

ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΒΡΩΜΙΩΜΕΝΩΝ
ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΦΛΟΓΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΑΓΟΥ



Καλαφατά Κωνσταντίνα

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

2008

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Κα Ελευθερία Ψυλλάκη

Επιτροπή Καθηγητών

Κος Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Κος Νικόλαος Νικολαΐδης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ
 - 2.1 PBDEs : Ορισμός, Χαρακτηριστικά
 - 2.2 Εφαρμογές PBDEs
 - 2.3 Ιδιότητες, τοξικότητα και επιπτώσεις στην υγεία
 - 2.4 Διάσπαση των BDEs στο περιβάλλον
 - 2.4.1 Φωτοδιάσπαση στο νερό
 - 2.4.2 Φωτοδιάσπαση στον πάγο
 - 2.5 Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης – SPME
 - 2.6 Φωτόλυση στον πάγο - ανασκόπηση
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ
 - 3.1 Προετοιμασία δειγμάτων και διαλυμάτων
 - 3.2 Πειράματα Φωτόλυσης
 - 3.3 Photo Box
 - 3.4 Διαδικασία εκχύλισης SPME (Solid Phase Micro Extraction)
 - 3.5 GS-MS analysis
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
 - 4.1 Σχολιασμός
 - 4.1.1 Επίδραση της μήτρας στα υδατικά διαλύματα
 - 4.1.2 Διαγράμματα φωτοδιάσπασης στο νερό
 - 4.1.3 Επίδραση της μήτρας στον πάγο
 - 4.1.4 Διαγράμματα φωτοδιάσπασης στον πάγο
 - 4.1.5 Φωτοπροϊόντα
 - 4.2 Μελλοντικές κατευθύνσεις
 - 4.3 Συμπεράσματα
5. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΒΡΩΜΙΩΜΕΝΩΝ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ

ΦΛΟΓΑΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΑΓΟΥ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι Πολυβρωμιωμένοι διφαινυλεθέρες (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως ως πρόσθετα Βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας. Λόγω της ευρείας εφαρμογής τους, έχουν ανιχνευτεί σε πολλά περιβαλλοντικά δείγματα, κυρίως σε απομονωμένες περιοχές, όπως η Αρκτική, λόγω της εύκολης μετάβασής τους μέσω του ατμοσφαιρικού αέρα. Τα PBDEs στο περιβάλλον ακολουθούν αερόβια και αναερόβια μικροβιακή αποικοδόμηση, καθώς και φωτοδιάσπαση, η οποία είναι ο κυριότερος μηχανισμός διάσπασής τους.

Λόγω των αλλαγών των περιβαλλοντικών συνθηκών και του φαινομένου του θερμοκηπίου, έχει αυξηθεί σημαντικά η θερμοκρασίας της Γης. Η ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνειά της προκαλεί το λιώσιμο των πάγων στους Πόλους, οι οποίοι έχει διαπιστωθεί πως περιέχουν μεγάλο ποσοστό των παγκόσμιων ρύπων. Η έρευνα της φωτοχημικής συμπεριφοράς των PBDEs είναι πολύ σημαντική, εξαιτίας του σχηματισμού πιο τοξικών ενώσεων με την απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας, ούτως ώστε να καθοριστεί η τύχη τους στο περιβάλλον.

Για πρώτη φορά, ερευνάται η φωτοχημική συμπεριφορά των ενώσεων BDE-47 και BDE-100 με 4 και 5 άτομα Βρωμίου αντίστοιχα, σε διαφορετικά περιβαλλοντικά υδατικά δείγματα (λίμνη, βροχή και θάλασσα), αλλά και στον πάγο, καθώς μελετάται και η επίδραση των μητρών αυτών στον ρυθμό της φωτοδιάσπασης των ρύπων.

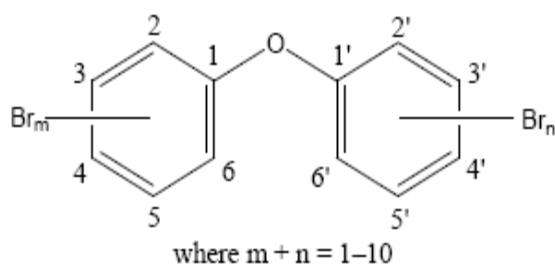
Τα πειράματα διεξάγονται μέσω της αναλυτικής μεθόδου της Αέριας Χρωματογραφίας και της εκχύλισης των ρύπων από τα δείγματα με την μέθοδο μικροεκχύλισης στερεής φάσης (SPME). Παρατηρήθηκε πως οι ενώσεις που μελετώνται, ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης σε όλες τις μήτρες και ο κυριότερος μηχανισμός φωτοδιάσπασης είναι η αναγωγική αποβρωμιωποίηση (reductive debromination).

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1 PBDEs : Ορισμός, Χαρακτηριστικά

Τα POPs (Persistent Organic Pollutants) είναι χημικές ενώσεις που παραμένουν στο περιβάλλον, μεταφέρονται για μεγάλο χρονικό διάστημα, βιοσυσσωρεύονται στον ανθρώπινο οργανισμό και στα ζώα, καθώς επίσης μπορεί να επιφέρουν σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. Η έκταση της μόλυνσης του περιβάλλοντος σε παγκόσμιο επίπεδο από τα POPs ήρθε στην επιφάνεια, εφόσον έχουν ανιχνευθεί σε απομονωμένες περιοχές, όπως στους Πόλους της Γης, όπου ποτέ δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ή παραχθεί εκεί, σε επικίνδυνες ποσότητες για τα ζώα που ζουν εκεί, αλλά και για τον άνθρωπο. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι το στρώμα του πάγου στην Αρκτική και Ανταρκτική αποτελεί σημαντική «δεξαμενή» για τους ρύπους της ατμόσφαιρας που προέρχονται από τις άλλες ηπείρους [1]. Οι χημικές ενώσεις PBDEs (Polybrominated Diphenyl Ethers) είναι μία ομάδα ενώσεων που χρησιμοποιείται ευρέως ως επιβραδυντές φλόγας σε διάφορα υλικά, στα οποία και προστίθενται. Εξαιτίας της ευρείας εφαρμογής τους, είναι ρύποι που ανιχνεύονται σε πολλά περιβαλλοντικά δείγματα. Πρόσφατες έρευνες αναφέρουν την παρουσία των PBDEs σε βιοτικά και αβιοτικά δείγματα της Αρκτικής.

Υπάρχουν περίπου 209 «συγγενείς» ενώσεις PBDEs, των οποίων ο αριθμός εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων Βρωμίου, καθώς και από την θέση την οποία καταλαμβάνει στον αρωματικό δακτύλιο. Η αρίθμηση των ενώσεων είναι ανάλογη με το σύστημα IUPAC για την ονοματολογία των PBDEs [7]. Παρακάτω φαίνεται ο γενικός χημικός τύπος των PBDEs:



Εικόνα 1:Γενικός χημικός τύπος PBDEs [3]

Στο εμπόριο δεν διατίθενται πολλές ενώσεις, αλλά επικρατούν το OctaBDE, PentaBDE και πιο σύνηθες το DecaBDE. Τα μείγματα των PBDEs αποτελούνται από διαφορετικό αριθμό ατόμων Βρωμίου. Στον πίνακα 1 φαίνονται τα ποσοστά για κάθε BDE στο μείγμα DecaBDE, όπου στις παρενθέσεις αναγράφεται ο αριθμός των ατόμων Βρωμίου:

Πίνακας 1 : Ποσοστά εμπορικών μειγμάτων PBDEs [2]

Σύνθεση των εμπορικών μειγμάτων του PBDEs (%)								
Εμπορικά μείγματα	TrBDE (3)	TeBDE (4)	PeBDE (5)	HxBDE (6)	HpBDE (7)	OBDE (8)	NBDE (9)	DeBDE (10)
DecaBDE							0,3-3	97-98
OctaBDE				10-12	31-35	43-44	9-11	0-1
PentaBDE	0-1	24-38	50-62	4-8				

2.2 Εφαρμογές PBDEs

Τα PBDEs χρησιμοποιούνται ευρέως ως επιβραδυντές φλόγας. Οι επιβραδυντές φλόγας είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε διάφορα προϊόντα, όπως πλαστικά, υφάσματα και ηλεκτρονικά προϊόντα, για να περιορίσουν τον κίνδυνο πυρκαγιάς, επεμβαίνοντας στην καύση των πολυμερών υλικών. Οι βρωμιωμένοι επιβραδυντές φλόγας (BFRs – Brominated Flame Retardants) είναι ο πιο οικονομικός τρόπος για την βελτίωση της αντίστασης στη φωτιά [4].

Όπως προαναφέρθηκε, οι ενώσεις που επικρατούν στο εμπόριο είναι κυρίως τα DecaBDE, OctaBDE και PentaBDE, των οποίων οι εφαρμογές φαίνονται παρακάτω :

- Το PentaBDE βρίσκει εφαρμογή σε αφρούς πολυουρεθανίου (polyurethane foam), σε υλικά κατασκευής ταπετσαρίας και σε μικρότερο βαθμό σε άκαμπτα πλαστικά και ουσίες συγκόλλησης, στα οποία καταλαμβάνουν το 10% του τελικού προϊόντος.

- Το OctaBDE χρησιμοποιείται σε πλαστικά υψηλού αντίκτυπου, σε προστατευτικές θήκες υπολογιστών, σε ταπετσαρίες αυτοκινήτων, σε τηλεφωνικές συσκευές και σε οικιακές συσκευές.
- Το DecaBDE βρίσκει κυρίως εφαρμογή σε πλαστικά, σε καλώδια και μονωτικά υλικά, σε κόλλες, σε υφασμάτινα καλύμματα. Επίσης, περιλαμβάνονται και προϊόντα, όπως προστατευτικά καλύμματα τηλεοράσεων, στερεοφωνικών, υπολογιστών και άλλων ηλεκτρονικών συσκευών, καθώς και κασέτες ήχου.

Τα BDEs έλαβαν αρνητικές κριτικές κατά τις προηγούμενες δεκαετίες, εξαιτίας των επιπτώσεων που μπορούν να προκαλέσουν στο περιβάλλον κατά την διάθεσή τους ως απορρίμματα ή κατά την αποτέφρωσή τους, λόγω της τοξικότητάς τους, κυρίως στην Ευρώπη και την Ιαπωνία.

Τα πλαστικά υλικά, τα οποία ως επί το πλείστον περιέχουν PBDEs, αντιπροσωπεύουν ένα ποσοστό 20% του βάρους των ηλεκτρονικών προϊόντων. Σε περιοχές όπου οι ΧΥΤΑ είναι περιορισμένοι, σημαντικά ποσά πλαστικών απορριμμάτων ηλεκτρονικών συσκευών αποτεφρώνονται μετά την διάθεσή πολλές. Κατά την καύση τους, τα PBDEs έχουν την δυνατότητα σχηματισμού διοξινών, οι οποίες απελευθερώνονται επιφέροντας αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, αλλά και στο περιβάλλον [5].

2.3 Ιδιότητες, τοξικότητα και επιπτώσεις στην υγεία

Οι ενώσεις PBDEs αποτελούν μία ομάδα τοξικών ενώσεων. Είναι ανθεκτικές ως προς τα οξέα και τις βάσεις, καθώς και στη θερμότητα και το φως, για αυτό έχουν την δυνατότητα παραμονής στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η δομή τους είναι όμοια με αυτή των Πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (Polychlorinated biphenyls, PCBs) και των Διχλωρο-διφαινυλ-τριχλωροαιθανίων (Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane, DDT), επομένως έχουν και παρόμοιες χημικές ιδιότητες και συμπεριφορά στο περιβάλλον. Διασπώνται, όμως, πιο εύκολα στο περιβάλλον από ότι τα PCBs, εξαιτίας του γεγονότος πως ο δεσμός C-Br είναι πιο ασθενής από ότι ο δεσμός C-Cl. Είναι

λιπόφιλες ενώσεις και έτσι μπορούν εύκολα να διαχωρίζονται από το υδατικό περιβάλλον [4]. Επίσης είναι πτητικές και για αυτό «διαχωρίζονται» εύκολα από τα υλικά στα οποία περιέχονται και μπορούν έτσι να μετακινούνται μέσω της ατμόσφαιρας ή να εναποτίθενται υπό μορφή ιζημάτων, με αποτέλεσμα να εξαπλώνονται στο περιβάλλον, αλλά και να παραμένουν σε αυτό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυτό προκαλεί σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, αλλά και στον άνθρωπο. Τα PBDEs υπόκεινται σε αερόβια και αναερόβια αποικοδόμηση, καθώς και φωτοδιάσπαση, όπου αποτελεί την σημαντικότερη διεργασία αβιοτικής διάσπασης των ενώσεων αυτών [6]. Η φωτοδιάσπαση είναι η φωτοχημική μετατροπή των μορίων σε χαμηλότερου μοριακού βάρους ενώσεις, συνήθως μέσω οξειδωσης. Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται ευρέως στην διάσπαση (οξειδωση) των ρύπων από τις διεργασίες που προκαλούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία [7].

Η παραμονή τους στο περιβάλλον, καθώς και ο υδροφοβικός χαρακτήρας τους προκαλεί ανησυχίες για τις επιπτώσεις που προκαλεί η έκθεση σε αυτού του είδους ενώσεις. Επίσης, η μοριακή δομή των PBDEs μοιάζει με εκείνη των Φουρανίων PCDFs (Polychlorinated dibenzofurans) και των Διοξινών BDDs (Polychlorinated dibenzodioxins) [2]. Επομένως, πιθανώς να συμπεριφέρονται ως ενδοκρινικοί διασπαστές, να εμποδίζουν την ανάπτυξη του οργανισμού και σε μερικές περιπτώσεις να είναι καρκινογενείς.

Ο συνηθέστερος τρόπος έκθεσης του ανθρώπου στα PBDEs είναι μέσω της τροφής, κυρίως αυτής που είναι υψηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά. Σε δείγματα αέρα έχουν ανιχνευθεί ποσότητες BDEs με χαμηλό αριθμό ατόμων βρωμίου, τα οποία μπορεί να εισέρθουν στον οργανισμό μέσω της εισπνοής. Ο τρόπος εισβολής και παραμονής των PBDEs στον οργανισμό εξαρτάται από την χημική δομή των ενώσεων. Οι πολυβρωμιωμένες ενώσεις, κυρίως το DecaBDE, δρουν εντελώς διαφορετικά στον οργανισμό από ότι των μικρότερων ενώσεων, οι οποίες εισέρχονται ευκολότερα στον οργανισμό μέσω των πνευμόνων και του στομάχου και έπειτα καταλήγουν στο αίμα. Επίσης, ο άνθρωπος εκτίθεται και μέσω της επαφής με υλικά που περιέχουν τις ουσίες αυτές κατά την εξάτμισή τους, λόγω της θερμότητας που αναπτύσσεται στους ηλεκτρονικούς εξοπλισμούς που τα περιέχουν.

Το DecaBDE αποβάλλεται από τον οργανισμό αμετάβλητο, μέσω των κοπράνων και των ούρων εντός ολίγων ημερών. Αντιθέτως, τα Tetra-, Pent-

και HexaBDEs έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής και συσσωρεύονται στο σωματικό λίπος. Επίσης, τείνουν να συγκεντρώνονται στο λίπος του μητρικού γάλακτος, περνώντας έτσι στα βρέφη, κατά τον θηλασμό. Τέλος, τα PBDEs εισέρχονται στον οργανισμό των αγέννητων βρεφών, μέσω του πλακούντα.

Η ένωση DecaBDE απορροφάται από την εντερική κοιλότητα των θηλαστικών, λόγω του μεγάλου μοριακού της βάρους και επομένως βιοσυσσωρεύεται δύσκολα. Το PentaBDE ανιχνεύεται σε οργανισμούς, ιζήματα και ιλύ αποβλήτων. Γενικότερα, οι ενώσεις των BDEs με τον μικρότερο αριθμό ατόμων βρωμίου είναι περισσότερο τοξικές και εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση να παραμένουν στο περιβάλλον και να βιοσυσσωρεύονται.

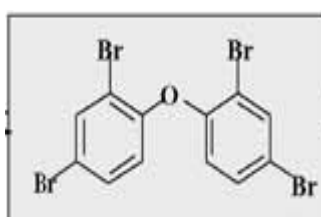
Πειράματα που έγιναν σε πειραματόζωα έδειξαν ότι υψηλές δόσεις DecaBDE προκαλούν αυξημένη εμφάνιση καρκινωμάτων στον θυρεοειδή αδένα ποντικών και στο ήπαρ και το πάγκρεας αρουραίων. Τέλος, σε έμβρυα ποντικών προκάλεσαν τοξικές επιδράσεις δόσεις μη επιβλαβείς για πολλές μητέρες, καθώς επίσης, πολύ μικρές δόσεις είχαν ως αποτέλεσμα νευρολογικές επιδράσεις στα ποντίκια [3].

2.4 Διάσπαση των BDEs στο περιβάλλον

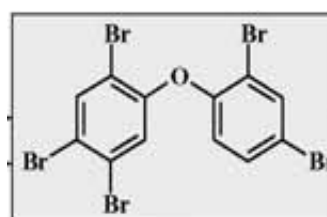
Ένας από τους τρόπους εκπομπής των PBDEs στο περιβάλλον είναι μέσω της απόθεσης των απορριμμάτων. Προϊόντα που περιέχουν αυτές τις ενώσεις εναποτίθενται σε χωματερές ως οικιακά απόβλητα ή για καύση, από την οποία παράγονται τοξικές διοξίνες. Αυτή μπορεί να είναι μία συνεχής πηγή εκπομπής αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον [4].

Τα PBDEs «αλλοιώνονται» αργά στο περιβάλλον. Ο κύριος μηχανισμός της διάσπασής τους είναι η αποβρωμιωποίηση, η αφαίρεση δηλαδή ατόμων βρωμίου από την ένωση. Όπως προαναφέρθηκε, η βιοσυσσώρευση των ενώσεων που περιέχουν μικρότερο αριθμό ατόμων βρωμίου είναι σημαντικότερη από πολλές πιο βρωμιωμένες ενώσεις. Η αποβρωμιωποίηση του DecaBDE οδηγεί στον σχηματισμό συγγενών ενώσεων με μεγαλύτερη τοξικότητα και βιοδιαθεσιμότητα.

