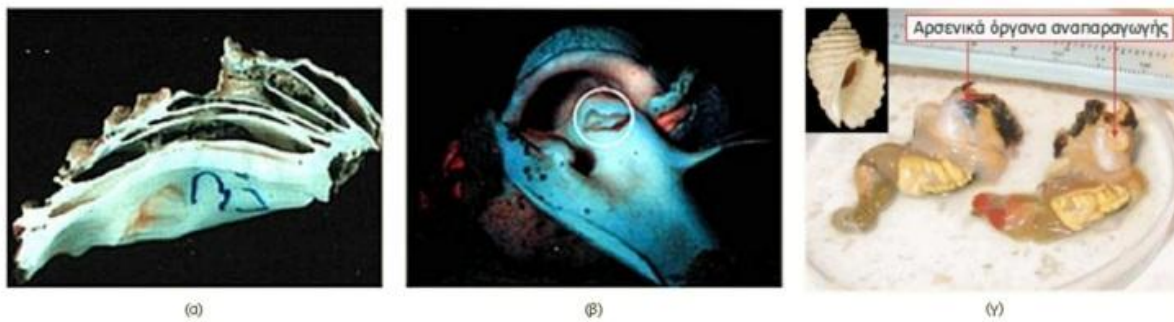
Πίνακας 2.1 Συγκεντρώσεις TBT (μg/l) σε δείγματα θαλασσινού νερού διαφόρων περιοχών της Β. Αμερικής και Ευρώπης

(Πηγή: Φυτιανός Κ. "Η ρύπανση των θαλασσών", Θεσσαλονίκη 1996)

Ο TBT χρησιμοποιήθηκε σαν προσθετικό χρωμάτων για πλοία στις αρχές της δεκαετίας του '60. Η χρήση τους αυξήθηκε μετά το 1974 με την εφαρμογή των αυτολειαινόμενων υφαλοχρωμάτων.

Από τα χρώματα, ο TBT κατέληξε στα γύρω νερά, όπου προκάλεσε τοξική δράση στα ζώα και τα φυτά. Στις αρχές της δεκαετίας του 1980, διαπιστώθηκε η οξεία τοξικότητα του TBT στην υδρόβια χλωρίδα και πανίδα του οικοσυστήματος.

Η πιο υψηλή δράση παρατηρείται στα όστρακα, στους μύκητες, στα φύκη, τα μαλάκια και τα νεαρά ψάρια. Επίσης είναι ιδιαίτερα τοξικό και θανατηφόρο σε μια ποικιλία πλαγκτονικών οργανισμών, περιλαμβάνοντας τις κάμπιες μαλακίων που είναι 10-100 φορές πιο ευαίσθητες από τα ώριμα. Στα όστρακα προκαλεί πάχυνση των κελυφών τους, μειώνοντας σημαντικά το μέγεθος του ζώου στο εσωτερικό, κάτι το οποίο τα καθιστά μη εμπορεύσιμα. Επιπλέον διαταράσσει το ορμονικό σύστημα των θηλυκών οργανισμών, προκαλώντας την εμφάνιση αρσενικών χαρακτηριστικών σε θηλυκά άτομα (imposex) (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1. Αποτελέσματα χρόνιας έκθεσης σε TBT: (α) Πάχυνση κελύφους στρειδιού. (β) Εμφάνιση αρσενικών χαρακτηριστικών σε θηλυκό οστρακόδερμο. (γ) Θηλυκό (αριστερά) και αρσενικό (δεξιά) οστρακόδερμο *Thais orbita* (χωρίς κέλυφος). Τυπική περίπτωση **imposex** όπου στο θηλυκό είδος έχει αναπτυχθεί αρσενικό όργανο αναπαραγωγής (Πηγή: Cockburn Sound Management Council Community Summary Paper ,February 2006)

Στις εγκαταστάσεις θαλάσσιων καλλιεργειών όπου χρησιμοποιήθηκε ο TBT, ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις στη σάρκα σολομών που εκτρέφονται σε αυτές. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις δεν καταστρέφονται με το μαγείρεμα.

Στον πίνακα 2.2 δίνεται η τοξικότητα του TBT σε διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς καθώς και τα επίπεδα των συγκεντρώσεων που ανιχνεύθηκαν σε αυτούς.

Το 2001 ο Διεθνής Οργανισμός Θάλασσας (International Maritime Organization-IMO), πρότεινε την απαγόρευση της χρήσης του TBT διεθνώς από το 2003, ώστε από το 2008 να μην υπάρχει πλέον TBT στα ύφαλα των πλοίων.

Η χρήση του τριβουτυλοκασσίτερου ως βιοκτόνο σε υφαλοχρώματα έχει περιοριστεί σημαντικά σήμερα, έπειτα από έρευνες που αποδεικνύουν την ιδιαίτερη τοξική του δράση. Ωστόσο μελέτες έδειξαν ότι η ρύπανση από υπολείμματα των συστατικών των οργανοκασσιτερικών ενώσεων είναι εκτεταμένη με αρνητικές συνέπειες στο οικοσύστημα, έστω και αν τα επίπεδα συγκέντρωσης του TBT μειώθηκαν σε σημαντικό βαθμό λόγω της απαγόρευσής του.

Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις έχουν αντικατασταθεί από προϊόντα που βασίζονται σε οξείδια του χαλκού με οργανικά ενισχυτικά βιοκτόνα (υφαλοχρώματα νέας γενιάς).

Είδος οργανισμού	Τοξικότητα	Επίπεδα συγκεντρώσεων (ppb)
Ψάρια		
Σολωμός (<i>Salmo gairdneri</i>)	96-hr LC ₅₀ 6,27-7,8 ppb	4,1-11,0
<i>Lepomis macrochirus</i>	96-hr LC ₅₀ 5,6-10 ppb	5,6-14,0
<i>Ictalurus punctatus</i>	96-hr LC ₅₀ 7,3-20 ppb	7,5-28
Άλγη		
Διάτομα (<i>Skeletonema costatum</i>)	72-LC ₅₀ 0,33 ppb	0,5-25,0
Οστρακοειδή		
Γαρίδες (<i>Crangon</i> <i>Crangon</i>)	96-hr LC ₅₀	Δεν αναφέρονται
προνύμφες	1,5 ppb	"
ενήλικες	41 ppb	"
<i>Acartia tonsa</i>	72 hr LC ₅₀ 2,1 ppb 96 hr LC ₅₀ 1,0 ppb 144 hr LC ₅₀ 0,4 ppb	0,3-3,0
Αστακός (<i>Homarus</i> <i>americanus</i>)	90% παρεμπόδιση ανάπτυξης στα 1 ppb	1,0-20
προνύμφες		
Μαλάκια		
Μύδια (<i>mytilus</i> <i>edulis</i>)		0,24±0,23 έως
αυγά	Παρεμπόδιση ανάπτυξης 0,24 ppb	2,62±1,09
προνύμφες	48 hr LC ₅₀ 2,3 ppb	
Στρείδια (<i>crassostrea</i> <i>gigas</i>)		0,24±0,23 έως
αυγά	Παρεμπόδιση ανάπτυξης 0,24 ppb	2,62±1,09
προνύμφες	48 hr LC ₅₀ 1,6 ppb	

Πίνακας 2.2 Τοξικότητα του TBT σε διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς και συγκεντρώσεις (μg/g) που ανιχνεύθηκαν σε αυτούς.

(Πηγή: Φυτιανός Κ. "Η ρύπανση των θαλασσών", Θεσσαλονίκη 1996)

2.1.3 Τύχη των Οργανοκασσιτερικών Ενώσεων στο Θαλάσσιο Περιβάλλον

Τα τοξικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται στα υφαλοχρώματα, όπως και ο TBT, αποτελούν πηγές εισόδου βαρέων μετάλλων στις θάλασσες. Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους δεν αποικοδομούνται

με φυσικές διεργασίες στα νερά, και έτσι παραμένουν στο περιβάλλον για αρκετό χρονικό διάστημα.

Οι παράγοντες που καθορίζουν τη συγκέντρωσή τους στο θαλασσίνο νερό είναι οι εξής:

- Διάλυση
- Διασπορά
- Καθίζηση
- Προσρόφηση
- Απορρόφηση

Διάλυση και διασπορά: Είναι φυσικές διεργασίες που πραγματοποιούνται καθώς τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο θαλασσίνο νερό και διαλύονται σε αυτό, ενώ ταυτόχρονα λόγω των ρευμάτων και της διάχυσης μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις από το σημείο εισόδου τους. Με την είσοδό τους στη θάλασσα, γίνεται ταυτόχρονη οξείδωση και αραίωση, που έχει σαν αποτέλεσμα την μερική διαλυτοποίηση των ιχνοστοιχείων. Πριν τη διαλυτοποίηση αυτή, το μεγαλύτερο ποσοστό των βαρέων μετάλλων καθιζάνει με τα οργανικά και ανόργανα σωματίδια και εναποτίθενται στα ιζήματα.