Πολλές ενώσεις BDEs ανιχνεύονται σε μεγάλες αναλογίες σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα, αλλά και δείγματα ζωικής προελεύσεως, και αποτελούν συστατικά του PentaBDE [3]. Στο εμπόριο διατίθεται συνήθως το PentaBDE, το οποίο είναι μείγμα των Tetra-, Penta- και Hexabromodiphenylo. Κατά την πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιείται μείγμα BDE-47 και BDE-100 με τέσσερα και πέντε άτομα βρωμίου αντίστοιχα. Παρακάτω φαίνονται οι χημικοί τύποι των ενώσεων:



(α) BDE-47



(β) BDE-100

Εικόνα 2 : Χημικοί τύποι (α) BDE-47, (β) BDE-100

Για να γίνει κατανοητή η τύχη των BDEs στο περιβάλλον, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι αβιοτικοί και βιοτικοί παράγοντες. Η βιοαποικοδόμηση των ενώσεων αυτών δεν είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός διάσπασής τους, επομένως, η φωτοδιάσπαση παίζει σημαντικό ρόλο στην εξάλειψη των ουσιών αυτών από το νερό, το έδαφος και τα φυτά. Γι' αυτό το λόγο, είναι πολύ σημαντική η γνώση της φωτοχημικής συμπεριφοράς των BDEs [8-16].

Μέχρι σήμερα, έχουν γίνει έρευνες σχετικά με την φωτοδιάσπαση των BDEs σε διάφορες μήτρες (όπως νερό, τολουένιο, silica gel, έδαφος), με χρήση υπεριώδους και ηλιακής ακτινοβολίας. Σε αυτές τις έρευνες (πίνακας 2), παρατηρήθηκε ο σχηματισμός BDEs με μικρότερο αριθμό ατόμων βρωμίου από τις αρχικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις πειραματικές διεργασίες. Όλες οι έρευνες αναφέρουν πως ο κύριος μηχανισμός της φωτοδιάσπασης των PBDEs είναι η «αναγωγική αποβρωμιωποίηση», ενώ σε κάποιες από αυτές παρατηρήθηκε ο σχηματισμός Φουρανίων PBDF (Polybrominated Dibenzofurane). Στον πίνακα 2 φαίνονται προηγούμενες έρευνες που έχουν γίνει σχετικά με την φωτοδιάσπαση των PBDEs σε διαφορετικές μήτρες και με διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας :

Πίνακας 2 : Έρευνες για την φωτοδιάσπαση των PBDEs σε διάφορες μήτρες [2]

ΜΗΤΡΕΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ BDEs	ΠΗΓΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
Εξάνιο (2-5 µg/mL DeBDE)	Φυσικό ηλιακό φως	Κινητική 1 ^{ης} τάξης. Αναγωγική αποβρωμιωποίηση προς σχηματισμό λιγότερο βρωμιωμένων ενώσεων
Εξάνιο:Βενζόλιο: Ακετόνη (8:1:1) (100µg/mL DeBDE)	254nm και ηλιακό φως	Αναγωγική αποβρωμιωποίηση, σχηματισμός tri- έως octaBDEs
Τολουένιο, silica gel, άμμος, χώμα, ιζήματα (DeBDE)	254nm και φυσικό ηλιακό φως	Αποβρωμιωποίηση του DeBDE (γρήγορη στο τολουένιο) και ανίχνευση PBDEs με μικρότερο αριθμό ατόμων Βρωμίου. Δεν ανιχνεύονται PBDFs
Τολουένιο, Τολουένιο:Αιθανόλη: νερό (1:3:6) (100µg/mL DeBDE)	254nm, λάμπα βολφραμίου και φυσικό ηλιακό φως	Γρήγορη διάσπαση του DeBDE στο τολουένιο από UV ακτινοβολία. Ανίχνευση PBDEs με μικρότερο αριθμό ατόμων Βρωμίου ως φωτοπροϊόντα. Δεν ανιχνεύονται PBDFs
Τολουένιο (300µg/mL DeBDE)	Προσομοίωση ηλιακού φωτός	Ανίχνευση hexa- και nonaBDEs ως φωτοπροϊόντα. Δεν ανιχνεύονται PBDFs
Μεθανόλη, Ακετονιτρίλιο, νερό: Ακετονιτρίλιο (1:1) (0.5µg/mL 4,4'-diBDE)	300nm	Το diBDE φωτοδιασπάται μέσω αναγωγικής αποβρωμιωποίησης σε monoBDE και DE

Λιπίδια (39 mono- έως heptaBDEs)	Φυσικό ηλιακό φως	Τα περισσότερα βρωμιωμένα PBDEs και με έναν πλήρως βρωμιωμένο δακτύλιο, φωτοδιασπώνται σε πιο σταθερές ενώσεις PBDEs (tetra-, pentaBDEs). Δεν ανιχνεύονται PBDFs
Μεθανόλη, THF*, Μεθανόλη:νερό (80:20) (1μM από 15 PBDEs)	UV	Τα λιγότερα βρωμιωμένα PBDEs φωτοδιασπώνται πιο αργά. Η αναγωγική αποβρωμιωποίηση είναι ο κύριος μηχανισμός φωτοδιάσπασης. Στα φωτοπροϊόντα ανιχνεύονται και PBDFs.
Τετραυδροφουράνιο (7-700μg/mL διαφορετικά PBDEs),	Προσομοίωση ηλιακού φωτός	Παρατηρήθηκε μία διαδοχική απώλεια ατόμων Βρωμίου, έως τον σχηματισμό του μορίου DE (diphenyl ether). Ανίχνευση PBDFs.
Τολουένιο, silica gel, άμμος, χώμα, ιζήματα (προσθήκη: 1050-2100 ng από DeBDE)	254 nm και φυσικό ηλιακό φως	Ο ρυθμός της ζωής εξαρτάται από την μήτρα στην οποία περιέχεται η ένωση, όπου στο τολουένιο και τη silica gel είναι μικρότερη. Σχηματίζονται PBDEs με λιγότερα άτομα Βρωμίου.
Αργιλικά μεταλλεύματα, μεταλλικά οξείδια, ιζήματα (προσθήκη 100μg DeBDE)	300-400 nm, φυσικό ηλιακό φως	Η φωτοδιάσπαση είναι γρηγορότερη με την χρήση των λαμπών και στο αργιλικό ορυκτό. Σχηματίζονται φωτοπροϊόντα από αποβρωμιωποίηση. Δεν ανιχνεύονται PBDFs.

Ακετονιτρίλιο (1μg/L BDE 153)	302 nm, ηλιακό φως	Παρατηρήθηκε πως οι ενώσεις που υπερισχύουν είναι τα BDE 99, BDE 101 και BDE 18. Στο ακετονιτρίλιο σχηματίστηκαν mono- έως pentaBDFs, αλλά όχι στο νερό.
Υπερκάθαρο νερό και νερό θάλασσας (1μg/L BDE 153)	302 nm	
Τολουένιο (2*103μg/mL DeBDE)	250-400 nm	Ανιχνεύτηκαν 27 PBDFs από 1 έως 6 άτομα Βρωμίου (0,07-6500ng/mL)

*THF : Τετραϋδροφουράνιο (Tetrahydrofuran)

Η μελέτη της φωτοχημικής συμπεριφοράς των ρύπων είναι πολύ σημαντική για περιβαλλοντικές έρευνες, εφόσον καθορίζεται η διάσπασή τους και ο σχηματισμός τοξικών παραπροϊόντων. Η καταστροφή και η διάσπαση των οργανικών μικρορύπων επηρεάζεται έντονα από την παρουσία της διαλυμένης οργανικής ύλης (Dissolved Organic Matter - DOM), η οποία απορροφάει το ηλιακό φως με αποτέλεσμα τον σχηματισμό οξυγονωμένων ενδιάμεσων προϊόντων (reactive oxygen intermediates).

Τα DOM εμφανίζονται στα φυσικά ύδατα, αλλά και στον πάγο, και παίζουν σημαντικό ρόλο στην διάσπαση των οργανικών ρύπων. Είναι ετερογενείς οργανικές ενώσεις, υψηλού Μοριακού Βάρους και συνήθως έχουν κίτρινο ή καφέ χρώμα. Επίσης, παρουσιάζουν έντονη απορροφητικότητα στο φάσμα της UV ακτινοβολίας. Ωστόσο, οι χουμικές ενώσεις λειτουργούν ως «φωτο-ευαισθητοποιητές» (photo-sensitizers) και μπορούν να απορροφήσουν μεγάλο μέρος των πρωτονίων της UV «περιοχής», όπου αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ασταθών ριζών (π.χ. $\bullet\text{O}_2$, $\bullet\text{H}_2\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}$) που μπορούν να αντιδράσουν γρήγορα με άλλες οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στο νερό. Λόγω αυτής της περιπλοκής συμπεριφοράς τους, δηλαδή να λειτουργούν ως φίλτρα, αλλά και ως ευαισθητοποιητές του φωτός, τα DOM έχουν την δυνατότητα να ευνοούν ή να εμποδίζουν τον ρυθμό της φωτόλυσης [24]. Τα σωματίδια που αιωρούνται στο νερό, όπως σωματίδια και μικροοργανισμοί ιζημάτων, και διασκορπίζουν την εισερχόμενη ακτινοβολία, εμποδίζοντας έτσι σημαντικά την διείσδυση του φωτός κάτω από την

επιφάνεια που ακτινοβολείται. Με αυτόν τον τρόπο ένα μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας δεν μπορεί να απορροφηθεί από τους ρύπους, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να συμμετέχει σε αντιδράσεις φωτόλυσης. Επομένως, η φωτοχημική συμπεριφορά των ρύπων μπορεί να αλλάζει σημαντικά, εξαιτίας της ύπαρξης των DOM.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι έρευνες σχετικές με τις φωτοχημικές μετατροπές των οργανικών ενώσεων στον πάγο είναι σποραδικές. Η πιθανότητα ότι η φωτοδιάσπαση αυτών των ρύπων στον πάγο μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό απρόσμενων οργανικών ενώσεων υψηλού περιβαλλοντικού κινδύνου, επιφέρει βαθιά επίγνωση του προβλήματος των POPs (Persistent Organic Pollutants) που εναποτίθενται στους Πόλους.

Τα PBDEs εισέρχονται στον αέρα, το νερό και το έδαφος μέσω της παραγωγής τους και της χρήσης τους σε διάφορα προϊόντα. Όσο οι ενώσεις αυτές παραμένουν στην ατμόσφαιρα, μπορεί να είναι υπό μορφή σωματιδίων. Τελικά, επιστρέφουν στο έδαφος ή το νερό μέσω καθίζησης και «ξεπλένονται» από το χιόνι και την βροχή.

Τα PBDEs δεν διαλύονται εύκολα στο νερό και όταν βρίσκονται σε αυτό, προσκολλώνται σε σωματίδια και καταλήγουν στον πάτο υπό μορφή ιζημάτων. Τα ιζήματα στον βυθό λιμνών και ποταμών λειτουργούν ως αποθήκες των DecaBDEs, τα οποία παραμένουν εκεί για χρόνια. Κάποιες ενώσεις με μικρό αριθμό ατόμων βρωμίου μπορεί να αυξάνονται σταδιακά στα ψάρια, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, περνώντας έτσι στην τροφική αλυσίδα. Ωστόσο, υψηλά βρωμιωμένες ενώσεις, όπως DecaBDE, δεν βρίσκονται στα ψάρια σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις [3].

Γενικά, η διάσπαση των PBDEs στο έδαφος είναι πολύ αργή, επομένως παραμένουν εκεί για πολύ καιρό. Οι ενώσεις αυτές, προσκολλώνται ισχυρά σε σωματίδια του εδάφους, επομένως, δεν είναι πιθανή η εξάπλωσή τους στα υπόγεια ύδατα.

Το χρονικό διάστημα που παραμένουν τα PBDEs στον αέρα δεν είναι ακόμα γνωστό. Είναι πτητικές ενώσεις και επομένως απελευθερώνονται πολύ εύκολα στο περιβάλλον, λόγω της εξάτμισής τους. Υποτίθεται πως σε μέτριες και τροπικές θερμοκρασίες, όπου η πλειονότητα των POPs χρησιμοποιείται, οι ενώσεις με υψηλές πιέσεις ατμών εξατμίζονται και μέσω της ατμόσφαιρας μετακινούνται και σταδιακά συμπυκνώνονται στα ψυχρότερα μέρη,

καθιζάνοντας στα φυτά, το έδαφος και το νερό. Ο κύκλος της εξάτμισης – καθίζησης μπορεί να επαναληφθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα την μετακίνηση των PBDEs σε μεγάλες αποστάσεις κατά την κατεύθυνση του ατμοσφαιρικού αέρα, εντείνοντας έτσι την παραμονή τους στο περιβάλλον και οδηγώντας στην συσσώρευσή τους σε περιοχές πολύ μακριά από αυτές που προέρχονται. Η καθίζησή τους συνδέεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά των ψυχρών κλιμάτων, δηλαδή τις χαμηλές θερμοκρασίες, την παρατεταμένη χιονόπτωση, τους παγετώνες και το μόνιμα παγωμένο νερό στο έδαφος. Οι θάλασσες, οι λίμνες και τα ποτάμια μπορεί να παραμείνουν καλυμμένα με πάγο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η κάλυψη με χιόνι και πάγο περιορίζει την εκτεταμένη άμεση απόθεση των «στεγνών» σωματιδίων, καθώς επίσης και την διάχυτη ανταλλαγή αερίων με το νερό, το έδαφος και τα φυτά. Ωστόσο, το χιόνι αποτελεί αυτό καθαυτό αίτιο διάχυτης ανταλλαγής αερίων. Κατά τον σχηματισμό τους, οι πάγοι εγκλωβίζουν στο εσωτερικό τους τους ρύπους. Η συνεχής αύξηση της θερμοκρασίας της Γης, η οποία γίνεται ολοένα και πιο έντονη, επιφέρει το λιώσιμο των πάγων, με αποτέλεσμα οι ρύποι που έχουν εγκλωβιστεί στους πάγους, να μεταφέρονται μέσω του λιωμένου νερού στο έδαφος που βρίσκεται κάτω από τον πάγο, αλλά και στο υδατικό περιβάλλον, ή να εξατμίζονται και να απελευθερώνονται ξανά στην ατμόσφαιρα [10,11]. Επομένως, η τύχη των ρύπων αυτών, καθώς και η φωτοχημική συμπεριφορά τους είναι πολύ σημαντική για την διάγνωση και αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να επιφέρει η κατάσταση που επικρατεί.

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις, όπως οι αντιδράσεις που προκύπτουν από το υπεριώδες ή το ορατό φως, παίζουν σημαντικό ρόλο στο περιβάλλον. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι υπεύθυνη για μεγάλο αριθμό αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στην ατμόσφαιρα, στα φυσικά ύδατα, στο έδαφος και στους ζωντανούς οργανισμούς, όπου εκεί τοξικοί ρύποι μπορούν να τροποποιηθούν σε περισσότερο ή λιγότερο επιβλαβείς ουσίες, είτε απευθείας από την ακτινοβολία, είτε μέσω αντιδράσεων που ενεργοποιούνται από αυτήν [8, 11-14].

Το νερό, ο πάγος και το χιόνι αποτελούν ένα μοναδικό περιβάλλον για φωτοχημικές αντιδράσεις. Παρόλα αυτά, οι έως τώρα γνώσεις μας για τις φωτοχημικές αλλαγές που μπορεί να λαμβάνουν μέρος στο παγωμένο νερό

είναι ακόμα περιορισμένες, καθιστώντας με αυτόν τον τρόπο τον πάγο ως σχεδόν «άγνωστο» μέσο αντίδρασης. Οι φωτοχημικές αντιδράσεις μπορούν να ξεκινήσουν με απευθείας ακτινοβολία, ή με ευαισθητοποίηση από άλλους απορροφητές της UV ακτινοβολίας που βρίσκονται στον πάγο. Η φωτοδιάσπαση από την ηλιακή ακτινοβολία είναι εύκολα διαθέσιμη, ιδίως όσο το στρώμα του Όζοντος γίνεται ολοένα λιγότερο αποδοτικό φίλτρο της UV ακτινοβολίας και η φωτοχημική ενεργοποίηση είναι εφικτή, εξαιτίας της τάσης των στρωμάτων του πάγου να γίνονται σταδιακά λεπτότερα.

Η πιθανότητα πως η φωτοχημεία του πάγου οδηγεί στον σχηματισμό νέων και απρόβλεπτων οργανικών ενώσεων υψηλού περιβαλλοντικού κινδύνου οδηγεί στην επίγνωση του προβλήματος της εναπόθεσης των PBDEs στους Πόλους. Η έρευνα της φωτοχημικής συμπεριφοράς των ρύπων αυτών σχετίζεται με θέματα, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου και των κλιματικών αλλαγών, εξαιτίας των οποίων λιώνουν οι πάγοι. Η συγκεκριμένη έρευνα εξετάζει την κινητική και τους μηχανισμούς φωτοχημικής μετατροπής των ενώσεων BDE-47 και BDE-100 με 4 και 5 άτομα Βρωμίου αντίστοιχα, σε διαφορετικά δείγματα πάγου. Για πρώτη φορά ερευνάται η φωτοχημική συμπεριφορά των BDE-47 και BDE-100 σε υπερκάθαρο νερό (nanopure water) και πραγματικά δείγματα νερού και πάγου από βροχή, λίμνη και θάλασσα, έτσι ώστε να συλλεχθούν δεδομένα για την φωτοαντίδραση και την φύση των φωτοπροϊόντων που προκύπτουν και να προβλεφθεί η τύχη των ρύπων στο υδατικό περιβάλλον. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιείται Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (Solid-Phase Microextraction SPME).

2.4.1 Φωτοδιάσπαση στο νερό

Σε προηγούμενη έρευνα [13] έχει μελετηθεί η φωτοδιάσπαση των PBDEs (BDE-47, BDE-100 και BDE-153) στο νερό, όπου οι ενώσεις εκτέθηκαν σε διάφορους προκαθορισμένους χρόνους UV ακτινοβολίας. Παρατηρήθηκε πως, καθώς αυξανόταν ο χρόνος έκθεσης στην ακτινοβολία, μειώνονταν οι συγκεντρώσεις των αρχικών ενώσεων. Επίσης, όλα τα PBDEs φαίνονται να έχουν παρόμοια φωτοχημική συμπεριφορά και φωτοδιασπώνται γρήγορα.

Τα φωτοπροϊόντα που σχηματίστηκαν προσδιορίστηκαν βάσει του χρόνου κατακράτησης τους και το φάσμα μαζών τους. Πολλά από τα σχηματιζόμενα φωτοπροϊόντα εμφανίζονταν ως λιγότερο βρωμιωμένες ενώσεις. Επομένως, επιβεβαιώνεται πως η αναγωγική αποβρωμιωποίηση με την διαδοχική αποκοπή ατόμων βρωμίου είναι ο κυριότερος μηχανισμός φωτοδιάσπασης των PBDEs. Από τα φάσματα μαζών των φωτοπροϊόντων, μπορεί να προσδιοριστούν οι ενώσεις ανάλογα με τον αριθμό βρωμίων που περιέχουν, αλλά όχι σύμφωνα με την θέση που καταλαμβάνουν τα άτομα αυτά. Η πιο πιθανή διαδρομή αποβρωμιωποίησης είναι η απαλογόνωση (αφαίρεση του αλογόνου και στη συγκεκριμένη περίπτωση του Br) στον δακτύλιο που μπορεί εύκολα να βρει «αντικαταστάτη». Ωστόσο, άλλοι τρόποι απαλογόνωσης δεν μπορούν να απορριφθούν, όπως η ισομεροποίηση.

Παρατηρήθηκε ότι, κατά την αύξηση του χρόνου έκθεσης στην ακτινοβολία (από 2min και πάνω) εμφανίστηκαν και BDEs με τρία άτομα Br, ενώ μετά από 20min ακτινοβολίας, σχηματίστηκαν BDEs με ένα και δύο άτομα Br και αυτή η διαδοχική αποβρωμιωποίηση παρουσιάστηκε σε όλα τα PBDEs που μελετήθηκαν.

Ένας άλλος μηχανισμός φωτοδιάσπασης των PBDEs είναι η ενδομοριακή κυκλοποίηση (intramolecular cyclization), όπου με τον διαχωρισμό Br από τον C σχηματίζονται Φουράνια (Polybromo-dibenzofurans).

2.4.2 Φωτοδιάσπαση στον πάγο

Μία από τις έρευνες που έχουν γίνει στο παρελθόν, είναι η φωτοχημική συμπεριφορά των PCBs (Polychlorinated biphenyls) στο χιόνι σε συγκεντρώσεις σχετικές με αυτές που επικρατούν σε περιβαλλοντικά δείγματα [14]. Η συμπεριφορά των ενώσεων αυτών είναι πιο κοντά στα PBDEs, λόγω του μοριακού τους βάρους. Τα κύρια βήματα της φωτοδιάσπασής τους είναι η αναγωγική απαλογόνωση, η αφαίρεση δηλαδή ατόμων Χλωρίου, όπως συμβαίνει και με τα PBDEs αντίστοιχα. Τα μόρια νερού του χιονιού δεν συμμετέχουν σε αυτήν την αντίδραση, κάτι που διαπιστώνεται λόγω της σύγκρισης με την φωτόλυση σε χιόνι από δευτερωμένο νερό (deuterium water, D₂O). Πολύ μικρές ποσότητες πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)

λειτουργούν ως την σημαντικότερη πηγή ατόμων υδρογόνου για την αντικατάσταση των αλογόνων. Υποστηρίζεται πως η διμοριακή φωτοδιάσπαση των PCBs είναι πιθανότερη και πιο εφικτή από οποιαδήποτε άλλη μετατροπή των ενώσεων αυτών, λόγω της έκθεσής τους σε ακτινοβολία, κάτω από τις πειραματικές συνθήκες που επικρατούν, συμπεριλαμβανομένων και των αντιδράσεων σύζευξης. Η φωτοδιάσπαση των PCBs αντιμετωπίζει και μία διαδικασία εκρόφησης, η οποία είναι υπεύθυνη για τις απώλειες του ρύπου από τα δείγματα χιονιού, κυρίως σε περιπτώσεις ενώσεων μικρότερων μοριακών βαρών.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον χρόνο ζωής των PCBs στο χιόνι είναι η θέση τους στη μήτρα, η συγκέντρωσή τους, η ένταση και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Συμπερασματικά, ο κατά μέσο όρο χρόνος ζωής τους στην επιφάνεια του χιονιού (στην οποία και εγκαθίστανται) συνδέεται άμεσα με την αναγωγική απαλογόνωσή τους, η οποία είναι 1-2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τα επιφανειακά ύδατα, όταν αυτό υποβάλλεται στην ίδια ακτινοβολία.

Όλες οι έρευνες έδειξαν ότι τα PBDEs ακολουθούν παρόμοια κινητική φωτοδιάσπασης. Η φωτοδιάσπαση στο υπερκάθαρο νερό (nanopure water) είναι γρήγορη, αλλά ελάχιστα πιο αργή από τις άλλες υδατικές μήτρες. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα δείχνουν πως την φωτοδιάσπαση ενισχύουν τα DOM που περιέχονται στα πραγματικά υδατικά δείγματα [2, 8, 12-14].

Όπως προαναφέρθηκε, η αναγωγική αποβρωμιωποίηση (reductive debromination) είναι ο κύριος μηχανισμός της φωτοδιάσπασης στον πάγο και στο νερό, κατά την οποία ανταλλάσσεται διαδοχικά ένα άτομο βρωμίου με ένα υδρογόνο. Επίσης, έχει διαπιστωθεί πως οι ενώσεις με λιγότερα άτομα βρωμίου διασπώνται πιο αργά από τις μεγαλύτερες ενώσεις (όπως τα Deca- και OctaBDE). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί μέσω της συμπεριφοράς απορρόφησης των PBDEs, καθώς οι περισσότεροι βρωμιωμένες ενώσεις απορροφούν σε ελαφρώς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Καθώς ο αριθμός των ατόμων βρωμίου μειώνεται στα μόρια των PBDEs, η ικανότητα του μορίου να απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία μειώνεται. Η διαφορά, όμως, στον ρυθμό της φωτοδιάσπασης δεν είναι πολύ σημαντικός, ο οποίος επηρεάζεται όμως και από την θέση των ατόμων βρωμίου στον δακτύλιο. Ένας άλλος μηχανισμός φωτοδιάσπασης των PBDEs είναι η ενδομοριακή κυκλοποίηση,

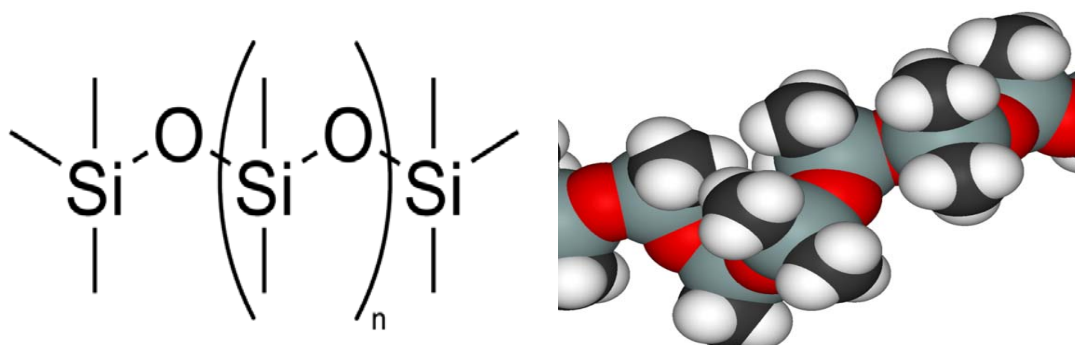
που προκύπτει από τον διαχωρισμό του δεσμού C-Br και έχει ως αποτέλεσμα των σχηματισμό Φουρανίων PBDFs (Polybromo-dibenzofurans) με ένα, δύο και τρία άτομα βρωμίου [2, 8, 12-14].

2.5 Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης – SPME

Ένα από τα προβλήματα που σχετίζεται με τον έλεγχο των PBDEs στον πάγο είναι το γεγονός πως οι χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών των υδρόφοβων οργανικών ρύπων με το ευρύ ηλεκτρομαγνητικό φάσμα απαιτούν την χρήση εξειδικευμένων αναλυτικών προσεγγίσεων. Τελευταίες έρευνες συνιστούν νέες και απλές μεθόδους προετοιμασίας δειγμάτων βασισμένες στην μικροεκχύλιση, όπου οδηγεί στην ποσοτικοποίηση ιχνών των οργανικών ρύπων. Αυτές οι μέθοδοι είναι γρήγορες, απλές και εξαλείφουν την χρήση τοξικών οργανικών διαλυτών, όπως απαιτείται κατά την εφαρμογή άλλων διεργασιών. Μία από αυτές τις μεθόδους είναι η Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης SPME (Solid – Phase Microextraction) [16-21], όπου ο Pawliszyn και οι συνεργάτες του εισήγαγαν την δεκαετία του '90. Η μέθοδος SPME προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα συνδυάζοντας την δειγματοληψία, την απομόνωση και τον εμπλουτισμό σε ένα μόνο βήμα και μεταφέρει άμεσα τις ουσίες σε αέρια ή υγρή χρωματογραφία για ανάλυση, περιορίζοντας με αυτόν τον τρόπο τις απώλειες των αναλυόμενων ουσιών που προκύπτουν από πιο πολύπλοκες διεργασίες. Το SPME έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον έλεγχο των ρύπων στο νερό.

Σύμφωνα με την μέθοδο μικροεκχύλισης SPME ένα μικρό ποσό της αποσπώμενης φάσης κατανέμεται σε μία ίνα στερεής φάσης (fiber), η οποία εκτίθεται στο δείγμα, για ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Η αρχή λειτουργίας του SPME βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις των προς ανάλυση ουσιών του δείγματος και του καλύμματος της ίνας μέσω απορρόφησης και προσρόφησης (ανάλογα με την φύση του καλύμματος). Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κάλυμμα της ίνας (fiber coating) είναι η φάση PDMS (Polydimethylsiloxane). Τα πλεονεκτήματα αυτής της φάσης σε SPME εφαρμογές είναι όμοια με αυτά που παρουσιάζονται κατά την χρήση PDMS

ως στατική φάση αέριας χρωματογραφίας (GC). Είναι πολύ ανθεκτικά υγρά καλύμματα, ικανά να αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες του εγχυλιστήρα (injector) του GC (μεγαλύτερες των 300 °C). Τα PDMS [22, 23] είναι μη πολικής φάσης και χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση πολικών ενώσεων. Επιπλέον, οι κατάλληλες σταθερές κατανομής των οργανικών ενώσεων στον αέρα, μπορούν εύκολα να υπολογιστούν λαμβάνοντας υπόψη τους χρόνους κατακράτησης (retention times) στις PDMS στήλες του GC, εφόσον τα ίδια πολυμερή χρησιμοποιούνται ως στατική φάση. Για την εκχύλιση υδατικών δειγμάτων, η σταθερά κατανομής μπορεί να προβλεφθεί μέσω των χρόνων κατάκρησης σε συνδυασμό με τις σταθερές Henry (H_c) [29], οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε δεδομένη προς ανάλυση ουσία. Τα καλύμματα PDMS είναι ιδανικά για την μέθοδο photo-SPME, αλλά και γενικότερα για την εκχύλιση των PBDEs, λόγω της πολικότητάς τους.



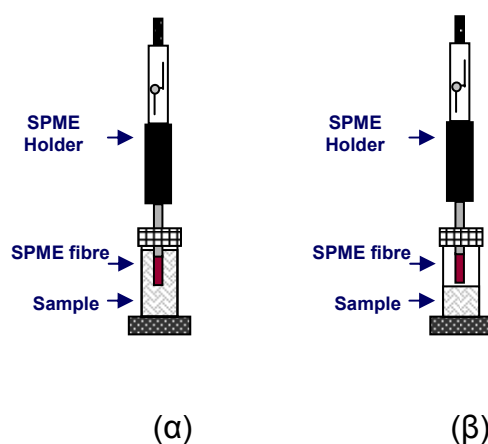
Εικόνα 3 : Χημικός τύπος PDMS

Υπάρχουν δύο τύποι δειγματοληψίας SPME: η βυθιζόμενη δειγματοληψία (direct immersion sampling) και η δειγματοληψία υπερκείμενης φάσης (headspace sampling) [19-21, 25].

Κατά την βυθιζόμενη δειγματοληψία, η ίνα βυθίζεται εντός του υδατικού διαλύματος και οι προς ανάλυση ουσίες αποσπώνται και προσκολλώνται πάνω στην ίνα. Για την επίτευξη γρηγορότερης εκχύλισης απαιτείται ανάδευση του δείγματος. Για αέρια δείγματα, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η φυσική μεταγωγή του αέρα. Για υδατικά δείγματα, η αύξηση της ροής του

δείγματος και η ανάδευση του διαλύματος με μαγνήτη ή με χρήση υπέρηχων είναι αποτελεσματικές τεχνικές για την ταχύτερη εκχύλιση.

Στην δειγματοληψία υπερκείμενης φάσης, οι αναλυόμενες ουσίες πρέπει να μεταφερθούν στην ίνα μέσω του υπερκείμενου αέρα. Με αυτόν τον τρόπο, προστατεύεται η ίνα από την φθορά από μεγάλου μοριακού βάρους ενώσεις και άλλες μη πολικές ουσίες που τυχόν παρεμβαίνουν στο δείγμα, όπως χουμικές ενώσεις. Με αυτή την διεργασία, είναι επιτρεπτές τροποποιήσεις του δείγματος, όπως αλλαγή του pH, χωρίς να φθείρεται η ίνα, εφόσον δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το διάλυμα. Η μέθοδος αυτή επιλέγεται συνήθως για πολύ πτητικές ενώσεις, οι οποίες εξατμίζονται πολύ γρήγορα και έτσι βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στον υπερκείμενο αέρα και όχι μέσα στο δείγμα. Διαφορετικά η συγκέντρωση ισορροπίας δεν εξαρτάται από την θέση της ινας, δηλαδή αν αυτός βρίσκεται εντός του διαλύματος ή στον υπερκείμενο αέρα.



Εικόνα 4 : (α) βυθιζόμενη δειγματοληψία, (β) δειγματοληψία υπερκείμενης φάσης

Μετά τον διαχωρισμό των προς ανάλυση ουσιών ανάμεσα στην μήτρα του δείγματος και της αποσπώμενης φάσης έπειτα από ένα καλά καθορισμένο χρονικό διάστημα, η ίνα μεταφέρεται σε σύστημα χρωματογραφίας για ανάλυση. Η μέθοδος δειγματοληψίας SPME βρίσκει πολλές εφαρμογές και χρησιμοποιείται ως αναλυτικό εργαλείο για την έρευνα της φωτοχημικής συμπεριφοράς και της κινητικής των PBDEs στον πάγο και το νερό [17, 21, 25, 26].

Κατά την εφαρμογή της δειγματοληψίας SPME σε πολλές ομάδες ενώσεων [18-20] έχει διαπιστωθεί πως: 1) η συγκέντρωση του δείγματος δεν επηρεάζει τον χρόνο ισορροπίας, 2) οι συνθήκες ανάδευσης καθορίζουν τον βαθμό εκχύλισης και τον χρόνο ισορροπίας στα υδατικά δείγματα, καθώς επίσης πρέπει να είναι σταθερός για κάθε δειγματοληψία της ίδιας σειράς πειραμάτων, 3) ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζεται από το πάχος του «καλύμματος» της ίνας, όπου είναι σημαντική η χρήση του λεπτότερου καλύμματος με την επιτρεπτή ευαισθησία και 4) η θερμοκρασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για την βελτιστοποίηση της δειγματοληψίας. Γενικότερα, πρέπει να εφαρμόζεται η υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία, για την εκχύλιση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων των αναλυόμενων ουσιών, κατά την χρήση της δειγματοληψίας υπερκείμενης φάσης [16-21, 25, 26].

Για τα πειράματα που σχετίζονται με την φωτοχημική συμπεριφορά των ενώσεων είναι εφικτές δύο διεργασίες φωτοδιάσπασης:

- 1) Η φωτοδιάσπαση των ενώσεων γίνεται πριν την διαδικασία της δειγματοληψίας SPME, όπου το δείγμα εκτίθεται σε Υπεριώδη ακτινοβολία.
- 2) Η διεργασία photo-SPME, κατά την οποία τα φωτοπροϊόντα σχηματίζονται πάνω στην ίνα (*in situ*), κατά την έκθεσή της σε ακτινοβολία.

Κατά την photo-SPME διεργασία [16-21] οι αναλυόμενες ενώσεις πρώτα εξάγονται από το δείγμα και έπειτα η φωτόλυση λαμβάνει χώρα πάνω στην ίνα. Τα φωτοπροϊόντα σχηματίζονται πάνω στην ίνα και έπειτα οι αρχικές ενώσεις μαζί με τα φωτοπροϊόντα τους αναλύονται ταυτόχρονα. Έως σήμερα, η μέθοδος photo-SPME έχει εφαρμοστεί σε πολλές έρευνες σχετικές με την φωτοδιάσπαση πολλών οργανικών ρύπων με χρήση Υπεριώδους ακτινοβολίας, συμπεριλαμβανομένων και των PBDEs. Μέσω αυτής της διεργασίας, περιορίζεται σημαντικά η αλλοίωση του δείγματος και οι απώλειες των σχηματιζόμενων φωτοπροϊόντων. Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί σε άλλη έρευνα για την ταυτοποίηση των σχηματιζόμενων φωτοπροϊόντων των BDEs [8, 16].

Επίσης, έχει μελετηθεί η φωτοχημική συμπεριφορά των φωτοπροϊόντων των PBDEs κατά την φωτοδιάσπασή τους με εφαρμογή της μεθόδου photo-SPME, με χρήση ηλιακού φωτός και UV ακτινοβολίας [8, 16]. Η σύγκριση των δύο διεργασιών έδειξε πως το photo-SPME με χρήση UV ακτινοβολίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαστηριακό «εργαλείο» για την πρόβλεψη της κινητικής της φωτόλυσης που συμβαίνει σε αυτές τις ενώσεις υπό την επήρεια του ηλιακού φωτός.