Καθίζηση: Η καθίζηση λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός στοιχείου είναι μεγαλύτερη από τη διαλυτότητα της λιγότερο διαλυτής ένωσης που μπορεί να δημιουργηθεί από το στοιχείο και τα ιόντα που βρίσκονται στο θαλασσίνο νερό, οπότε η αντίστοιχη ένωση καθιζάνει. Τα βαρέα μέταλλα στο θαλασσίνο νερό βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές που προβλέπει το γινόμενο διαλυτότητάς τους.

Προσρόφηση: Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να απομακρυνθούν από το θαλασσίνο νερό με προσρόφησή τους στην επιφάνεια φυτοπλαγκτονικών οργανισμών και ενώσεων σε σωματιδιακή μορφή.

Απορρόφηση: Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στη θάλασσα καθορίζεται από την απορρόφηση και την ανακατανομή των μετάλλων από θαλάσσιους οργανισμούς. Η κάθετη κατανομή των μετάλλων στο θαλασσίνο νερό επηρεάζεται σημαντικά από τη βιολογική δράση και κυρίως όταν υπάρχει υψηλή βιολογική παραγωγή λόγω αφθονίας θρεπτικών συστατικών.

2.2 Βιοκτόνες Ουσίες Υφαλοχρωμάτων Νέας Γενιάς

Μετά την απαγόρευση του TBT στα υφαλοχρώματα, υπήρξε άμεση ανάγκη αντικατάστασης τους με υφαλοχρώματα νέας γενιάς "φιλικότερων" προς το περιβάλλον. Τα υφαλοχρώματα αυτά βασίστηκαν σε κράματα, ανόργανες και οργανικές ενώσεις χαλκού, που σχηματίζουν ιόντα χαλκού με την είσοδο τους στο νερό, τα οποία είναι τοξικά σε οργανισμούς (οστρακοειδή, προνύμφες, πλήθος φυτοπλαγκτονικών οργανισμών). Ωστόσο, ορισμένα είδη φυκιών παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ανθεκτικότητα σε αυτά. Για την προστασία από αυτά τα ανθεκτικά είδη, προστίθενται στα υφαλοχρώματα οργανικές βιοκτόνες ενώσεις, ενισχυτικές της δράσης του χαλκού (antifouling booster biocides). Οι περισσότερες από αυτές είναι γνωστά φυτοφάρμακα (ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα ή βακτηριοκτόνα), που χρησιμοποιούνται εδώ και χρόνια στη γεωργία.

Υπολογίζεται ότι παγκοσμίως, υπάρχουν περίπου δεκαοκτώ ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες που προστίθενται στα υφαλοχρώματα:

- *benzamide*
- *chlorothalonil*
- *copper pyrithione*
- *dichlofluanid*
- *diuron*
- *fluorofolpet*
- *Irgarol 1051*
- *Sea-Nine 211*
- *Mancozeb*
- *Maneb*
- *Polyphase*
- *pyridine-triphenyl-borane* <http://www.geoponikokentrovoxas.4ty.gr/>
- *TCMS (2,3,5,6-tetrachloro-4-methylsulfonyl)pyridine*
- *TCMTB [2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole]*
- *Thiram, tolyfluanid*
- *zinc pyrithione (ZPT)*
- *ziram*
- *Zineb*



Μετά την έναρξη της χρήσης των νεότερων υφαλοχρωμάτων (1993), δημοσιεύθηκε πλήθος εργασιών που απέδειξαν την παρουσία των συνοδευτικών φυτοφαρμάκων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Το Irgarol 1051 και το Diuron είναι τα τοξικότερα και αποδείχθηκε η συνεργιστική δράση τους με τον χαλκό. Λόγω της ισχυρής τοξικότητας των Irgarol 1051 και Diuron, πολλές χώρες απαγόρεψαν τη χρήση τους σε μικρά σκάφη αναψυχής. Στην Ελλάδα διαπιστώθηκε η παρουσία των

Irgarol 1051, Dichlofluanid και Chlorothalonil στα ιζήματα και των Irgarol 1051 και Diuron και των μεταβολιτών τους στο νερό, στα ιζήματα και σε οργανισμούς. Εντυπωσιακό είναι το ότι σε όλα τα δείγματα θαλασσινού νερού και ιζημάτων από τις μαρίνες της Αττικής και το λιμάνι του Πειραιά ανιχνεύθηκαν Irgarol 1051 και Diuron, ενώ για πρώτη φορά διαπιστώθηκε η παρουσία του Irgarol 1051 και σε οργανισμούς (μύδια).

Ουσία	Άλλη Εφαρμογή
Chlorothalonil	Γεωργία (μυκητοκτόνο), χρώματα, κόλλες
Dichlofluanid	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
Diuron	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
<i>TCMTB</i>	Γεωργία (μυκητοκτόνο), συντηρητικό ξυλείας, βιομηχανία δερμάτων
Zinc pyrithione	Γεωργία (βακτηριοκτόνο, μυκητοκτόνο), υγρά λουσίματος
Irgarol 1051	Γεωργία (ζιζανιοκτόνο)
Maneb	Γεωργία (μυκητοκτόνο),
Thiram	Γεωργία (μυκητοκτόνο),
Ziram	Γεωργία (μυκητοκτόνο),

Πίνακας 2.2 Άλλες εφαρμογές των βιοκτόνων ουσιών

Πηγή: (Voulvoulis et al., 1999).

2.2.1 Είδη Βιοκτόνων Ουσιών

Έπειτα από την σταδιακή απαγόρευση της τοξικής ουσίας TBT (IMO, 1996), τα οξειδία του χαλκού αποτελεί μέχρι και σήμερα το κύριο συστατικό σχεδόν όλων των τύπων υφαλοχρωμάτων. Οι κυριότερες βιοκτόνες ουσίες είναι οι εξής:

➤ Οξείδιο του χαλκού (cuprous oxide- Cu_2O)

Το οξείδιο του χαλκού είναι ένα μονοσθενές, φωτεινό κόκκινο στερεό σε σκόνη, σχεδόν αδιάλυτο στο καθαρό νερό (Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2 Φυσική μορφή του οξειδίου του χαλκού

(Πηγή: <http://el.swewe.org/>)

Στο θαλάσσιο περιβάλλον, το οξείδιο του χαλκού διαλύεται εξαιτίας της παρουσίας ιόντων και του διαλυμένου οξυγόνου που βρίσκεται σε αυτό (Cu^{2+}). Αυτό αποτελεί και την κύρια βιοκτόνο μορφή προερχόμενη από το οξείδιο του χαλκού.

Εκτός από τα οξείδια του χαλκού, χρησιμοποιούνται κι άλλες ενώσεις του χαλκού σαν βιοκτόνοι παράγοντες των υφαλοχρωμάτων (Πίνακας 2.3).

Μεταλλικός χαλκός	Cu
Κράματα χαλκού	Cupronickel : Cu-Ni (90-10%, 70-30%), Cu-Ni-M (M=Cr, Fe, Co, Ti, Zr, Nb, Ta, V, P, Ga, In, Ag), (Cu + Ni \geq 80%), Cu-As (As=0.34%) Aluminum bronze (Cu=89.22%, Al=7.20%), Aluminum brass (Cu=76.31%, Zn= 21.36% Al=1.99%)
Ανόργανες ενώσεις του χαλκού	Cu_2O , μίγμα Cu_2O και CuO , μίγμα Cu_2S και CuS , CuSCN
Οργανικές ενώσεις του χαλκού	PhCu , $\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CuLi}$, $\text{EtCu}(\text{CN})\text{Li}$ BuCuBF_3
Αρωματικές ενώσεις του χαλκού	Copper pyrithione, copper picolinic acid amide, acetylacetone copper aluminum, ethylenediamine copper aluminum

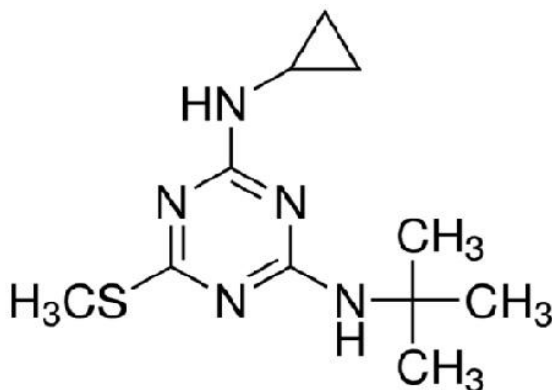
Πίνακας 2.3 Βιοκτόνοι παράγοντες με βάση το χαλκό Πηγή : (Omae, 2003a).