Μελέτες σχετικές με την φωτοδιάσπαση ρύπων σε υδατικά δείγματα [8, 13-17] έδειξαν παρόμοια φωτοχημική συμπεριφορά των φωτοπροϊόντων, με εκείνη που μελετήθηκε σε πειράματα με την photo-SPME μέθοδο, όπως το ίδιο συμβαίνει κατά την φωτοδιάσπαση των PBDEs. Όλα τα φωτοπροϊόντα που σχηματίστηκαν μέσα στο υδατικό διάλυμα, εμφανίστηκαν και κατά την photo-SPME διεργασία. Παρατηρήθηκε, όμως, πως κάποια φωτοπροϊόντα που σχηματίστηκαν πάνω στην ίνα δεν είχαν σχηματιστεί στο υδατικό διάλυμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, στον «in situ» σχηματισμό των φωτοπροϊόντων δεν απαιτούνται περισσότερα βήματα για την εξαγωγή τους από το διάλυμα, επομένως οι απώλειες είναι λιγότερες. Η κινητική που ακολουθεί ο σχηματισμός των φωτοπροϊόντων υπολογίζεται από διάγραμμα του βαθμού της φωτοδιάσπασης συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολίας και είναι λίγο γρηγορότερη στην διεργασία photo-SPME από την φωτοδιάσπαση μέσα σε διάλυμα.

2.6 Φωτόλυση στον πάγο - ανασκόπηση

Ο Dubowski και ο Hoffmann [30] αναφέρονται στα αποτελέσματα της έρευνάς τους στην φωτοχημική διάσπαση της 4-νιτροφαινόλης (4-nitrophenol) σε «μπάλες» χιονιού, κατά την οποία βρέθηκαν τα φωτοπροϊόντα υδροκυνόνη (hydroquinone), βενζοκυνόνη (benzquinone), 4-νιτροσοφαινόλη (4-nitrosophenol) κ.ά. όπως είναι γνωστό από την φωτόλυση της 4-νιτροφαινόλης σε υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν όμοιο μηχανισμό της διάσπασης της ουσίας στην υγρή και στερεή φάση.

Στις περισσότερες έρευνες οι Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs) εμφανίζουν μεγαλύτερο ρυθμό φωτόλυσης στην επιφάνεια του πάγου από ότι στο νερό [31]. Στα ίδια αποτελέσματα έχουν καταλήξει έρευνες σχετικές με την φωτοχημική συμπεριφορά και την κινητική των PBDEs σε διαφορετικές περιβαλλοντικές μήτρες νερού, όταν αυτά συγκρίνονται με τον πάγο. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν πως η φωτοδιάσπαση των PBDEs στον πάγο είναι γρηγορότερη από αυτή του νερού και σε όλα τα πειράματα, η αναγωγική αποβρωμιωποίηση είναι ο κύριος μηχανισμός φωτοδιάσπασης και του σχηματισμού διβενζοφουρανίων (dibenzofurans) περιέχοντας ένα, δύο και τρία άτομα βρωμίου.

Κάποιες πρόσφατες έρευνες αναφέρουν μία ασυνήθιστη συμπεριφορά των χλωροβενζολίων (chlorobenzenes) στον πάγο [32, 33]. Η φωτόλυση αυτών των ενώσεων στον πάγο επιφέρει τον σχηματισμό πολύ διαφορετικών φωτοπροϊόντων από αυτά που προκύπτουν στο νερό. Τον σχηματισμό παραγώγων φαινόλων αντικαθιστά ο σχηματισμός διφαινύλιο (biphenyl), τετραφαινύλιο (terphenyl) και άλλων χλωριωμένων ή βρωμιωμένων ισομερών, τα οποία προκύπτουν από την συσσώρευση των αρχικών μορίων, ακόμη και στα πιο αραιωμένα διαλύματα. Τέτοια αποτελέσματα δείχνουν ότι η ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει πολύ πιο βλαβερές χημικές ουσίες στον πάγο, κατά συνέπεια η φωτοχημεία των ενώσεων αλογόνου στον πάγο μπορεί να είναι μια πηγή δευτεροβάθμιων ρύπων στο περιβάλλον [32, 34].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ

3.1 Προετοιμασία δειγμάτων και διαλυμάτων

- Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιούνται οι ενώσεις 2,2',4,4'-tetrabromo-diphenylether (BDE-47) και 2,2',4,4',6-pentabromo-diphenylether (BDE-100).
- Το υπερκάθερο νερό προέρχεται από σύστημα καθαρισμού ύδατος "Barnstead Easy Pure RF".
- Το βρόχινο νερό συλλέχθηκε τον μήνα Απρίλιο από την Αθήνα. Το δείγμα του νερού της λίμνης προέρχεται από την Λίμνη Κουρνά στα Χανιά, το οποίο συλλέχθηκε τον Ιούνιο. Τέλος το θαλασσινό νερό συλλέχθηκε τον Ιούνιο από την παραλία του Λουτρακίου στα Χανιά. Όλα τα δείγματα φυλάχθηκαν στο ψυγείο σε υάλινα μπουκάλια, καλυμμένα με αλουμινόχαρτο και σφραγισμένα με parafilm, αφού πρώτα έχουν φιλτραριστεί μέσω φίλτρου 0,45μm.

Στον κάτωθι πίνακα αναφέρονται οι ιδιότητες των δειγμάτων:

Πίνακας 3 : Ιδιότητες των δειγμάτων

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΝΕΡΟ ΒΡΟΧΗΣ	ΝΕΡΟ ΛΙΜΝΗΣ	ΝΕΡΟ ΘΑΛΑΣΣΑΣ
pH	5,19	8,35	8,03
Αγωγιμότητα (μS)	17	1321	3660
DO ¹ (mg/L)	4,6	17,5	12,5
Θολότητα (NTU ²)	1,2-1,4	0,8-1,2	0,4-0,5
F ⁻ (mg/L)	<0,2	1,1	-
Br ⁻ (mg/L)	<0,2	0,9	123
NO ₂ ⁻ (mg/L)	<0,2	<0,2	<0,2
NO ₃ ⁻ (mg/L)	<0,2	1,3	<5
PO ₄ ⁻³ (mg/L)	<0,2	<0,5	<5
SO ₄ ⁻² (mg/L)	4,9	314	3112
Cl ⁻ (mg/L)	2,1	280	25640

¹DO: Dissolved Oxygen (Διαλυμένο Οξυγόνο)

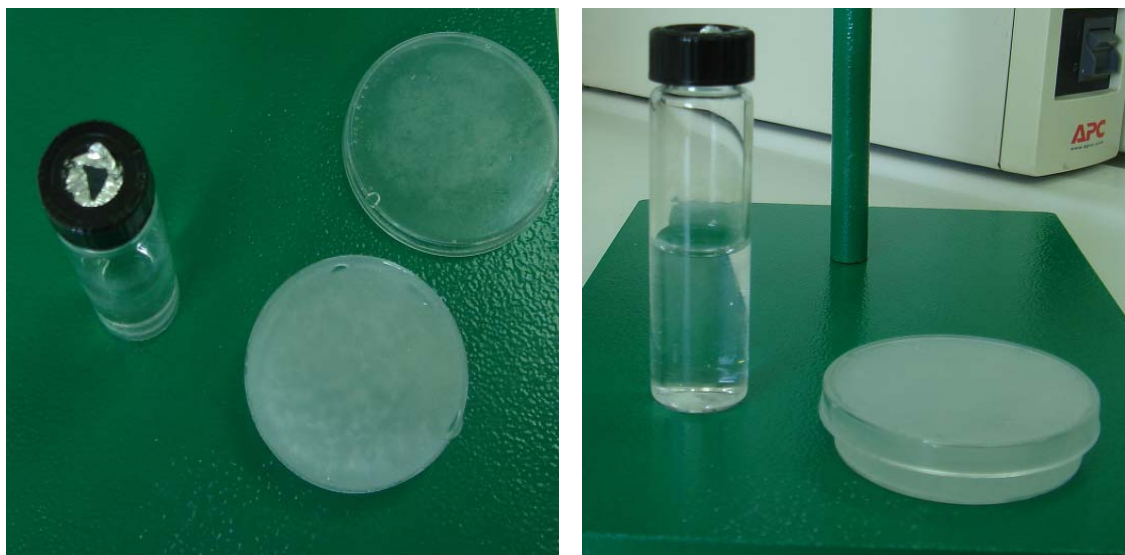
²NTU: Nefelometric Turbidity Unit

3.2 Πειράματα Φωτόλυσης

Κατά την φωτόλυση των ουσιών σε υδατικό διάλυμα, τοποθετούνται 15ml από το διάλυμα σε πλαστικό τριβλίο (petri dish) και εκτίθεται σε UV ακτινοβολία στον απαιτούμενο κάθε φορά χρόνο, ούτως ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση της συμπεριφοράς των ουσιών κατά την φωτοδιάσπαση στον πάγο και στο νερό. Στην συνέχεια, 12ml από το διάλυμα που έχει υποστεί φωτόλυση τοποθετείται σε φιαλίδιο 22ml, όπου στο πάνω μέρος έχει αέρα, και ακολουθεί η διεργασία εκχύλισης SPME, όπως έχει προαναφερθεί.

Για τα πειράματα φωτοδιάσπασης στον πάγο, 15ml υδατικού διαλύματος συγκέντρωσης 5 ng mL^{-1} παγώνουν σε θερμοκρασία $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε πλαστικά τριβλία, καλά κλεισμένα με parafilm. Έπειτα, η πλάκα πάγου (με διαστάσεις 6cm διάμετρο και 0,8cm ύψος) εκτίθεται σε UV ακτινοβολία μέσα στο ανοιχτό τριβλίο, για καθορισμένο κάθε φορά χρόνο. Μετά από την διεργασία της φωτόλυσης, το τριβλίο με τον πάγο σφραγίζεται ξανά με parafilm και αφήνεται για 90 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου σε σκοτεινό μέρος, το οποίο επιτυγχάνεται καλύπτοντας καλά το τριβλίο με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε να λιώσει τελείως ο πάγος. Μετά το πέρας των 90 λεπτών, και αφού έχει λιώσει ο πάγος, 12ml από το τριβλίο τοποθετούνται σε φιαλίδιο 22ml και εκτελείται η εκχύλιση με SPME, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, όπως και με το υδατικό διάλυμα.

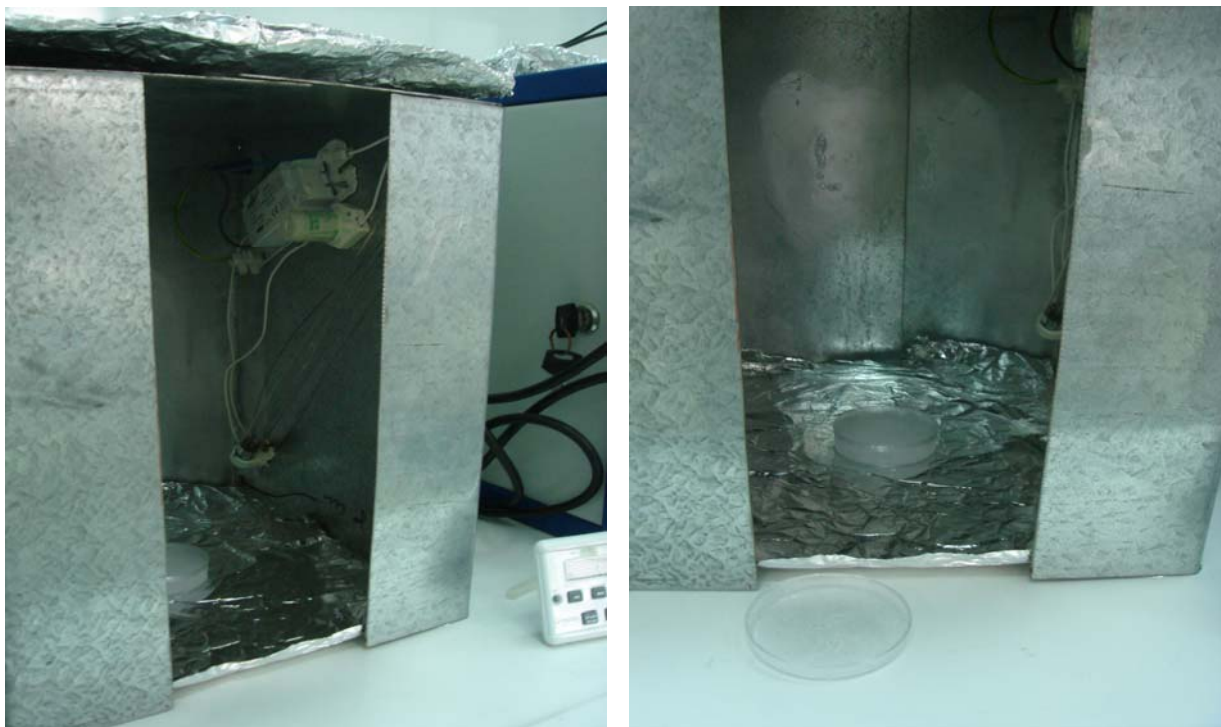
Και για τις δύο περιπτώσεις (πάγου και νερού), διεξάγεται αρχικά ένα πείραμα ελέγχου (control), κατά το οποίο γίνεται εκχύλιση στο νερό και στον πάγο χωρίς να έχουν εκτεθεί τα διαλύματα σε ακτινοβολία.



Εικόνα 6 : Φιαλίδιο τοποθέτησης διαλύματος (vial 22ml) και πλαστικό τριβλίο τοποθέτησης και παρασκευή του πάγου και έκθεσης των ουσιών σε UV ακτινοβολία (Petri dish $d=6\text{cm}$, $h=0,8\text{cm}$)

3.3 Θάλαμος εκπομπής UV ακτινοβολίας

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της φωτόλυσης των BDEs στον πάγο χρησιμοποιείται στο εργαστήριο μεταλλική τετράγωνη κατασκευή διαστάσεων $28\text{cm} \times 28\text{cm} \times 28\text{cm}$, εφοδιασμένη με δύο λάμπες υδραργύρου υπεριώδους ακτινοβολίας (254nm) 8 Watt, χαμηλής πίεσης (Philips TUV 8W G8 T5).

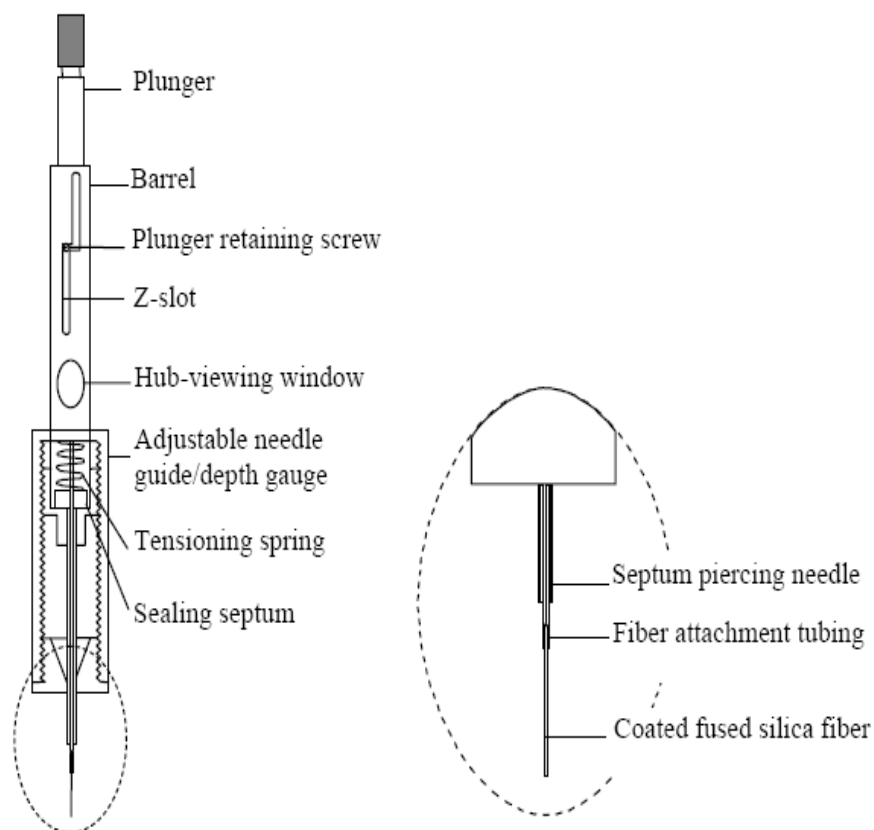


Εικόνα 7 : θάλαμος εκπομπής UV ακτινοβολίας (28cm x 28cm x 28cm)

3.4 Διαδικασία εκχύλισης SPME (Solid Phase Micro Extraction)

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων εφαρμόστηκε η δειγματοληψία υπερκείμενης φάσης, με την φωτοδιάσπαση των BDEs μέσα στο δείγμα. Προηγούμενες έρευνες [25, 26] έδειξαν πως αυτή η μέθοδος παρέχει τις καλύτερες συνθήκες για την εκχύλιση των PBDEs. Παρόλο που δεν είναι πολύ πτητικές ενώσεις, παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό. Στην μέθοδο HS-SPME το υδατικό δείγμα θερμαίνεται στους 100 °C και έτσι οι ενώσεις και τα φωτοπροϊόντα τους, που έχουν ήδη σχηματιστεί μέσα στο διάλυμα, απελευθερώνονται στον υπερκείμενο χώρο, προσροφώνται στην ίνα και μπορεί έτσι να επακολουθήσει η ανάλυσή τους.

Στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε SPME της εταιρείας SUPELCO, το οποίο φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 5:

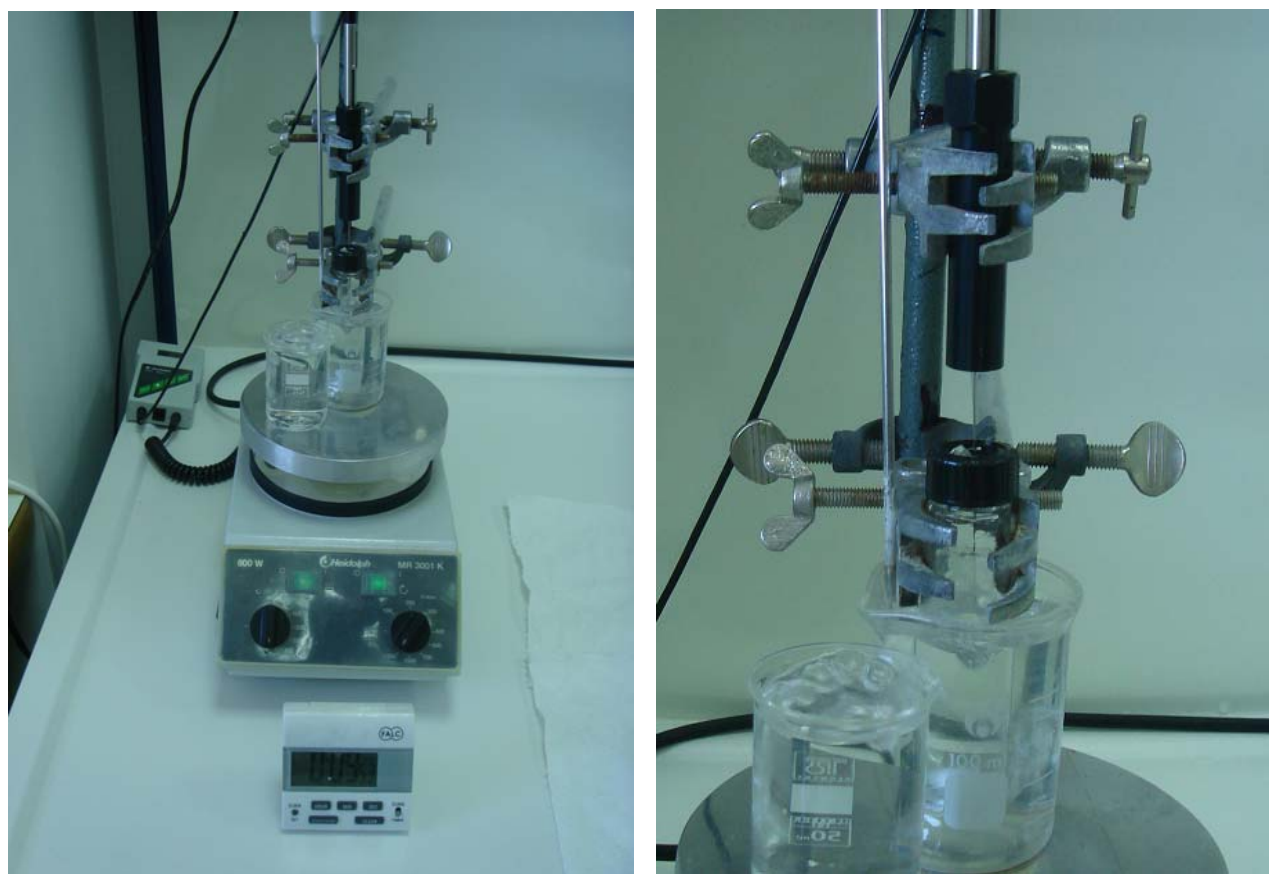


Εικόνα 5 : Σχηματική αναπαράσταση SPME (Supelco) [21]

Τα βασικά τμήματα του SPME, όπως φαίνεται και στο σχήμα, αποτελούνται από ένα έμβολο (plunger), με το οποίο μετακινείται η βελόνα, έναν άξονα «καθοδήγησης του εμβόλου (plunger retaining screw), ένα κεντρικό παράθυρο παρακολούθησης (hub-viewing window), έναν οδηγό προσαρμογής της βελόνας (adjustable needle guide), ένα έλασμα (tensioning spring) που διευκολύνει την προσαρμογή της βελόνας στην συσκευή συγκράτησης (holder), ένα διάφραγμα ασφαλείας (sealing septum), την βελόνα (septum piercing needle), με την οποία τρυπιέται το διάφραγμα του φιαλιδίου που περιέχει το δείγμα και την ίνα, πάνω στην οποία προσκολλώνται οι προς ανάλυση ουσίες (coated fused silica fiber).

Στο εμπόριο είναι διαθέσιμες μη πολικές SPME ίνες από polydimethylsiloxane (PDMS) των 100μm, οι οποίες φυλάγονται σε μία χειροκίνητη συσκευή συγκράτησης (holder) (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Ο fiber, πριν την χρήση του για εκχύλιση, προετοιμάζεται σύμφωνα με τις συστάσεις του κατασκευαστή, δηλαδή στους 250 °C για 30 λεπτά. Σε ένα φιαλίδιο (vial) 22ml τοποθετούνται 12ml από τα υδατικά δείγματα και

θερμαίνονται για 5 λεπτά στους 100 °C. Το φιαλίδιο τοποθετείται μέσα σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως με νερό που βράζει και σταθεροποιεί το δείγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία ελέγχεται από ηλεκτρονικό θερμόμετρο. Η ταχύτητα ανάδευσης του μαγνητικού αναδευτήρα είναι 1250 rpm. Έπειτα, η ίνα εκτίθεται στην υπερκείμενη φάση του διαλύματος (headspace) για 45 λεπτά, φροντίζοντας η στάθμη του νερού στο ποτήρι ζέσεως να είναι ίση με την στάθμη του υδατικού δείγματος στο φιαλίδιο. Τέλος, η ίνα τοποθετείται στον εγχυτήρα (injector) του αέριου χρωματογράφου (GC). Η ταυτοποίηση των φωτοπροϊόντων γίνεται μέσω του χρόνου κατακράτησης της κάθε ένωσης, αλλά και τα φάσματα μάζας.



Εικόνα 8 : Δειγματοληψία SPME

3.5 Ανάλυση Αέριας φασματομετρίας μάζας (GS-MS analysis)

Κατά την φασματομετρία μάζας (Mass Spectrometry) [18-20] χρησιμοποιείται διαφορετική αναλογία μάζα ανά φορτίο (m/z) ιονισμένων ατόμων, τμημάτων μορίων ή ολόκληρα μόρια για να γίνει η μεταξύ τους διάκριση. Επίσης, η φασματομετρία μάζας είναι χρήσιμη για ποσοτικοποίηση ατόμων ή μορίων, αλλά και για τον καθορισμό πληροφοριών για την χημική τους συμπεριφορά και την μοριακή τους δομή. Τα μόρια έχουν ξεχωριστό τρόπο διάσπασης, γεγονός που παρέχει πληροφορίες σχετικά με την αναγνώριση των συστατικών τους. Η ταυτοποίηση των ενώσεων που αναλύονται με την μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας, γίνεται μέσω του χρόνου κατακράτησης (retention time), ο οποίος είναι χαρακτηριστικός για κάθε ένωση.

Ο γενικός τρόπος λειτουργίας αυτών των αναλυτών είναι αρχικά ο σχηματισμός ιόντων αέριας φάσης, ο διαχωρισμός των ιόντων ανάλογα με την θέση τους ή τον χρόνο εμφάνισής τους που εξαρτάται από την αναλογία m/z τους και τέλος εύρεση της ποιότητας των ιόντων για κάθε αναλογία m/z .

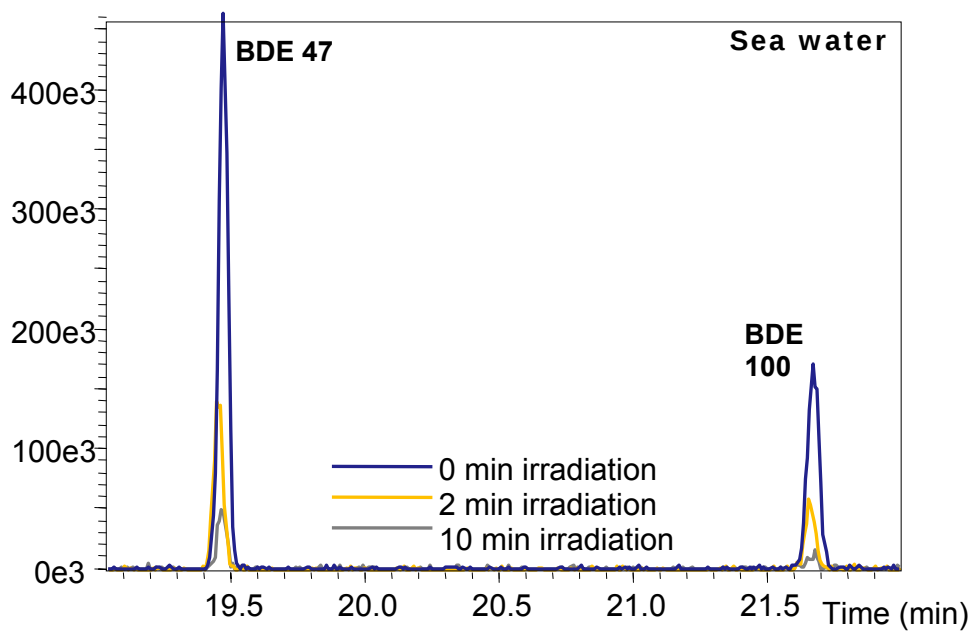
Οι αναλυτές φασματομετρίας μάζας αποτελούνται από μία πηγή ιονισμού, έναν επιλεκτικό αναλυτή μάζας και έναν ανιχνευτή ιόντων.

Όλες οι αναλύσεις λαμβάνουν μέρος σε Αέριο Χρωματογράφο Gas Chromatograph – Mass Spectrometer, Shimadzu GC – 17A, Version 3, QP – 5050A (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), εφοδιασμένο με στήλη HP-5MS (30m x 0,25mm I.D. καλυμμένη με μία μεμβράνη 0,25 μ m). Ο εγχυτήρας λειτουργεί στους 270 °C χωρίς διαχωρισμό (splitless mode) με τον διαχωριστήρα (split) κλειστό για 5 λεπτά. Μετά το πέρας των καθημερινών πειραματικών διεργασιών, τοποθετείται στον εκχυλιστήρα (injector) καινούριο διάφραγμα [Thermogreen LB septa (Supelco)], αφού πρώτα έχει τρυπηθεί, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο τις διαρροές του φέροντος αερίου. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται Ήλιο(>99,999% καθαρό) με παροχή 1,2ml·min⁻¹.

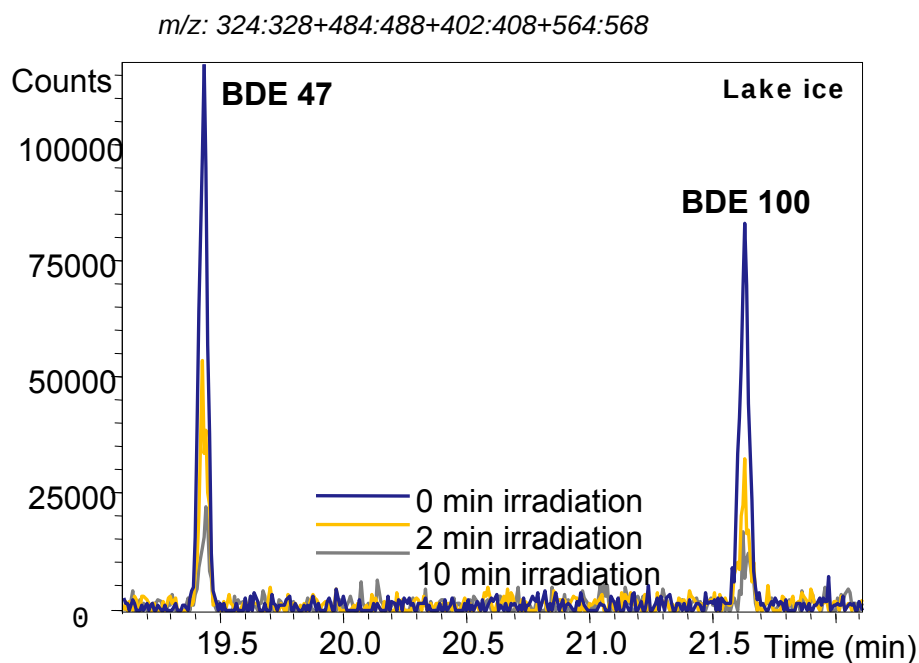


Εικόνα 9 : Όργανο ανάλυσης GC-MS

m/z : 324:328+484:488+402:408+564:568



Εικόνα 10 : Χρωματογράφημα νερού θάλασσας



Εικόνα 10 : Χρωματογράφημα πάγου νερού λίμνης

Ο κλίβανος της στήλης αρχικά τίθεται στους 60 °C για τα 2 πρώτα λεπτά. Έπειτα είναι προγραμματισμένο να αυξηθεί η θερμοκρασία στους 250 °C με ρυθμό 15 °C · min⁻¹ και τελικά καταλήγει στους 280 °C , με ρυθμό 5 °C · min⁻¹, όπου παραμένει για 5 λεπτά. Ο συνολικός χρόνος διάρκειας της ανάλυσης στο GC είναι 35,7 λεπτά. Η θερμοκρασία διασύνδεσης μεταξύ του κλίβανου και του ανιχνευτή (interface temperature) τίθεται στους 290 °C και η τάση του ανιχνευτή (detector) είναι στα 1,60 kV. Ο ιονισμός επιτυγχάνεται μέσω σύγκρουσης ηλεκτρονίων (70eV).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Σχολιασμός

Από τα διαγράμματα $\ln(C_t / C_0 \cdot 100)$ ως προς τον χρόνο ακτινοβολίας t προκύπτει ότι ο ρυθμός φωτοδιάσπασης σε όλες τις υδατικές μήτρες ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (διαγράμματα 1-12) :

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

Όπου : C_t : η συγκέντρωση των PBDEs σε χρόνο t

C_0 : η αρχική συγκέντρωση των PBDEs

k : η κινητική σταθερά της αντίδρασης.

Και ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τον τύπο :

$$\ln r = \ln k + n \ln C$$

όπου : n : η τάξη της αντίδρασης

Ο χρόνος ημιζωής ($t = t_{1/2}$) αντιστοιχεί στον χρόνο, στον οποίο η συγκέντρωση των PBDEs ισούται με το μισό της αρχικής συγκέντρωσης και δίνεται από τον παρακάτω τύπο :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

και όπως φαίνεται, είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης και εξαρτάται μόνο από την κινητική σταθερά.

Αν παρασταθεί σε διάγραμμα η ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης στον δεδομένο χρόνο (t) προς την αρχική συγκέντρωση $[\ln(C_t / C_0)]$ ως προς τον χρόνο, η κλίση της καμπύλης προσδιορίζει την κινητική σταθερά k .

Τα πειράματα που διεξήχθησαν, ερευνούν την φωτοχημική συμπεριφορά των PBDEs στο νερό και τον πάγο, σε διαφορετικές υδατικές μήτρες, υπερκάθαρο νερό, νερό βροχής, νερό λίμνης και νερό θάλασσας.

4.1.1 Επίδραση της μήτρας στα υδατικά διαλύματα

Από τα γραφήματα 1-6 προκύπτει άμεσα η κινητική σταθερά της αντίδρασης, καθώς και της τιμής R και έπειτα υπολογίζεται ο χρόνος ημιζωής. Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 4 : Κινητική σταθερά (k) και χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) για κάθε υδατική μήτρα

k (min ⁻¹)	Λίμνη	Θάλασσα	Βροχή	Υπερκάθαρο νερό	3.5 % NaCl	10 mg/L HA	pH 8.6
BDE-47	0,472	0,598	0,180	0,115	0,227	0,236	0,141
BDE-100	0,490	0,793	0,248	0,176	0,259	0,346	0,196

$t_{1/2}$ (min)	Λίμνη	Θάλασσα	Βροχή	Υπερκάθαρο νερό	3.5 % NaCl	10 mg/L HA	pH 8.6
BDE-47	1,47	1,16	3,85	6,04	3,06	2,94	4,91
BDE-100	1,42	0,87	2,79	3,94	2,67	2,00	3,54

R	Λίμνη	Θάλασσα	Βροχή	Υπερκάθαρο νερό	3.5 % NaCl	10 mg/L HA	pH 8.6
BDE-47	0,993	0,988	0,988	0,996	0,954	0,985	0,987
BDE-100	0,999	0,999	0,991	0,999	0,976	0,988	0,998

Η φωτοδιάσπαση των ρύπων στο απιονισμένο νερό είναι γρήγορη, αλλά ελαφρώς πιο αργή από την ταχύτητα φωτοδιάσπασης που ακολουθείται στα περιβαλλοντικά υδατικά δείγματα που ελέχθησαν. Τα PBDEs είναι σταθερά στο απιονισμένο νερό και δεν διασπώνται τόσο γρήγορα, όπως στις άλλες υδατικές μήτρες. Παρόλα αυτά, από τα διαγράμματα προκύπτει πως οι ρύποι αυτοί ακολουθούν όμοια κινητική φωτοδιάσπασης (πρώτης τάξης). Ο ταχύτερος ρυθμός φωτόλυσης παρατηρείται στην θάλασσα, έπειτα στην λίμνη και τέλος στην βροχή, στην οποία είναι παρόμοια με αυτή του υπερκάθολου νερού. Αυτή η συμπεριφορά εξηγείται κυρίως λόγω της ύπαρξης των DOM. Όπως προαναφέρθηκε, η παρουσία των DOM στα υδατικά δείγματα μπορεί

να περιορίσει ή να ευνοήσει την φωτοδιάσπαση των ενώσεων, λόγω του διασκορπισμού της ακτινοβολίας, αλλά και λόγω της απορρόφησης αυτής, προς σχηματισμό ριζών, οι οποίες αντιδρούν με άλλες ενώσεις που περιέχονται στο νερό. Από τον πίνακα 3, που αναγράφονται κάποια χαρακτηριστικά των περιβαλλοντικών υδάτων, φαίνεται πως περιέχονται στα δείγματα οργανικές διαλυτές ενώσεις, όπως τα χουμικά και φουλβικά οξέα, αλλά και ανόργανα συστατικά, όπως νιτρικά και νιτρώδη ιόντα, τα οποία ευαισθητοποιούν την φωτοδιάσπαση πολλών οργανικών ρύπων, λειτουργώντας ως ενδιάμεσα αντιδρώντα. Αυτή η αλληλεπίδραση προκαλεί την έμμεση φωτόλυση των ρύπων, αλλά επηρεάζει και στην φωτοχημική τους τύχη, καθώς και στη παραμονή τους στα φυσικά ύδατα. Υπάρχει, όμως και το ενδεχόμενο της άμεσης φωτόλυσης από τα DOM, λόγω της απορρόφησης των διαθέσιμων πρωτονίων. Επομένως, ο συνδυασμός αυτών των παραγόντων επηρεάζει την φωτοδιάσπαση των ρύπων, η οποία εξαρτάται από το επίπεδο εμφάνισής τους στα δείγματα. Στον πίνακα 3 φαίνεται πως το νερό της θάλασσας και της λίμνης έχουν παρόμοια περιεκτικότητα, όσο αφορά στα νιτρικά και τα νιτρώδη ιόντα, αλλά υπερτερούν του βρόχινου νερού, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν ελαφρώς γρηγορότερο ρυθμό φωτοδιάσπασης από αυτό, αλλά και από το απιονισμένο νερό. Το θαλασσινό νερό, όμως, περιέχει επιπλέον αυξημένα ποσά ιόντων Χλωρίου, τα οποία ενισχύουν την φωτόλυση.