➤ 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 Irgarol 1051 ανήκει στη χημική κατηγορία των συμμετρικών τριαζινών που είναι γνωστές ως αναστολείς της φωτοσύνθεσης. Το Irgarol 1051 δεν διασπάται εύκολα σε θαλάσσιο περιβάλλον. Το κύριο προϊόν της διάσπασης είναι κυρίως το 2-μεθυλθιο-4-τερβουτυλαμινο-6-αμινο-τριαζίνη (Εικόνα 2.3).

Επειδή το Irgarol 1051 είναι φυτοφάρμακο που εμποδίζει την φωτοσύνθεση, είναι πολύ πιο τοξικό σε φυτά από ότι σε ζώα. Έχει μια μέτρια πιθανότητα βιοσυγκέντρωσης, αλλά όπως φαίνεται είναι ταχέως εξαλείψιμη και δεν βιοσυσσωρεύεται. Δεν είναι μεταλλαξιογόνο, εμβρυοτοξικό και δεν προκαλεί τερατογενέσεις.



Εικόνα 2.3 Χημικός τύπος της 2-μεθυλθιο-4-τερβουτυλαμινο-6-αμινο-τριαζίνης

(Πηγή: <http://www.sigmaaldrich.com/>)

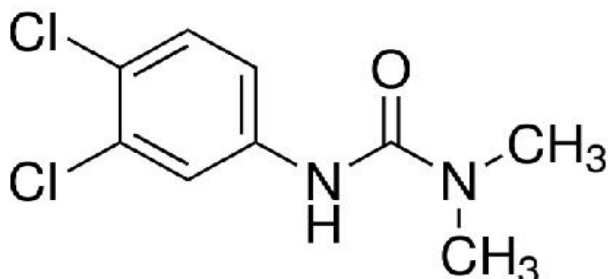
➤ Diuron

Το diuron (Εικόνα 2.4) είναι ένα φαινύλιο ζιζανιοκτόνο, το οποίο χρησιμοποιείται από το 1950 και η χρήση του σχετίζεται κυρίως με τον έλεγχο των ζιζανίων σε μη αγροτικές εφαρμογές. Ανήκει στην κατηγορία των υποκατεστημένων ουριών οι οποίες προκύπτουν από την αντικατάσταση των υδρογόνων της ουρίας από διάφορους υποκαταστάτες.

Το diuron αναστέλλει τη φωτοσύνθεση, όπως όλα τα παράγωγα της ουρίας. Συγκεκριμένα δρα αναστέλλοντας την αντίδραση Hill της φωτοσύνθεσης. 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 Χρησιμοποιείται σαν επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο σε αρκετά είδη καλλιιεργειών.

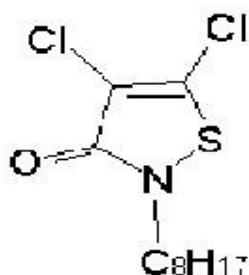
Είναι μία σχετικά υδατοδιαλυτή ουσία και για αυτό το λόγο προσροφάται πολύ δύσκολα στο ίζημα. Σε δείγματα θαλάσσιου ιζήματος που λήφθηκαν βρέθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις της συγκεκριμένης ουσίας αλλά πιστεύεται ότι οφείλεται στην παρουσία υφαλοχρώματος στο δείγμα.



Εικόνα 2.4 Χημικός τύπος του diuron
(Πηγή: <http://www.sigmaaldrich.com/>)

➤ Sea-Nine 211

Το Sea-Nine 211 (Εικόνα 2.5) 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 οξείδωση των αλκυλικών μεταβολιτών. Τα προϊόντα των αρχικών διασπάσεων είναι τα 4,5 διχλωρο-θιαζόλη και N-οκτυλοκαρδαμικό οξύ. Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί συχνή εμφάνιση του Sea-Nine 211.



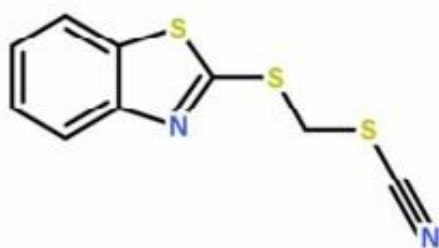
Εικόνα 2.5 Χημικός τύπος του sea-nine 211

(Πηγή: <http://www.uoi.gr/research/labs/envitech/Antifouling.htm>)

➤ TCMTB

Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε μαρίνες της μεσογείου και του Ηνωμένου Βασιλείου έδειξαν ότι δεν βρέθηκε η συγκεκριμένη ουσία.

Το TCMTB (Εικόνα 2.5) θεωρείται απίθανο να είναι επίμονο στο περιβάλλον. Εργαστηριακά πειράματα έδειξαν ότι το TCMTB συχνά διασπάται σε 2-μερκαπτομπενζοθιαζόλη (MBT) και σε 2-(μεθύλιο) μπενζοθιαζόλη (MTBT). Αυτό προφανώς προκύπτει από την υδρόλυση που ακολουθεί την βιολογική μεθυλίωση. Η διάρκεια ημισείας ζωής του TCMTB σε φυσικά θαλάσσια νερά έχει αναφερθεί ότι είναι 740 h. Το TCMTB διασπάται εύκολα (<0.5 h) με φωτόλυση.



Εικόνα 2.5 Χημικός τύπος του TCMTB

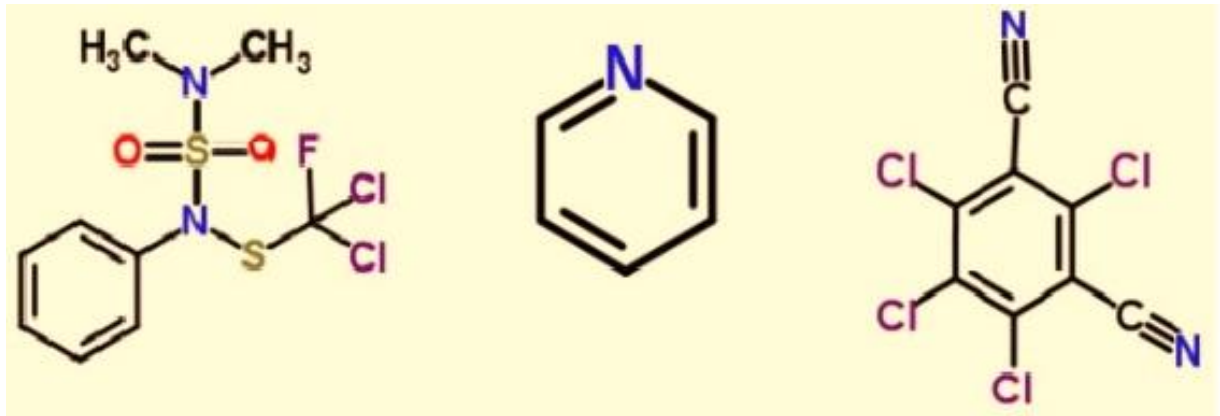
(Πηγή: <http://www.alibaba.com>)

➤ Dichlofluanid, Chlorothalonil, TCMS, Pyridine και Copper/zinc Pyrithione (CPT/ZPT)

Όλες οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για τις εν λόγω ουσίες που χρησιμοποιούνται στα υφαλοχρώματα, έχουν δείξει πως δεν συσσωρεύονται στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Το ZPT διασπάται σχετικά γρήγορα σε υδατικό περιβάλλον και φωτολύεται πολύ γρήγορα. Ωστόσο ο χρόνος ημισείας της υδρόλυσης είναι 96-120 ημέρες. Το αρχικό προϊόν της διάσπασης του ZPT έχει αναφερθεί ότι είναι το 2-πυριδίνη σουλφονικό οξύ με Zn^{2+} το οποίο ελευθερώνεται σε υδατική φάση.

Το dichlofluanid διασπάται ολοκληρωτικά έπειτα από 72 ώρες σε φυσικά νερά στους 25°C. Ο χρόνος ημισείας της διάσπασης του chlorothalonil είναι 4-150 ώρες σε φυσικά νερά. Όταν ενώνεται με το ίζημα θεωρείται ότι βιοδιασπάται (Εικόνα 2.6).



Εικόνα 2.6 Χημικοί τύποι των dichlofluanid, pyridine και chlorothalonil με τη σειρά που εμφανίζονται.

(Πηγή: <http://www.chemspider.com>)

➤ Zineb και Mancozeb

Το zineb διασπάται γρήγορα, μέσω της υδρόλυσης. Ο χρόνος ημισείας είναι 96 ώρες σε $\text{pH}=10$ και θερμοκρασία 20°C . Επίσης απορροφάται γρήγορα από το έδαφος με αποτέλεσμα την ταχεία διάσπασή του.

Το mancozeb θεωρείται ότι έχει παρόμοιο ρυθμό διάσπασης με το zineb.



Εικόνα 2.7 Χημικοί τύποι των mancozeb και zineb με τη σειρά που εμφανίζονται.