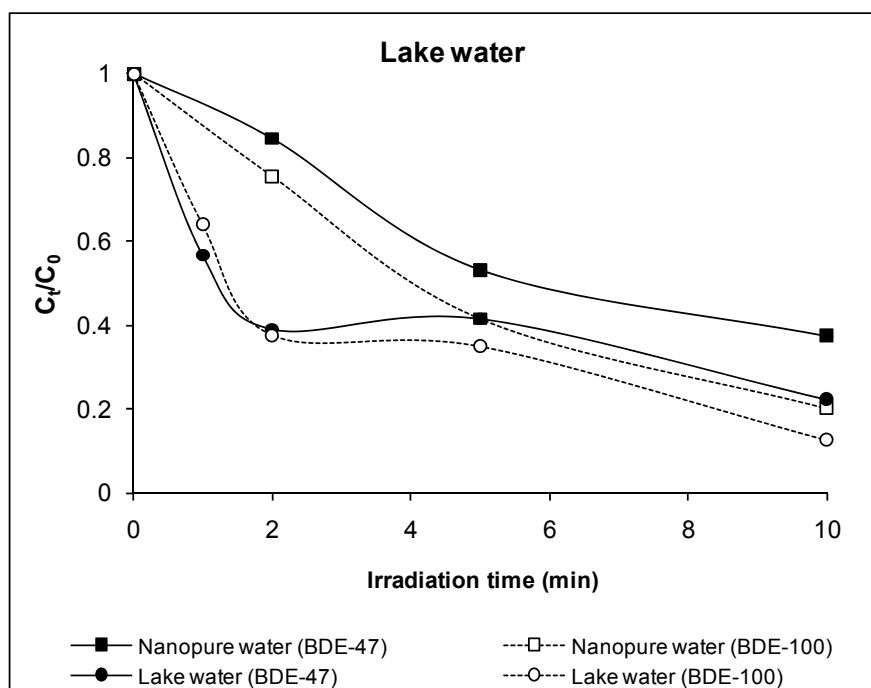
Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει τον ρυθμό της φωτόλυσης των PBDEs είναι το pH των δειγμάτων. Το νερό της λίμνης και της θάλασσας έχει pH περίπου 8, σε αντίθεση με το βρόχινο που έχει περίπου 5. Επομένως το βασικό δείγμα αποτελεί πηγή περισσότερων υδροξυλίων (OH^-), τα οποία, όπως έχει αναφερθεί, με την επίδραση της ακτινοβολίας σχηματίζουν $\bullet\text{OH}$ που αντιδρούν με τα PBDEs και ενισχύουν την φωτοδιάσπασή τους. Το pH της βροχής είναι παρόμοιο με αυτό του υπερκάθαρου νερού (~5,3). Επομένως, η ταχύτητα της φωτολυτικής αντίδρασης φαίνεται να είναι παρόμοια στις δύο αυτές μήτρες.

Συμπερασματικά, στην παρούσα έρευνα, η παρουσία των DOM, σε συνδυασμό πάντα με την παρουσία των ανόργανων συστατικών, αλλά και την τιμή του pH, φαίνεται να προκαλούν ευνοϊκές συνθήκες για την επιτέλεση της φωτόλυσης των ρύπων. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο μηχανισμός της

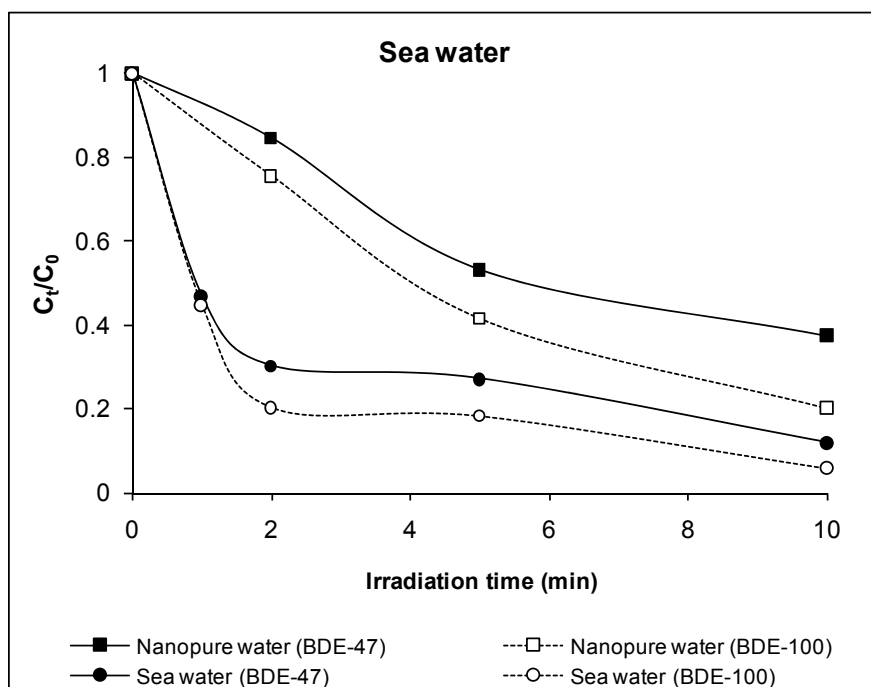
φωτοδιάσπασης που ακολουθείται είναι η αναγωγική αποβρωμιωποίηση των PBDEs, κατά την οποία τα άτομα βρωμίου αντικαθίστανται από υδρογόνα, τα οποία προμηθεύεται η ένωση από το νερό.

Για να καταλήξουμε σε αυτά τα συμπεράσματα, διεξήχθησαν στο εργαστήριο πειράματα σε νερό περιεκτικότητας 3,5% NaCl, 10 mg/L Χουμικού οξέος και pH 8,6 συγκέντρωσης 5ppb PBDEs, τηρώντας τις ίδιες συνθήκες εκχύλισης και ανάλυσης για τα PBDEs (μέθοδος SPME και GC-MS). Από τα διαγράμματα 4-6 που προέκυψαν, συγκρίνοντας αυτές τις μήτρες με το υπερκάθαρο νερό, συμπεραίνεται πως και στις τρεις περιπτώσεις ο ρυθμός της φωτοδιάσπασης του νερού με NaCl είναι ελαφρά ταχύτερος, ενώ το νερό με τα Χουμικά και το βασικό pH, στην αρχή φαίνεται να ευνοούν λίγο την αντίδραση φωτόλυσης, αλλά μετά είναι παρόμοια με το υπερκάθαρο νερό. Επομένως, ο συνδυασμός της ύπαρξης ιόντων (NaCl), οργανικής διαλυτής ύλης (Χουμικό οξύ) και συνθήκες βασικού pH (pH 8,6) ενισχύει την φωτοδιάσπαση, λόγω των αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος, όπως έχει ήδη αναφερθεί.

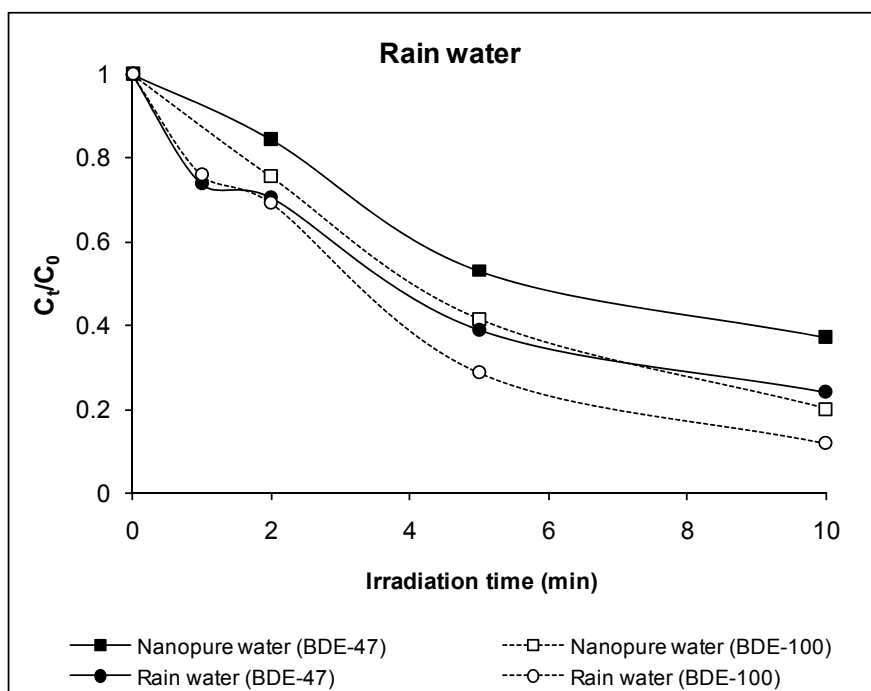
4.1.2 Διαγράμματα φωτοδιάσπασης στο νερό



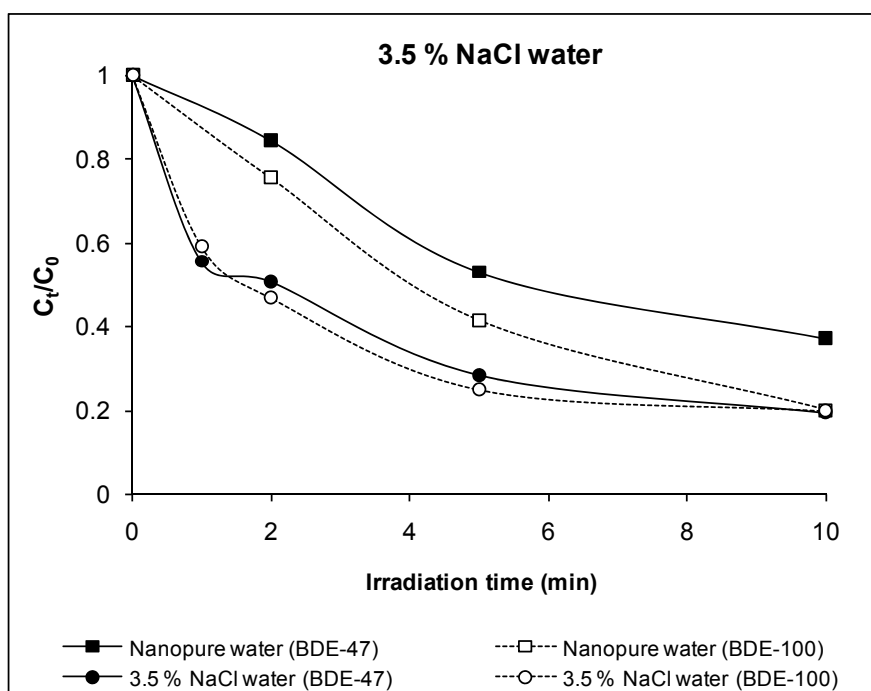
Διάγραμμα 1 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στο απιονισμένο νερό και στο νερό λίμνης



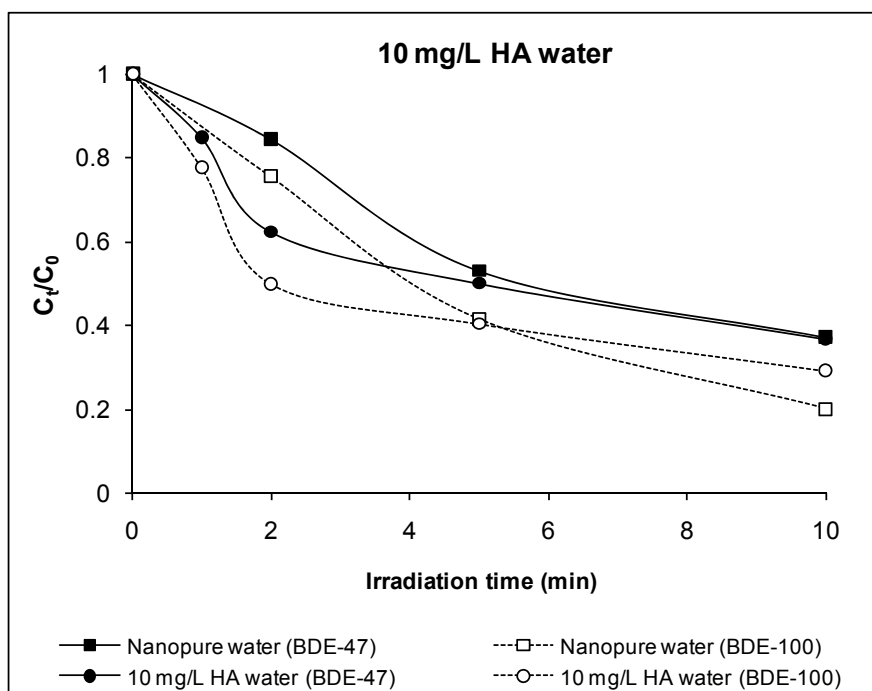
Διάγραμμα 2 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στο απιονισμένο νερό και στο νερό θάλασσας



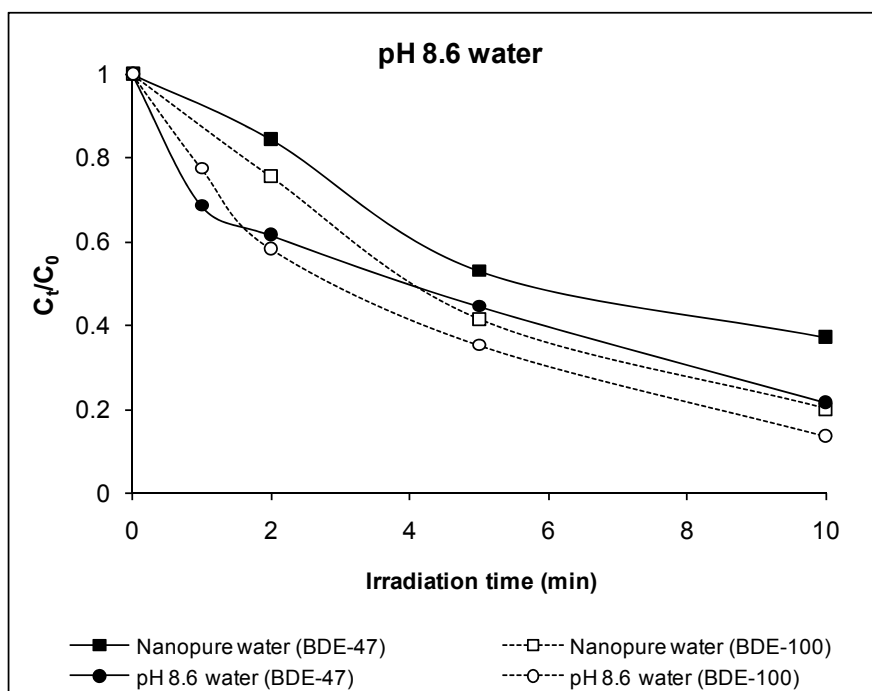
Διάγραμμα 3 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στο απιονισμένο νερό και στο νερό βροχής



Διάγραμμα 4 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στο απιονισμένο νερό και σε νερό 3,5% NaCl



Διάγραμμα 5 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στο απιονισμένο νερό και σε νερό συγκέντρωσης 10mg/L Χουμικού οξέος



Διάγραμμα 6 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στο απιονισμένο νερό και σε νερό pH 8,6

4.1.3 Επίδραση της μήτρας στον πάγο

Από τα πειράματα που έγιναν στον πάγο, προέκυψαν οι εξής τιμές k , R και $t_{1/2}$:

Πίνακας 5 : Κινητική σταθερά (k) και χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) για κάθε δείγμα πάγου

k (min⁻¹)	Λίμνη	Θάλασσα	Βροχή	Υπερκάθαρο νερό	3.5 % NaCl	10 mg/L HA	pH 8.6
BDE- 47	0,213	0,246	0,226	0,199	0,171	0,264	0,374
BDE- 100	0,522	0,349	0,280	0,203	0,220	0,192	0,427

t_{1/2} (min)	Λίμνη	Θάλασσα	Βροχή	Υπερκάθαρο νερό	3.5 % NaCl	10 mg/L HA	pH 8.6
BDE- 47	3,26	2,82	3,07	3,49	4,05	2,62	1,85
BDE- 100	1,33	1,99	2,47	3,41	3,16	3,61	1,62

R	Λίμνη	Θάλασσα	Βροχή	Υπερκάθαρο νερό	3.5 % NaCl	10 mg/L HA	pH 8.6
BDE- 47	0,954	0,955	0,969	0,970	0,989	0,999	0,992
BDE- 100	0,999	0,993	0,970	0,974	0,987	0,998	0,998

Σύμφωνα με τον πίνακα 5, προκύπτει το συμπέρασμα πως η φωτοδιάσπαση στον πάγο δείχνει να είναι γρήγορη και ακολουθεί όμοιο ρυθμό αντίδρασης, ανεξάρτητα του υδατικού δείγματος. Επίσης, η κινητική που ακολουθείται είναι πρώτης τάξης.

Συμπεραίνεται πως στον πάγο φαίνεται να μην υπάρχει σημαντική επίδραση από την υδατική μήτρα, καθώς οι ταχύτητες των αντιδράσεων σε όλα τα δείγματα, αλλά και στο υπερκάθαρο νερό, είναι περίπου ίδιοι, ανεξάρτητα από τα ιόντα και τα DOM που περιέχονται σε αυτά. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα στον πάγο προέρχονται από τα ίδια

δείγματα με αυτά που συλλέχθηκαν για τα πειράματα που διεξήχθησαν για την φωτοδιάσπαση στο νερό. Ο λόγος που η υδατική μήτρα μοιάζει να μην επηρεάζει την φωτοδιάσπαση στον πάγο, είναι πως καθώς σχηματίζεται ο πάγος, η στερεοποίηση του νερού ξεκινάει από την επιφάνειά του προς τα μέσα, εγκλωβίζοντας τον ρύπο στο εσωτερικό του. Έπειτα, λόγω της βαρύτητας, ο ρύπος πέφτει προς το κάτω μέρος του σχηματιζόμενου πάγου, όπου παραμένει εκεί, έως ότου εκείνος να λιώσει.

Για να διαπιστωθεί το μέρος στο οποίο παραμένει ο ρύπος μέσα στον πάγο, διεξήχθη πείραμα στο εργαστήριο, σύμφωνα με το οποίο τοποθετήθηκε υπερκάθαρο νερό με PBDEs συγκέντρωσης 5 ppb μέσα σε 2 πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 100 ml. Στην συνέχεια, αφού σχηματίστηκε ο πάγος, τεμαχίστηκε στην μία περίπτωση στο επιφανειακό του μέρος και στο εσωτερικό, ενώ στην άλλη περίπτωση τεμαχίστηκε στο πάνω και κάτω μέρος του. Από τα τμήματα αυτά τοποθετήθηκαν 15ml σε διαφορετικά τριβλία και ακολούθησε η διαδικασία της φωτοδιάσπασης, της εκχύλισης SPME και η ανάλυση στο GC-MS, όπως έχει περιγραφεί.

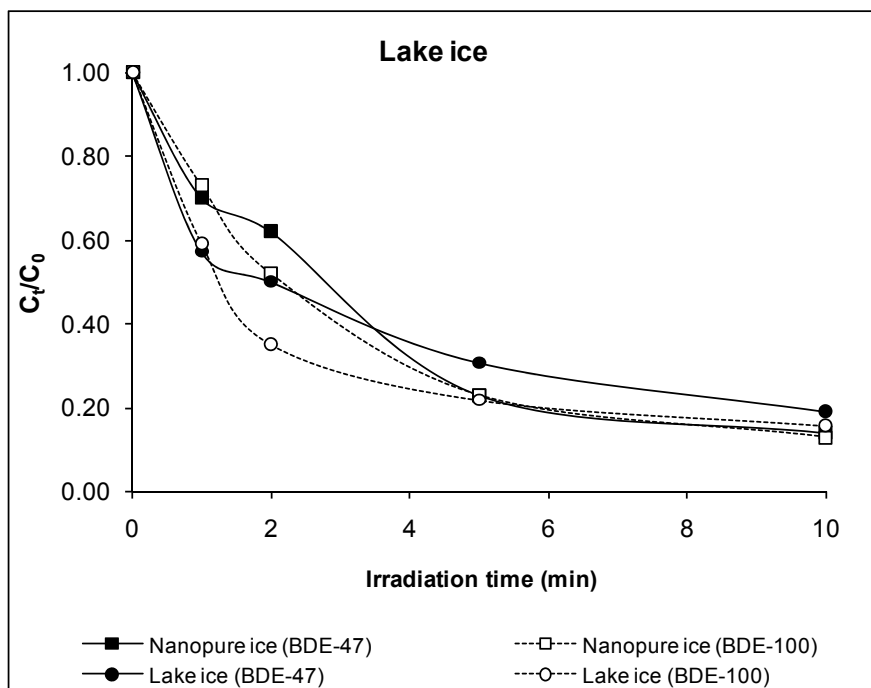
Συγκρίνοντας με τα διαγράμματα των συμπληρωματικών πειραμάτων (3.5 % NaCl και pH 8.6), παρατηρείται πως ακολουθούν παρόμοια ταχύτητα φωτοδιάσπασης με το υπερκάθαρο νερό, κάτι που δείχνει πως η μήτρα δείχνει να μην επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα της αντίδρασης (διαγράμματα 10, 12). Η μόνη διαφορά παρατηρείται στο Χουμικό οξύ (διάγραμμα 11), όπου αρχικά, ο χρόνος ημιζωής είναι μικρότερος από αυτόν στο υπερκάθαρο νερό, έπειτα, όμως, η καμπύλη μείωσης της συγκέντρωσης των ρύπων φαίνεται να παραμένει σταθερή από τα 2 λεπτά έκθεσης στην ακτινοβολία και πάνω, σε επίπεδο υψηλότερο από την κλίση της καμπύλης του υπερκάθολου νερού. Αυτό πιθανώς να συμβαίνει λόγω του γεγονότος πως τα Χουμικά προσδίδουν ένα κιτρινωπό χρώμα στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να ανακλά την ακτινοβολία. Στα πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα, όμως, αυτό δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την αντίδραση της φωτοδιάσπασης, καθώς υπάρχει συνδυασμός παρουσίας DOM, ιόντων και κατάλληλου pH.

Το συμπέρασμα που προκύπτει και που ενδιαφέρει κυρίως έναν Μηχανικό περιβάλλοντος είναι πως στον πάγο συμβαίνει τελικά φωτοδιάσπαση των ρύπων αυτών, χωρίς να εμποδίζεται, αλλά ούτε και να ενισχύεται σημαντικά,

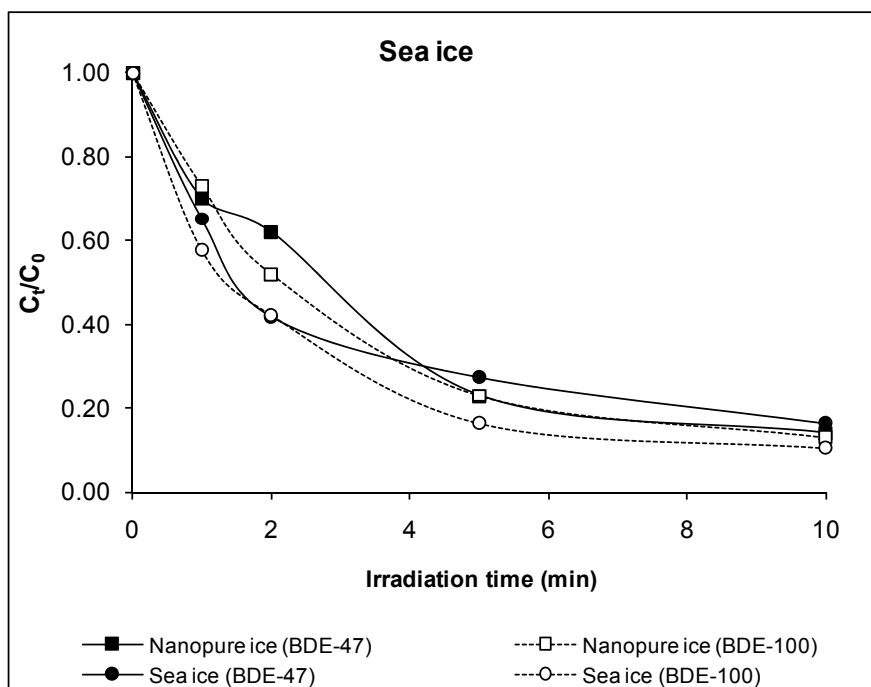
από την στερεή φάση του νερού και από τις ουσίες που πιθανώς να περιέχει ένα πραγματικό περιβαλλοντικό δείγμα. Εφόσον, επομένως, μία τέτοια αντίδραση λαμβάνει χώρα σε αυτό το μέσο αντίδρασης, σχηματίζονται φωτοπροϊόντα, πιο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και το λιώσιμο των πάγων τα φωτοπροϊόντα αυτά, μπορούν να ρυπάνουν το περιβάλλον.

Αξίζει να αναφερθεί ξανά, το γεγονός πως ο πάγος αποτελεί σχεδόν άγνωστο μέσο αντίδρασης. Επομένως, τα συμπεράσματα προκύπτουν μέσω των παρατηρήσεων από τα πειράματα, μη γνωρίζοντας ακριβώς τι συμβαίνει, λόγω των επιστημονικών κενών που υπάρχουν για την στερεή φάση του νερού, καθώς επίσης, δεν έχουν γίνει παρόμοιες έρευνες σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα που αφορούν την φωτοδιάσπαση στον πάγο, αλλά και το νερό.

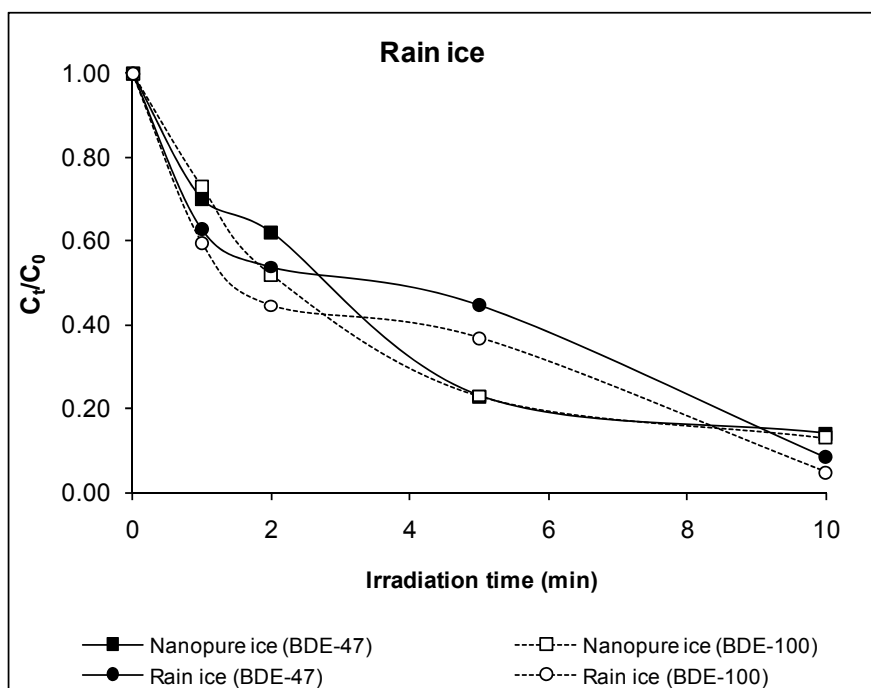
4.1.4 Διαγράμματα φωτοδιάσπασης στον πάγο



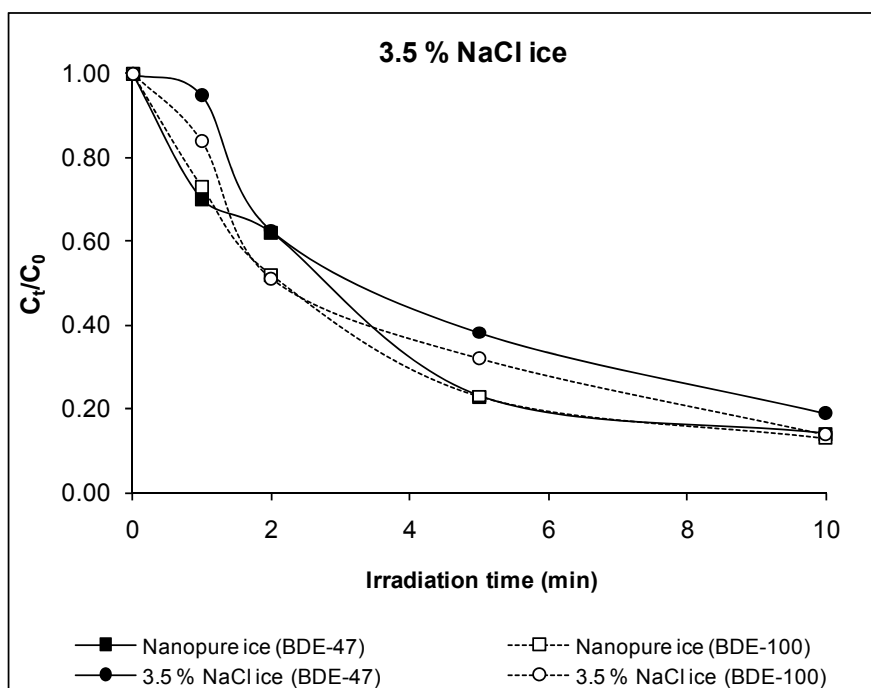
Διάγραμμα 7 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στον πάγο από απιονισμένο νερό και στο νερό λίμνης



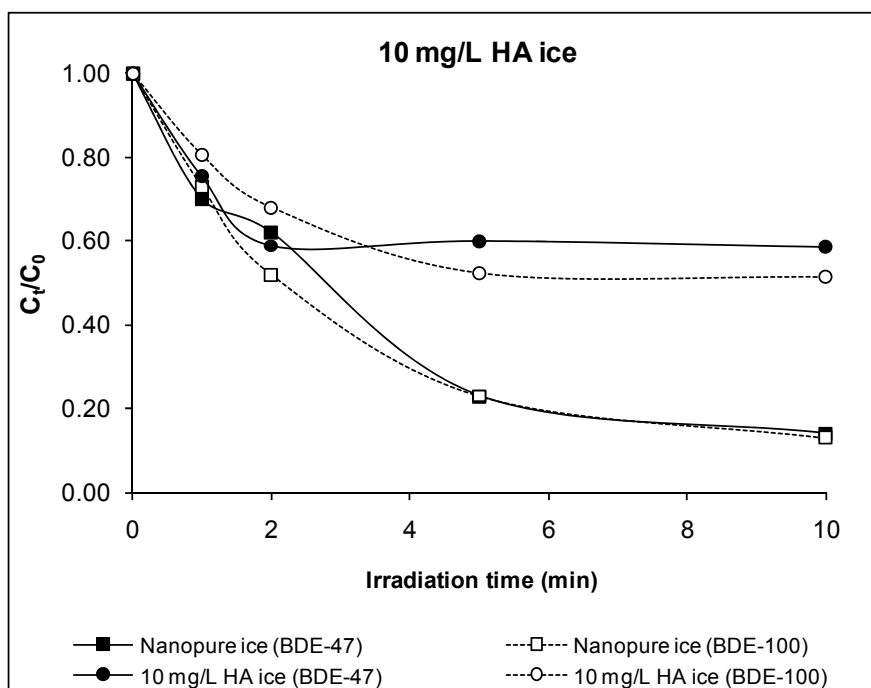
Διάγραμμα 8 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στον πάγο από απιονισμένο νερό και στο νερό θάλασσας



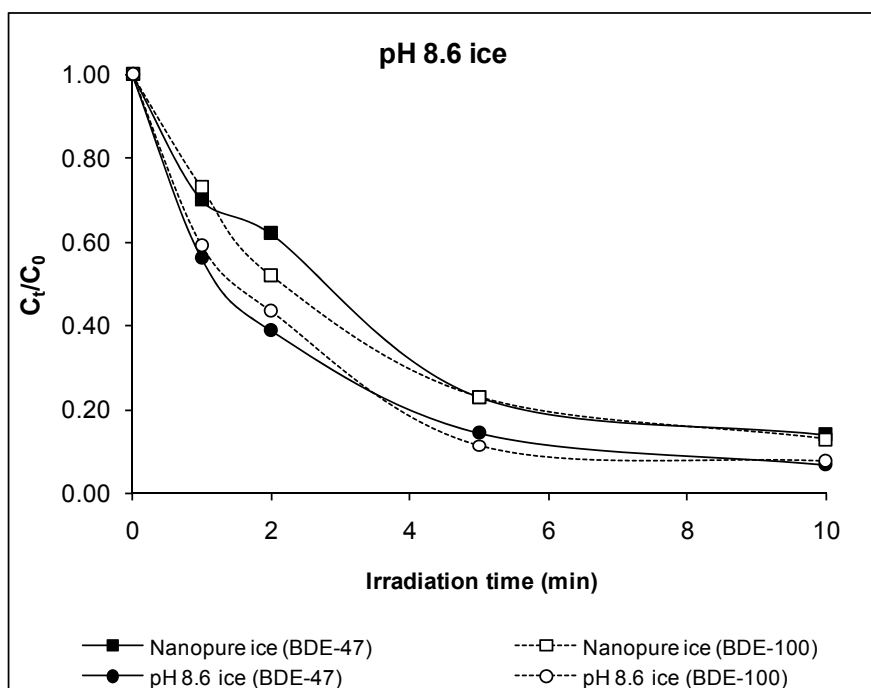
Διάγραμμα 9 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στον πάγο από απιονισμένο νερό και στο νερό βροχής



Διάγραμμα 10 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στον πάγο από απιονισμένο νερό και σε νερό 3,5% NaCl



Διάγραμμα 11 : Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στον πάγο από απιονισμένο νερό και σε νερό συγκέντρωσης 10mg/L Χουμικού οξέος



Διάγραμμα 12: Σύγκριση ρυθμού φωτοδιάσπασης στον πάγο από απιονισμένο νερό και σε νερό pH 8,6

4.1.5 Φωτοπροϊόντα

Η φωτοδιάσπαση των PBDEs στο νερό και τον πάγο, προκαλεί τον σχηματισμό ενώσεων με λιγότερα άτομα Βρωμίου, αλλά και ενώσεις Φουρανίων.