(Πηγή: <http://www.chemspider.com>)

➤ Thiram

Έχει αναφερθεί ότι το Thiram διασπάται γρήγορα μέσω υδρόλυσης και φωτοδιάσπασης, ειδικά κάτω από όξινες συνθήκες. Οι ακριβείς συνθήκες δεν αναφέρονται.

Εκτός από τις κύριες οργανικές ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες, υπάρχουν και δευτερεύουσες οι οποίες μπορεί να είναι επίσης ετεροκυκλικές αμίνες, αρωματικές αλογονούχες ενώσεις, φαινόλες, ενώσεις του θείου ή του φωσφόρου και άλλες όπως φαίνεται στον πίνακα 2.4.

1. Ετεροκυκλικές αμίνες
5,6-dihydroxy-3-(2-thienyl)-1,4,2-oxathiazine, 4-oxide
2,5,6-tribromo-1-methylgramine (3-dimethylaminomethyl-2,5,6-tribromo-1-methylindole)
2,3-dibromo-N-(6-chloro-3-pyridyl)succinimide
thiazoleureas
3-(3,4-dichlorophenyl)-5,6-dihydroxy-1,4,2-oxathiazine oxide
2-trifluoromethyl-3-bromo-4-cyano-5-parachlorophenyl pyritole
2. Αρωματικές αλογονούχες ενώσεις
2-bromo-4ε-chloroacetanilide
3. Φαινόλες
2,6-bis(2ε,4ε-dihydroxybenzyl)-4-methylphenyl
2,2-bis(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)propane
acylphloroglucinols: 2,6-diacyl-1,3,5-trihydroxybenzene
4. Σύμπλοκα φαινυλοβορικών αμινών
triphenylboron pyridine complex
alkyldiphenylboron isoquinoline complexes
triphenylboron octadecylamine complex
triphenylboron ethylenediamine complex
5. Άλλες αμίνες
guanidines: 1,3-dicyclohexyl-2-(3-chlorophenyl)guanidine
alkylamines: auryldimethylamine
6. Ενώσεις φωσφόρου
dialkylphosphonates: phosphoric acid di(2-ethylhexylester)
7. Ενώσεις θείου
alkyl haloalkyl disulfides: <i>n</i> -octylchloromethyl disulfide
4,5-dicyano-1,3-dithiole-2-thione
8. Άλλες ενώσεις
enzymes: endopeptidase

Πίνακας 2.4 Δευτερεύουσες οργανικές ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες των υφαλοχρωμάτων

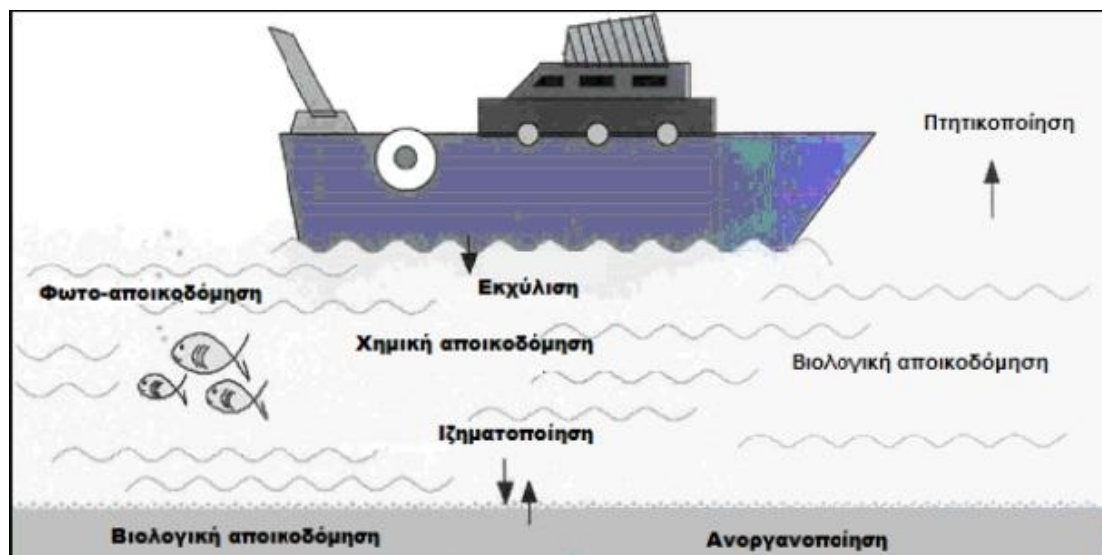
(Πηγή: Omae, 2003a).

2.2.2 Τύχη των Βιοκτόνων Ουσιών στο Θαλάσσιο Περιβάλλον

Όπως τα βαρέα μέταλλα, έτσι και οι διάφορες βιοκτόνες ουσίες, μετά την είσοδό τους στο θαλασσινό νερό και ανάλογα τη σύστασή τους, αποκτούν ορισμένες συμπεριφορές και εξελίσσονται με διαφορετικό τρόπο η κάθε μία, μέσα από πολύπλοκες διαδικασίες. (Εικόνα 2.5)

Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:

- Μεταφορά
- Πτητικότητα
- Διάσπαση
- Κατανομή στο ίζημα και στο νερό
- Βιοσυσσώρευση



Εικόνα 2.5 Διεργασίες που υφίστανται τα υφαλοχρώματα στο υδάτινο περιβάλλον

(Πηγή: Almeida et al, 2007)

Μεταφορά

Η μεταφορά μίας ουσίας στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τριών διεργασιών: Διασπορά, ιζηματοποίηση και διάχυση. Το φαινόμενο της διασποράς παρατηρείται όταν μια ουσία διαλύεται στο νερό. Στην ιζηματοποίηση η ουσία συνδέεται με το ίζημα, ενώ στη διάχυση τα μόρια της ουσίας μετακινούνται από περιοχές υψηλών συγκεντρώσεων σε περιοχές με χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

Μελέτες έχουν δείξει πώς η μεταφορά των ουσιών με διασπορά και ιζηματοποίηση είναι πιο συχνή σε περιοχές όπου δεν ανανεώνεται συχνά το νερό και υπάρχει έντονη δραστηριότητα πλοίων και σκαφών, όπως στις μαρίνες, ενώ μεταφορά με διάχυση παρατηρείται σε βαθιά νερά λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων.

Πτητικότητα

Κάποιες ουσίες μπορεί να απελευθερωθούν στο περιβάλλον μέσω της εξάτμισης. Το κατά πόσο μπορεί μία ουσία να εξατμιστεί και με τι ρυθμό εξαρτάται κυρίως από την πίεση των ατμών, τη διαλυτότητα της ένωσης και από τα

υδροδυναμικά χαρακτηριστικά της σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον. Για παράδειγμα, οι ενώσεις που έχουν χαμηλή διαλυτότητα και υψηλή πίεση ατμών θα κατανεμηθούν σε αέρια φάση πιο εύκολα από ευδιάλυτες ενώσεις με χαμηλή πίεση ατμών.

Διάσπαση

Η διάσπαση μιας ουσίας διακρίνεται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Έτσι έχουμε την αβιοτική διάσπαση (χημικές αντιδράσεις), και την βιοτική διάσπαση (βιοχημικές αντιδράσεις).

α) Αβιοτική διάσπαση: σε αυτήν ανήκουν τα φαινόμενα της φωτοδιάσπασης ή φωτόλυσης, η οξειδοαναγωγή και η υδρόλυση.

Στη φωτόλυση η ουσία διασπάται σε μικρότερα μόρια με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας. Στα βαθιά νερά όπου το ηλιακό φως είναι λιγότερο έντονο είναι πιο δύσκολο να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο της φωτόλυσης. Το ίδιο ισχύει και για τις ουσίες που ενώνονται με το ίζημα.

Όταν η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται απευθείας από την ουσία έχουμε άμεση φωτόλυση. Όταν η ηλιακή ακτινοβολία απορροφάται από μόρια του νερού και εν συνεχεία τα μόρια αυτά αντιδρούν με την ουσία τότε έχουμε έμμεση φωτόλυση.

Στην υδρόλυση το νερό αντιδρά είτε άμεσα με μια ουσία, είτε με ιόντα υδρογόνου, είτε με ιόντα υδροξυλίου. Ο ρυθμός με τον οποίο μία ουσία θα υποστεί υδρόλυση, εξαρτάται από το PH του νερού.

β) Βιοτική διάσπαση: οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στο θαλάσσιο περιβάλλον, χρησιμοποιούν κάποιες ουσίες σαν πηγή ενέργειας, με αποτέλεσμα να μειώνουν τις συγκεντρώσεις αυτών. Οι ουσίες αποδομούνται σε αερόβιες (στήλη του νερού, επιφανειακό ίζημα) και αναερόβιες συνθήκες (βαθύτερα στρώματα ιζήματος).

Κατανομή στο ίζημα και στο νερό

Οι υδρόφιλες ενώσεις έχουν την τάση να διαλύονται στο νερό, ενώ οι υδρόφοβες συσσωρεύονται στο ίζημα. Η κατανομή των διάφορων ενώσεων σε νερό και ίζημα εξαρτάται από τον τύπο του οργανικού άνθρακα, το PH του ιζήματος και την περιεκτικότητα διαλυμένου οξυγόνου. Επιπλέον κάποιες ουσίες προσκολλούνται σε αιωρούμενα σωματίδια με αποτέλεσμα να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις πριν καθιζήσουν.

Βιοσυσσώρευση

Δεν υπάρχουν αρκετά δεδομένα που να αποδεικνύουν την συσσώρευση των ουσιών που χρησιμοποιούνται στα υφαλοχρώματα, σε διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς. Ωστόσο έχει φανεί πως το Irgarol 1051 απορροφάται από μακρόφυτα γλυκών νερών και μακρόφυτα που βρίσκονται σε μαρίνες. Επίσης έρευνες έδειξαν την παρουσία του σε ιστούς ψαριών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αρχές Τοξικολογίας

3.1 Εισαγωγή

Η τοξικολογία είναι ο επιστημονικός κλάδος που ασχολείται με την επίδραση των διάφορων τοξικών ουσιών στον άνθρωπο, στα ζώα, στα φυτά και στους μικροοργανισμούς. Δίνεται η δυνατότητα μελέτης της φύσης και των ιδιοτήτων μιας τοξικής ουσίας, ο μηχανισμός με τον οποίο εκδηλώνει την τοξική της δράση, οι μέθοδοι ανίχνευσης της σε βιολογικά υλικά και η θεραπευτική αντιμετώπιση των δηλητηριάσεων.

Δύο από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για τον υπολογισμό της τοξικής δράσης μιας ουσίας είναι ο τρόπος έκθεσης του οργανισμού (μέσω δέρματος, εισπνοής, κατάποσης ή μέσω της τροφής), και η συγκέντρωση- ποσότητα αυτής.

Η περιβαλλοντική τοξικολογία ασχολείται με τους βλαπτικούς παράγοντες (χημικές ουσίες- περιβαλλοντικοί ρύποι), που επιδρούν στους έμβιους οργανισμούς.

3.2 Κατηγορίες Τοξικότητας

Η έκθεση σε μία τοξική ουσία μπορεί να είναι:

- Οξεία: Η ποσότητα της ουσίας εισέρχεται εφάπαξ στον οργανισμό με άμεση εκδήλωση συμπτωμάτων.
- Υποξεία: Η έκθεση στη ουσία είναι επαναλαμβανόμενη για περίπου ένα μήνα.
- Υποχρόνια: Η έκθεση στην ουσία είναι επαναλαμβανόμενη για ένα έως τρεις μήνες.
- Χρόνια ή επαναλαμβανόμενη: Η ουσία συσσωρεύεται στον οργανισμό μετά από επαναλαμβανόμενη εισαγωγή της στον οργανισμό σε μικρές ποσότητες. Η τοξικότητα μπορεί να εκδηλωθεί έπειτα από εβδομάδες, μήνες ή και χρόνια μετά την έκθεση.

3.3 Δείκτες Τοξικότητας

Για να υπολογιστούν οι δείκτες τοξικότητας, διεξάγονται πειράματα σε διάφορους οργανισμούς, είτε σε χερσαία είτε σε υδάτινα οικοσυστήματα. Χορηγείται

η ουσία και έπειτα υπολογίζεται η χαμηλότερη δόση (σκοτώνει το 1% των οργανισμών) και η υψηλότερη δόση (σκοτώνει σχεδόν το 100% των οργανισμών).

Μέση θανατηφόρα δόση LD50 (Lethal Dose 50%)

Είναι η ποσότητα της καθαρής ουσίας που προκαλεί το θάνατο στο 50% των ελεγχόμενων πειραματόζωων. Η τιμή της διαφέρει ανάλογα τον οργανισμό και την οδό χορήγησης της ουσίας.

Για τους υδάτινους οργανισμούς και για τις ουσίες που λαμβάνονται με εισπνοή, χρησιμοποιείται αντί της LD 50 η LC 50, η οποία εκφράζει τη συγκέντρωση της ουσίας στον αέρα ή στο νερό που προκαλεί το θάνατο στο 50% των ελεγχόμενων πειραματόζωων.

Μέση αποτελεσματική δόση ED50 (Effective Dose 50%)

Είναι η δόση της ουσίας που αποφέρει το επιθυμητό θεραπευτικό αποτέλεσμα στο 50% των ελεγχόμενων πειραματόζωων. Χρησιμοποιείται για να καθοριστεί η ωφέλιμότητα ενός φαρμάκου.

Μέση τοξική δόση TD50 (Toxic Dose 50%)

Είναι η δόση της ουσίας που επιφέρει τοξικές ανεπιθύμητες ενέργειες στο 50% των ελεγχόμενων πειραματόζωων. Χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του τοξικού αποτελέσματος.

Οριακή δόση

Είναι η δόση της ουσίας που δεν αποφέρει καμία ανεπιθύμητη ενέργεια ή αποτέλεσμα στους οργανισμούς.

3.4 Μέθοδοι Εκτίμησης Τοξικότητας

Οι μέθοδοι για την εκτίμηση της τοξικότητας μιας ουσίας στους οργανισμούς των χερσαίων οικοσυστημάτων είναι:

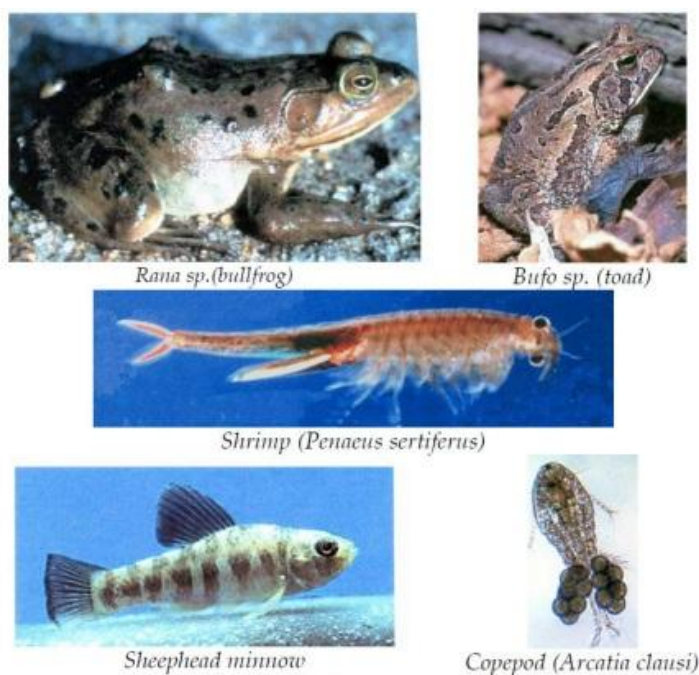
- *Οξεία δια στόματος τοξικότητα μονής δόσης:* Υπολογίζεται η LD50 για την εύρεση της άμεσης τοξικότητας.
- *Βραχυπρόθεσμη υποξεία διαιτητική τοξικότητα:* Υπολογίζεται η LC50 για ουσίες που προσλαμβάνονται μέσω της τροφής και μεταβολίζονται, με σκοπό την μέτρηση ευαισθησίας των οργανισμών σε αυτές.
- *Υποχρόνια διαιτητική τοξικότητα:* Υπολογίζεται η LC50 ή η EC50 για να αναδειχθεί ένας δείκτης επικινδυνότητας (υποθανάτια/ θανατηφόρα

τοξικότητα). Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως ως μία πρώτη εκτίμηση για την πιθανή ανάγκη να διεξαχθούν επιπλέον δοκιμές για χρόνια τοξικότητα.

- *Χρόνια τοξικότητα*: Με τη μέθοδο αυτή υπολογίζονται οι επιπτώσεις που μπορεί να προκύψουν στην αναπαραγωγή των οργανισμών. Η χρονική διάρκεια που απαιτείται είναι ένα έτος.

Όσον αφορά τα υδάτινα οικοσυστήματα οι μέθοδοι που πραγματοποιούνται είναι:

- *Οξεία τοξικότητα*: Οι οργανισμοί που υπόκεινται σε πειράματα (ψάρια, αμφίβια, μακροασπόνδυλα- Εικόνα 3.1) εκτίθενται στην υπό δοκιμή ουσία για 24-96 ώρες.
- *Χρόνια τοξικότητα*: Όπως και στα χερσαία οικοσυστήματα, υπολογίζονται οι επιπτώσεις στην αναπαραγωγή. Ωστόσο επειδή η διάρκεια ζωής των υδάτινων οργανισμών διαφέρει πολύ από τα χερσαία σπονδυλωτά, τα πειράματα πραγματοποιούνται για το 10% της διάρκειας ζωής τους.
- *Υποχρόνια ή μερικού κύκλου ζωής τοξικότητα*: Λόγω της πολυπλοκότητας και τους διαφορετικούς τρόπους αναπαραγωγής που έχουν οι υδατικοί οργανισμοί σε σχέση με τους χερσαίους (π.χ. πλαγκτονικά εμβρυικά στάδια), χρησιμοποιείται η μέθοδος μερικού κύκλου ζωής. Με αυτή τη μέθοδο υπολογίζονται ο ρυθμός επιβίωσης, η ανάπτυξη και η συμπεριφορά.



Εικόνα 3.1 Θαλάσσιοι οργανισμοί στους οποίους πραγματοποιούνται πειράματα μέτρησης τοξικότητας.

(Πηγή: <http://www.chem.uoa.gr/>)

Στα πειράματα με θαλάσσιους οργανισμούς εξετάζεται το PH, η σκληρότητα του νερού, η αλκαλικότητα και η αλατότητα. Οι θερμοκρασίες των νερών πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ 22 και 27°C.

Οι δοκιμές μπορεί να είναι στατικές ή συνεχούς ροής. Στις στατικές εφόσον προστεθεί η χημική ουσία στο πειραματικό νερό, δεν ανανεώνεται ούτε το νερό ούτε η συγκέντρωση της ουσίας. Είναι κατάλληλες για ουσίες που δεν προσροφώνται στο δοχείο, δεν εξατμίζονται και δεν δεσμεύουν οξυγόνο. Στις δοκιμές συνεχούς ροής, το νερό ανανεώνεται συνεχώς και η συγκέντρωση της ουσίας παραμένει σταθερή.

Με τις δοκιμές βιοσυγκέντρωσης μετράται ο ρυθμός συγκέντρωσης των τοξικών ουσιών στους οργανισμούς.

Οι δοκιμές τοξικότητας ιζήματος παρέχουν πληροφορίες για την τοξικότητα ουσιών οι οποίες προσροφώνται ή απορροφούνται στο ίζημα.

3.4.1 Μέθοδος Εκτίμησης Τοξικότητας σύμφωνα με τον ASTM (1993)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την άντληση πληροφοριών, όσον αφορά την τοξικότητα των ουσιών στους οργανισμούς. Με βάση τα αποτελέσματα κρίνεται εάν είναι απαραίτητα μεγαλύτερα πειράματα. Οι δοκιμές γίνονται σε μικροάλγη (Εικόνα 3.2) και διαρκούν 96 ώρες. Η θερμοκρασία θα πρέπει να διατηρείται στους 22-26°C για τα μικροάλγη του γλυκού νερού και 18-22°C για του θαλάσσιου νερού. Επιπλέον χρειάζεται ειδικός φωτισμός, ο οποίος θα παρέχει συνεχόμενο ψυχρό-λευκό φως που φθορίζει. Η ένταση του φωτός πρέπει να μετριέται στην επιφάνεια του εκάστοτε διαλύματος.

Μετά το πέρας της διαδικασίας, μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ διαφορετικών ειδών από άλγη, για την ευαισθησία τους στην χημική ουσία, την τοξικότητα διαφορετικών υλικών στα άλγη, και τις επιπτώσεις διάφορων περιβαλλοντικών παραμέτρων.



Εικόνα 3.2 Πράσινα άλγη

(Πηγή: <http://www.aquatek.gr/>)

3.4.2 Μέθοδος Εκτίμησης Τοξικότητας σύμφωνα με τον OECD (1981)

Σκοπός αυτής της μεθόδου, είναι ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας η οποία μπορεί να επηρεάσει την πρωτογενή παραγωγικότητα των φυτών. Τα πειράματα γίνονται σε καλλιέργειες πράσινων αλγών όπου εκτιμούνται τα αρχικά συμπτώματα. Ως μέτρο σύγκρισης χρησιμοποιείται μία καλλιέργεια αναφοράς (καλλιέργεια στην οποία δεν έχει προστεθεί καμία χημική ουσία).

Οι δοκιμές διαρκούν και σε αυτή τη μέθοδο 96 ώρες. Σε περιπτώσεις έντονης πτητικότητας της χημικής ουσίας (>20%), το πείραμα πρέπει να διεξάγεται σε κλειστές φιάλες. Το ΡΗ ρυθμίζεται έτσι ώστε να είναι από 7.4 έως 8 με τη βοήθεια HCl ή NaOH.

3.4.3 Κριτήρια Καταλληλότητας της Μεθόδου Εκτίμησης Τοξικότητας

Οι δοκιμές που πραγματοποιούνται για τον έλεγχο της τοξικότητας μιας ουσίας στους οργανισμούς, για να θεωρηθούν κατάλληλες και τεκμηριωμένες, πρέπει να ισχύουν τα παρακάτω κριτήρια (Rand and Petrocelli, 1985):

- ✓ Ευρεία αποδοχή από την επιστημονική κοινότητα
- ✓ Μικρό κόστος και ευκολία χειρισμών

- ✓ Μεγάλη ευαισθησία και απήχηση σε όσο το δυνατόν πραγματικές συνθήκες
- ✓ Ρεαλιστικό σχεδιασμό
- ✓ Ικανότητα πρόβλεψης των επιπτώσεων ευρέος φάσματος ουσιών σε διαφορετικούς οργανισμούς
- ✓ Περιγραφή επιπτώσεων ευρέος φάσματος συγκεντρώσεων για ρεαλιστικούς χρόνους έκθεσης
- ✓ Δυνατότητα επανάληψης σε διαφορετικά εργαστήρια με παρόμοια αποτελέσματα
- ✓ Παροχή αποτελεσμάτων τα οποία μπορούν να ποσοτικοποιηθούν (π.χ. μέσω στατιστικής ανάλυσης)
- ✓ Παροχή αποτελεσμάτων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της επικινδυνότητας (risk assessment)

3.5 Τρόποι Αλληλεπίδρασης των Χημικών Ουσιών

Ο τρόπος με τον οποίο οι χημικές ουσίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους έχουν ως αποτέλεσμα:

Την προσθετική δράση: η τελική τοξική δράση είναι το αποτέλεσμα της άθροισης των τοξικών δράσεων των επιμέρους ουσιών.

Την συνέργια: η τοξικότητα της συνιστώσας ουσίας είναι μεγαλύτερη από την τοξικότητα των δύο συνισταμένων ουσιών ξεχωριστά.

Την ενεργοποίηση: μία ουσία μπορεί να μην έχει τοξικό αποτέλεσμα όταν εντοπίζεται μόνη της σε έναν οργανισμό. Εάν όμως προστεθεί σε μία άλλη θα της αυξήσει κατά πολύ την τοξικότητά της.

Τον ανταγωνισμό: η τοξικότητα της συνιστώσας ουσίας είναι μικρότερη από την τοξικότητα των δύο συνισταμένων ουσιών ξεχωριστά. Αυτή η ιδιότητα έχει ιδιαίτερη σημασία διότι χρησιμοποιείται για την παρασκευή αντιδότην.

3.6 Τοξικότητα Μιγμάτων Χημικών Ουσιών

Τα μίγματα έχουν ορισμένες ιδιότητες οι οποίες ορισμένες φορές τα καθιστούν πιο χρήσιμα στις εφαρμογές πειραμάτων, σε σχέση με την χρήση μεμονωμένων ουσιών. Οι ιδιότητες αυτές είναι οι εξής (Marking, 1985):

- i. Αυξημένη αποτελεσματικότητα έναντι των οργανισμών- στόχων
- ii. Αυξημένη ασφάλεια για οργανισμούς μη- στόχους
- iii. Απαιτούνται μικρότερες ποσότητες ουσιών για το ίδιο αποτέλεσμα
- iv. Μειώνεται το κόστος

- v. Η τοξικότητα μιας ουσίας γίνεται σε περισσότερο πραγματικές συνθήκες, αφού ποτέ μια ουσία δεν υπάρχει μόνη της στο περιβάλλον

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μιγμάτων είναι όμοιες με αυτές που πραγματοποιούνται μεταξύ μεμονωμένων ουσιών.

3.7 Επιπτώσεις Τοξικότητας στους Οργανισμούς

Η τοξικότητα των ουσιών μπορεί να επιδράσουν αρνητικά έναντι στο γενετικό υλικό ή να οδηγήσουν σε πρωτεϊνική μετουσίωση. Επιπλέον μπορεί να προκαλέσουν ανωμαλίες στις μεμβράνες των κυττάρων ή να μετακινήσουν κατιόντα (Na^+ , Ca^+) από τη θέση της προσρόφησης στα κύτταρα των οργανισμών. Οι χημικές ουσίες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις δραστηριότητες των ενζύμων και μπλοκάρουν τους υποδοχείς επηρεάζοντας έτσι την οργανική λειτουργικότητα.

Η επίπτωση των τοξικών ουσιών στους οργανισμούς μετράται με βιοχημικές εξετάσεις.

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η τοξική δράση μιγμάτων βιοκτόνων ουσιών (αλληλεπίδραση ουσιών) ,ενώ στον πίνακα 3.2 η τοξικότητα του Irgarol 1051 σε διάφορους υδρόβιους οργανισμούς.

Μίγμα ενισχυτικών βιοκτόνων ουσιών	Εκτιθέμενος Οργανισμός		
	<i>V. fisheri</i>	<i>S. capricornutum</i>	<i>D. magna</i>
Irgarol 1051-diuron	Συνέργεια	Συνέργεια	Συνέργεια
Irgarol 1051-sea nine 211	Ανταγωνισμός	Αθροιστικότητα	Αθροιστικότητα
Irgarol 1051-chlorothalonil	Συνέργεια	Συνέργεια	Ανταγωνισμός
Irgarol 1051-dichlofluanid	Αθροιστικότητα	Αθροιστικότητα	Συνέργεια
Irgarol 1051-TCMTB	Συνέργεια	Συνέργεια	Συνέργεια
Irgarol 1051-diuron-sea nine 211	Ανταγωνισμός	Αθροιστικότητα	Αθροιστικότητα
Irgarol 1051-TCMTB-dichlofluanid	Αθροιστικότητα	Συνέργεια	Συνέργεια
Irgarol 1051-TCMTB-dichlofluanid-sea nine 211	Ανταγωνισμός	Ανταγωνισμός	Αθροιστικότητα

Πίνακας 3.1 Αλληλεπίδραση του Irgarol 1051 με διάφορες βιοκτόνες ουσίες

(Πηγή: Fernandez-Alba et al, 2002)

Τάξη	Εκτιθέμενος Οργανισμός	Δείκτης τοξικότητας	EC ₅₀ ή LC ₅₀ (μg L ⁻¹)	NOEC ή LOEC (μg L ⁻¹)	Αναφορά
Θαλάσσια φύκη	<i>Porphyra yezoensis</i>	4-day EC ₅₀	0,60	≤0,3	Okamura et al. (2000b)
	<i>Eisenia bicyclis</i>	4-day EC ₅₀	2,6–7,4	3,2	Okamura et al. (2000b)
Θαλάσσιο γρασίδι	<i>Zostera marina</i>	10-day EC ₅₀	2,5	10	Scarlett et al. (1999a)
Φύκη	<i>Closterium ehrenbergii</i>	5-day EC ₅₀	2,5		Okamura et al. (2000b)
	<i>Selenastrum capricornotum</i>	3-day EC ₅₀	10,8 ± 1,7	5 ± 0,9	Fernandez-Alba et al. (2002)
Μακρόφυτα	<i>Elodea canadensis</i>	EC ₂₀	17–52	2,5–25,3	Nystrom et al. (2002)
	<i>Potamogeton pectinatus</i>	EC ₅₀	10	2,5	Nystrom et al. (2002)
Φυτοπλαγκτόν	<i>various species</i>	EC ₅₀	0,441–0,647	0,025–0,647	Nystrom et al. (2002)
Ζιζάνια	<i>Lemna gibba G3</i>	7-day EC ₅₀	11 – 12	-	Okamura et al. (2000b)
	<i>Lemna minor</i>	7-day EC ₅₀	7,3–8,9	-	Okamura et al. (2000b)
Βακτήρια	<i>Vibrio fischeri</i>	15-min EC ₅₀	50800±7800	10000±1900	Fernandez-Alba et al. (2002)
Αρθρόποδα	<i>Daphnia magna</i>	48-h EC ₅₀	7300±1200	2400±300	Fernandez-Alba et al. (2002)
	<i>Daphnia magna</i>	48-h LC ₅₀	6700–10000	-	Okamura et al. (2000a)
	<i>Daphnia pulex</i>	24-h LC ₅₀	5100–6300		Okamura et al. (2000a)
	<i>Thamnocephalus platvurus</i>	24-h LC ₅₀	11000–13000	-	Okamura et al. (2000a)
	<i>Artemia salina</i>	24-h LC ₅₀	>4x10 ⁴		Okamura et al. (2000a)
Κοράλλια	<i>Madracis mirabilis</i>			0,063	Owen et al. (2002)
Ψάρι (Chinook salmon)	<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	24-h EC ₅₀	10 ⁵ <	-	Okamura et al. (2002)
Ψάρι (Rainbow trout)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	7-day LC ₅₀	25000		Okamura et al. (2002)
Αχινός	<i>Anthocidaris crassispina</i>	Pluteus formation 32 h		10	Kobayashi and Okamura (2002)

Πίνακας 3.2 Τοξικότητα του irgarol 1051 σε διάφορους υδρόβιους οργανισμούς

(Πηγή: Konstantinou and Albanis, 2004)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Νομοθεσία

Ήδη κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '60, τα παράγωγα του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) χρησιμοποιούνταν στα συμβατικά υφαλοχρώματα. Την επόμενη δεκαετία η χρήση του TBT αυξήθηκε κατακόρυφα με την εισαγωγή των αυτολειαινόμενων υφαλοχρωμάτων στην αγορά λόγω της μεγαλύτερης αποτελεσματικότητάς τους.

Η πρώτη χώρα που επέβαλε την απαγόρευση του TBT ήταν η Γαλλία στις αρχές της δεκαετίας του '80 έπειτα από έρευνες που έδειξαν τις βλαπτικές του ιδιότητες σε όστρακο-καλλιέργειες στον κόλπο Arcachon. Η απαγόρευση αφορούσε κυρίως σκάφη με μήκος <25m, δηλαδή σκάφη αναψυχής και αλιευτικές βάρκες, διότι παρέμεναν για μεγάλο χρονικό διάστημα σε παράκτιες θαλάσσιες περιοχές και μαρίνες. Την Γαλλία ακολούθησαν οι Η.Π.Α., ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ν. Ζηλανδία, η Ν. Αφρική με τελευταία την Ιαπωνία η οποία απαγόρευσε τη χρήση του TBT στα υφαλοχρώματα το 1997.

Το Φεβρουάριο του 1988, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή σύστησε μία τροπολογία στην οδηγία 76/769/EEC, έτσι ώστε να περιορίσει το εμπόριο και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών. Με την τροπολογία αυτή, απαγορεύεται η χρήση "οργανοκασσιτερικών ουσιών" στα αντιρρυπαντικά χρώματα που χρησιμοποιούνται:

- ✓ 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 όστρακο-καλλιέργειες.
- ✓ Σε εγκαταστάσεις ή εξοπλισμό που βρίσκεται εν πλω ή εν μέρει κάτω από το νερό.

Επιπρόσθετα, τα υλικά αυτά πρέπει να πωλούνται μόνο σε επαγγελματίες χρήστες και οι συσκευασίες να είναι τουλάχιστον περιεκτικότητας 20L.

Το 1990, η Επιτροπή Προστασίας του Θαλασσίου Περιβάλλοντος (Marine Environmental Protection Committee - MEPC) του Διεθνούς Ναυτιλιακού Οργανισμού (International Maritime Organization - IMO), εξέδωσε αρχικά ψήφισμα στο οποίο πρότεινε στις κυβερνήσεις να λάβουν αποτελεσματικά μέτρα για την πρόληψη της μόλυνσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος από τη χρήση TBT στα υφαλοχρώματα, με συστηματικούς ελέγχους και απώτερο σκοπό:

- Την εξάλειψη της χρήσης υφαλοχρωμάτων που περιέχουν TBT σε σκάφη <25m που δεν περιέχουν αλουμίνιο.
- Την εξάλειψη της παραγωγής υφαλοχρωμάτων που εκλύουν την ουσία με ρυθμούς >4μg TBT ανά cm² ανά ημέρα.
- Την ανάπτυξη κατάλληλων πρακτικών στη διάρκεια ναυπήγησης και επισκευής των 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.

- Την παρότρυνση των ερευνών για τη δημιουργία εναλλακτικών βιοκτόνων ουσιών στα υφαλοχρώματα που θα αντικαταστήσουν το TBT.
- Τον έλεγχο των ουσιών αυτών για πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.
- Την πραγματοποίηση προγραμμάτων ελέγχου της ρύπανσης από TBT, έτσι ώστε να γίνει αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των μέτρων περιορισμού.
- Την μελέτη εναλλακτικών μεθόδων από τις κυβερνήσεις, για την πιθανή ολική απαγόρευση της χρήσης TBT στα υφαλοχρώματα μελλοντικά.

Με το επόμενο ψήφισμα που εξέδωσε η MERC το 1998, πρότεινε:

- Την απαγόρευση της χρήσης υφαλοχρωμάτων που περιέχουν TBT το 2003.
- Την πλήρη απαγόρευση της παρουσίας TBT σε σκάφη το 2008.

Ο κανονισμός 782/2003 της Ευρωπαϊκής Ένωσης, απαγορεύει τη χρήση υφαλοχρωμάτων με TBT σε όλα τα πλοία που φέρουν τη σημαία της (ή κράτους-μέλους της) και επιπλέον απαγορεύει την είσοδο πλοίων που χρησιμοποιούν τέτοιες βαφές, στα χωρικά της ύδατα.

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.

Σύμφωνα με την απόφαση 2455/2001, το TBT κατετάγη στις επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας (priority hazardous substances).

Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO), έχει υιοθετήσει πολλές συμβάσεις που αφορούν την ρύπανση του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Μία από αυτές είναι η Διεθνής Σύμβαση AFS 2001 (Antifouling Systems), η οποία ασχολείται με τις επικίνδυνες ουσίες που υπάρχουν στα υφαλοχρώματα των πλοίων. Η σύμβαση αυτή τέθηκε σε ισχύ την 17-09-2008 και προβλέπει:

- a) Την απαγόρευση της χρήσης των επιβλαβών οργανοκασσιτερικών ενώσεων, οι οποίες δρουν ως βιοκτόνα, στα προστατευτικά συστήματα υφαλοχρωματισμού των πλοίων ή
- b) την χρήση στεγανωτικού επιστρώματος που λειτουργεί ως φράγμα για την διαρροή προς την θάλασσα τέτοιων υποκειμένων ουσιών.

Σύμφωνα με την Σύμβαση αυτή τα πλοία εφοδιάζονται με:

- Διεθνές Πιστοποιητικό Προστατευτικού Συστήματος Υφαλοχρωματισμού (IAFSC), για πλοία 400 gt και άνω, τα οποία εκτελούν διεθνείς πλόες, συνοδευόμενο από Μητρώο Προστατευτικού Συστήματος Υφαλοχρωματισμού.

- Δήλωση Προστατευτικού Συστήματος Υφαλοχρωματισμού, για πλοία άνω των 24m αλλά κάτω των 400 gt, υπογεγραμμένη από τον πλοιοκτήτη ή εξουσιοδοτημένο εκπρόσωπό του.



(Πηγή: <http://farmakopoioid.blogspot.gr/>)

ΕΠΙΛΟΓΟΣ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εφαρμογή προστατευτικών επιστρώσεων στα ύφαλα των πλοίων είναι μία διαδικασία απαραίτητη για την συντήρησή τους και την ομαλή λειτουργία τους. Το πρόβλημα της προσκόλλησης των διάφορων φυκιών, οστράκων, αλγών και άλλων θαλάσσιων οργανισμών παρεμποδίζουν την ομαλή διεξαγωγή της μεταφορικής υπηρεσίας και προκαλούν οικονομικές δυσχέρειες.

Ωστόσο οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις βαφές είναι ιδιαίτερα τοξικές ρυπαίνοντας το θαλάσσιο περιβάλλον και καθίστανται επικίνδυνες για τον άνθρωπο.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσίτερου χρησιμοποιήθηκαν ευρέως λόγω της αυξημένης δράσης τους στα υφαλοχρώματα, με κυριότερη τον τριβουτυλοκασσίτερο (TBT). Έπειτα από την διαπίστωση των αρνητικών επιπτώσεων στο θαλάσσιο οικοσύστημα, κρίθηκε αναγκαίο να αντικατασταθούν από άλλες ουσίες λιγότερο τοξικές.

Τα υφαλοχρώματα "νέας γενιάς", περιέχουν ενώσεις του χαλκού οι οποίες είναι λιγότερο τοξικές από το TBT ή βιοκτόνα φυτοφάρμακα, τα οποία είναι απαλλαγμένα από τοξικές ουσίες. Τα οικολογικά χρώματα χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες (σιλικόνης, τεφλόν, με μικροϊνες κ.τ.λ.) και κυκλοφορούν ήδη στο εμπόριο. Βάση έρευνας που διεξήχθη από την WWF και τη Υπουργείο Περιβάλλοντος της Κάτω Σαξονίας, σαν πιο αποτελεσματικό μη τοξικό υφαλόχρωμα αποδείχθηκε το Sealcoat το οποίο ανήκει στην κατηγορία των μικροϊνών, έχει διάρκεια ζωής 3-5 έτη, σχετικά χαμηλό κόστος και χρησιμοποιείται ήδη σε πάνω από 400 σκάφη παγκοσμίως.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΕΣ

- Almeida et al. (2007). "Marine paints: The particular case of antifouling paints". *Progress in Organic Coatings*
- 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
- Bates J.H.- Benson C. (1993). "Marine Environment Law", Lloyd's of London Press
- Berendsen A.M. (1989). "Marine Painting Manual", Graham & Trotman, London
- Brooks, S., Waldock, M. (2009). "The use of copper as a biocide in marine antifouling paints".
- Brubacker D. (1993). "Marine Pollution and International Law: Principles and Practice", Witherby
- Bryan, G.W. (1971). "The effects of heavy metals (other than mercury) on marine and estuarine organisms", *Proc. Royal Soc. London*
- Clark R.B. (1992). "Marine Pollution", Clarendon Press
- Hellio, C., Yebra, D. (Eds.), "Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies", Woodhead Publishing Limited, Cambridge
- International Chamber of Shipping (1993). "Shipping and the Environment", a Code of Practice
- Jacobson, A.H., Willingham, G.L. (2000). "Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants", *Sci. Total Environ*
- Jotun Marine Coatings (1998). "Paint Systems and Cathodic Protection for Ships"
- Jotun Marine Coatings (1998). "Solving the Antifouling Puzzle"
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. (2004). "Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review", *Environ*.
- 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*
- Mason C.F. (1981). "Biology of Freshwater Pollution", Longman Scientific & Technical
- Omae I. (2003a) "General Aspects of Tin-Free Antifouling Paints"
- Omae I. (2003b). "Organotin antifouling paints and their alternatives", *Appl. Organometal. Chem*.
- Readman J.W. (1999). "Assessment of antifouling paints in coastal environments", Progress report, EU project MAST III PL971620, EU, Brussels.

- 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.
- Shaw Ian C.- Chadwick J. (1998). "Principles of Environment Toxicology", Taylor & Francis
- Thalassinos El. - Vlachos G.P. - Giziakis K. (1998). "An Economic Approach to Ship Casualties", Article under publication in the Journal of European Research Studies, Vol.1-No.2
- Thomas, K.V. (2001). "The environmental fate and behaviour of antifouling paint booster biocides: a review". Biofouling
- Timbrell J.A. (1991). "Principles of Biochemical Toxicology", 2nd Edn, London: Taylor & Francis
- Voulvoulis, M.D. Scrimshaw and J.N. Lester (1999). "Biocides from Antifouling Paints in the Aquatic environment".
- Βλάχος Γ.Π. (1992). "Εφαρμογές της Διεθνούς Συμβάσεως MARPOL 1973/78", Εισήγηση στο Διεθνές Οικολογικό forum, Εργατικό Κέντρο Πειραιά
- Βλάχος Γ.Π. (1990). "Θαλάσσια Ρύπανση και Εμπορική Ναυτιλία", Απόσπασμα από το καινοτομικό πρόγραμμα "Θαλάσσια Ρύπανση", Κέντρο Οργάνωσης και Διοίκησης Επιχειρήσεων, Πανεπιστήμιο Πειραιώς
- Βρανάκης Σ, Ηλιόπουλος Ε. (1998). "Επιστρώματα και Τεχνικά Στοιχεία για την Κατασκευή του Πλοίου", Τεχνική Έκθεση. Casco Marine Coatings (Hellas)
- Δουμάνης Δ. "Νομοθεσία και Μέτρα Προστασίας του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος", MARPOL 1973/78, Εκδ. Σταυριδάκη
- Περισκόπιο της Επιστήμης (1996). "Βιολογική Ρύπανση και Διάβρωση Υφάλων: Ένα Σοβαρό Πρόβλημα της Ναυτιλίας"
- Τσελέντης Β. Σ. (1997). "Ναυτιλία και Θαλάσσια Ρύπανση από Υφαλοχρώματα", Τιμητικός τόμος για τον αείμνηστο Καθηγητή του Πανεπιστημίου Πειραιώς Β.Ν. Μεταξά
- Φυτιανός Κ.Κ.- Σαμανίσου Β.Φ. (1988). "Η Ρύπανση των Θαλασσών", University in Studio Press
- Καρύδης Α. Πέτρος (2002). "Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου". Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

<http://www.oehha.ca.gov>

<http://www.elinyae.gr>

<http://www.environmentalshipindex.org>