Σε προηγούμενες έρευνες [8, 16], μελετήθηκε ο χρόνος κατακράτησης πολλών PBDEs καθώς και των ιόντων αναγνώρισής τους στο χρωματογράφημα. Επίσης, περιλαμβάνονται πληροφορίες και για τα φωτοπροϊόντα που προκύπτουν μετά την διεργασία της φωτοδιάσπασης, όπως αυτά ανιχνεύτηκαν από την μέθοδο ανάλυσης της Αέριας Χρωματογραφίας. Στην παρούσα έρευνα, οι προς ανάλυση ενώσεις (BDE-47 και BDE-100) ανιχνεύτηκαν μέσω βυθιζόμενης δειγματοληψίας σε ξεχωριστά διαλύματα εξανίου. Τα παραπροϊόντα ανιχνεύτηκαν με την βοήθεια των προηγούμενων αυτών ερευνών [8, 16] και μέσω της «βιβλιοθήκης» της φασματομετρίας μάζας. Οι ενώσεις των BDEs που περιέχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων βρωμίου, παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά στα φάσματα μαζών τους. Στον πίνακα 6, αναγράφονται οι χρόνοι κατακράτησης (retention time) και τα ιόντα αναγνώρισης (identification ions) των BDE-47 και BDE-100, καθώς και των φωτοπροϊόντων που σχηματίζουν :

Πίνακας 6 : Χρόνοι κατακράτησης και ιόντα αναγνώρισης των φωτοπροϊόντων

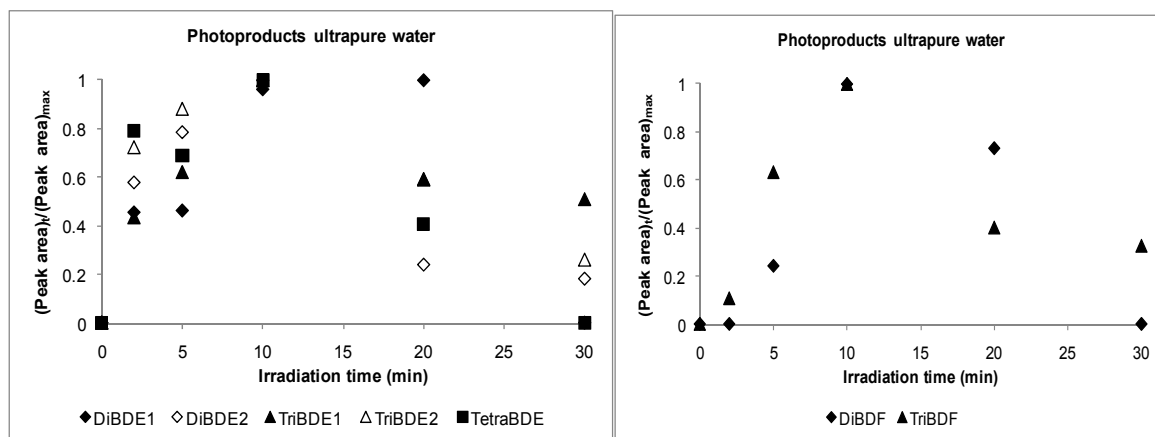
Χρόνος κατακράτησης (min)	Ιόντα αναγνώρισης	PBDEs
14,8	168+326:330	DiBDE1
15		DiBDE2
16,1	217:219+324:328	DiBDF
16,7	246:248+406:410	TriBDE1
17		TriBDE2
18,7	295:297+404:408	TriBDF
18,85	324:328+484:488	TetraBDE
19,4	324:328+484:488	BDE-47
21,6	402:408	BDE-100

Κάποια φωτοπροϊόντα εμφανίζονται σε δύο διαφορετικούς χρόνους κατακράτησης. Αυτό συμβαίνει γιατί, όταν οι αρχικές ενώσεις εκτίθενται στην ακτινοβολία, αφαιρούνται άτομα βρωμίου από διαφορετικά σημεία του μορίου. Επομένως, ανιχνεύονται στο χρωματογράφημα κάποια ισομερή φωτοπροϊόντα.

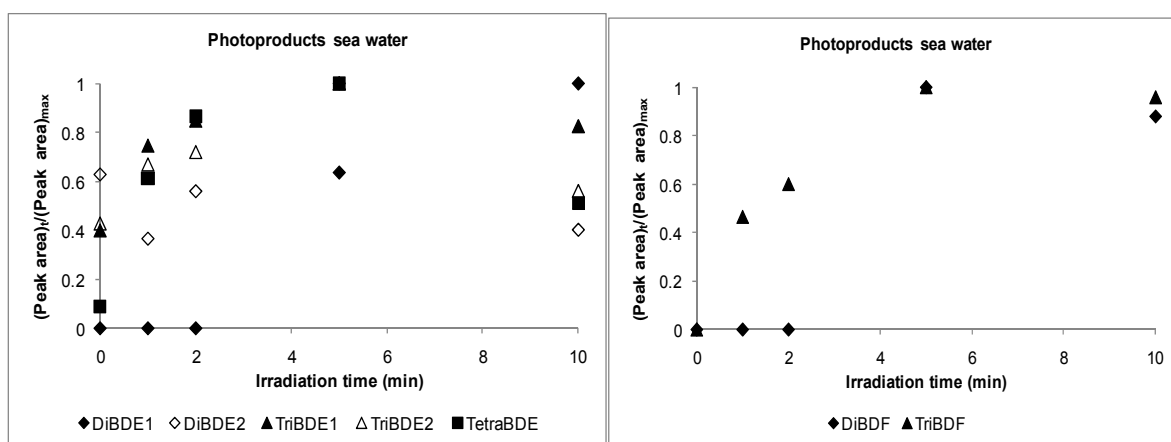
Ο κυριότερος μηχανισμός φωτοδιάσπασης είναι η αναγωγική αποβρωμιωποίηση, σύμφωνα με τον οποίο αφαιρείται σταδιακά ένα άτομο βρωμίου και αντικαθίσταται από ένα άτομο υδρογόνου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενώσεων με λιγότερα άτομα βρωμίου. Αυτό προκαλεί περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς όσο λιγότερο βρωμιωμένη είναι η ένωση, τόσο πιο τοξική, βιοσυσσωρεύσιμη και βιοδιαθέσιμη γίνεται. Επίσης, μέσω της ενδομοριακής κυκλοποίησης που λαμβάνει χώρα με το σπάσιμο του δεσμού Br – C, σχηματίζονται ενώσεις Φουρανίων (Polybromo-dibenzofurans). Επομένως, με την απελευθέρωση των PBDEs στην ατμόσφαιρα και την κατάληξη αυτών στο νερό και τον πάγο, η αντίδραση της φωτοδιάσπασης λαμβάνει χώρα, σε συνδυασμό με την εντονότερη πλέον ηλιακή ακτινοβολία, σχηματίζοντας τοξικές ουσίες και βιοσυσσωρεύσιμες στο περιβάλλον, στις οποίες εκτίθεται κάθε ζωντανός οργανισμός.

Στα διαγράμματα 13-20, φαίνεται ο σχηματισμός των φωτοπροϊόντων κατά την πάροδο του χρόνου έκθεσης των αρχικών ενώσεων σε UV ακτινοβολία :

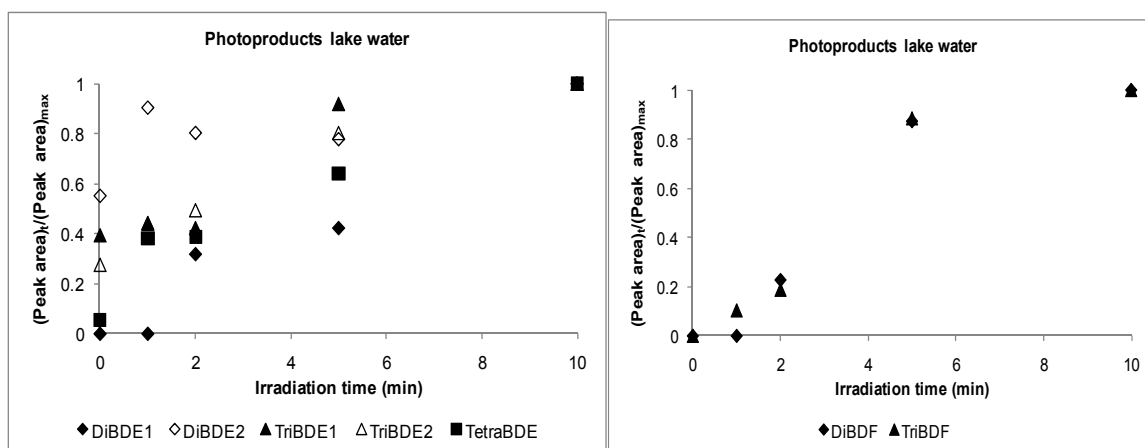
Φωτοπροϊόντα στο νερό :



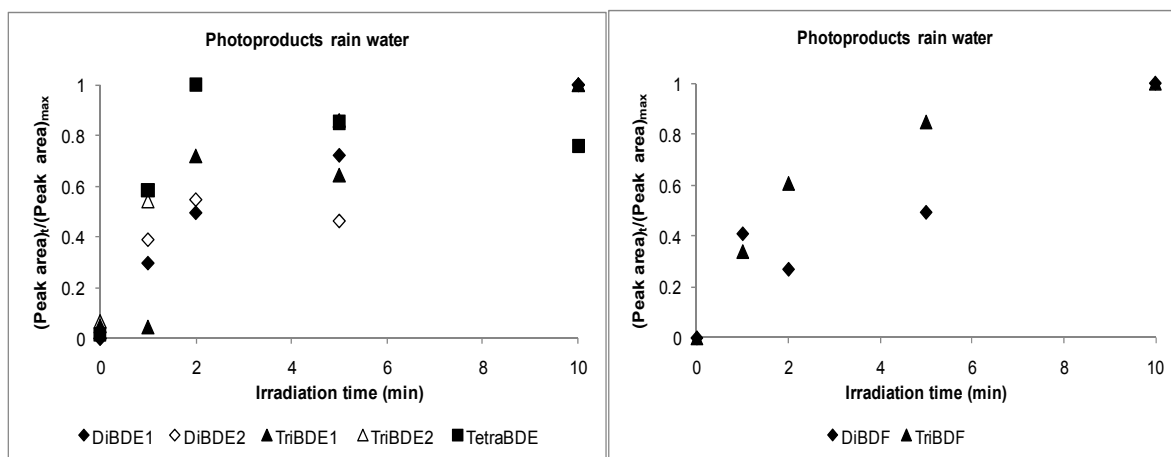
Διάγραμμα 13: Φωτοπροϊόντα στο υπερκάθαρο νερό



Διάγραμμα 14: Φωτοπροϊόντα στο νερό θάλασσας

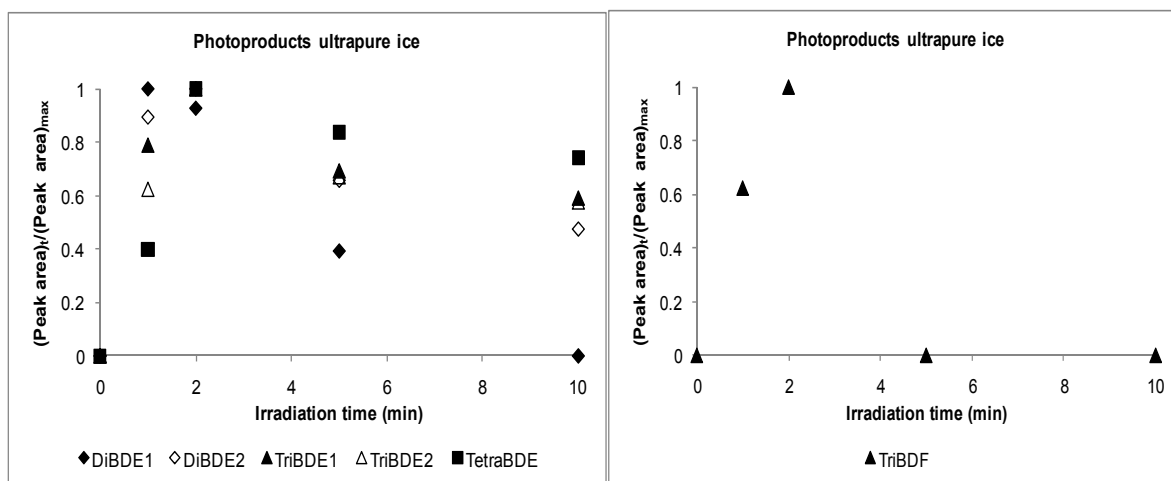


Διάγραμμα 15: Φωτοπροϊόντα στο νερό λίμνης

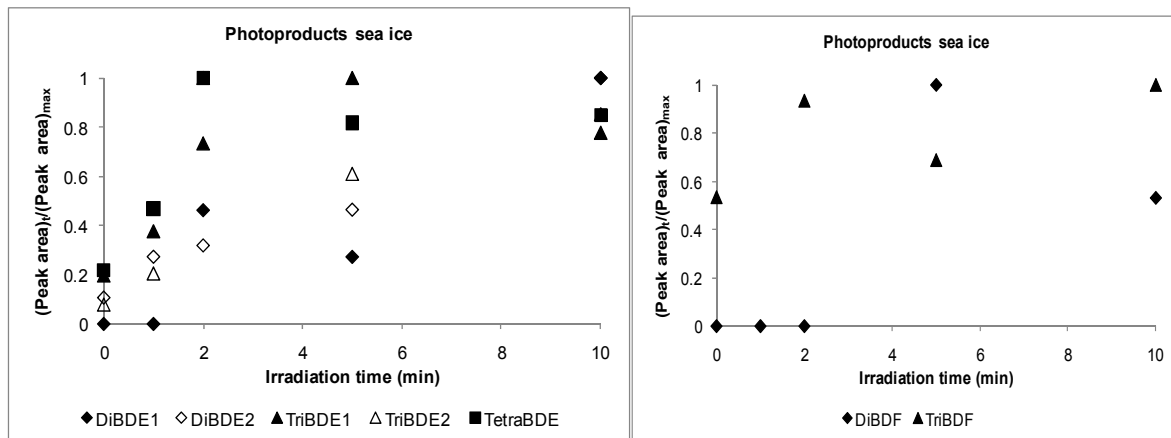


Διάγραμμα 16: Φωτοπροϊόντα στο νερό βροχής

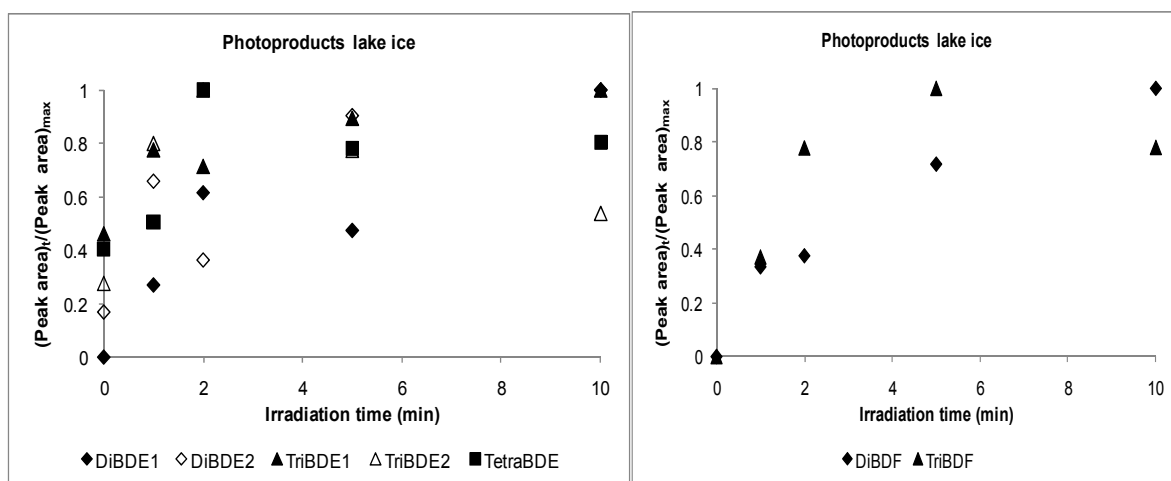
Φωτοπροϊόντα στον πάγο :



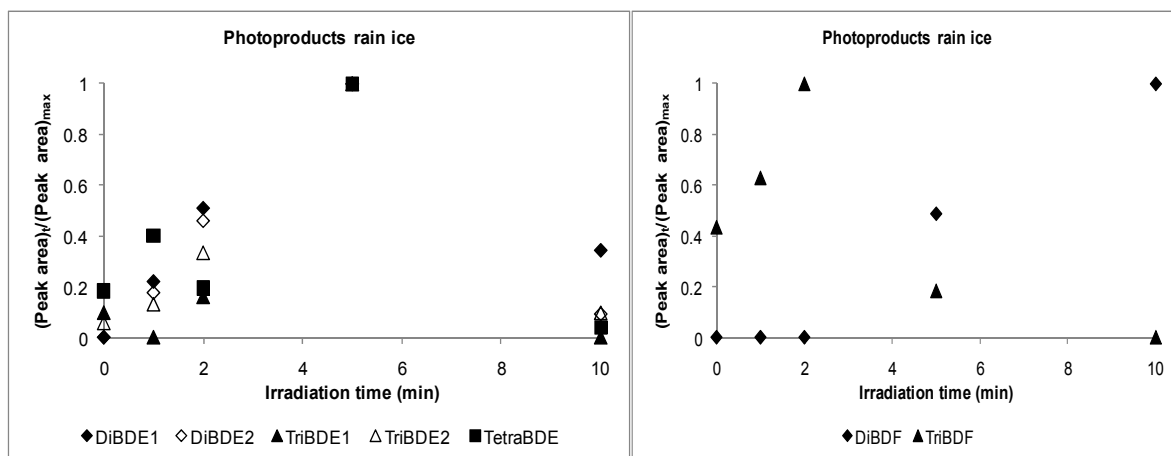
Διάγραμμα 17: Φωτοπροϊόντα στο υπερκάθαρο νερό



Διάγραμμα 18: Φωτοπροϊόντα στο νερό θάλασσας



Διάγραμμα 19: Φωτοπροϊόντα στο νερό λίμνης



Διάγραμμα 20: Φωτοπροϊόντα στο νερό βροχής

Παρατηρείται, πως σε αυτή την έρευνα, κατά την αντίδραση της φωτοδιάσπασης του νερού και του πάγου σχηματίζονται τα ίδια φωτοπροϊόντα.

Στο διάγραμμα 13, το οποίο αναφέρεται στα φωτοπροϊόντα του υπερκάθαρου νερού, φαίνεται πως καθώς μειώνεται η συγκέντρωση των προς ανάλυση ενώσεων (BDE-47 και BDE-100) αυξάνεται η ποσότητα των παραπροϊόντων μέχρι ενός σημείου (περίπου 20 min έκθεσης σε UV). Ύστερα, η ποσότητα αυτή φαίνεται να μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης στην ακτινοβολία. Αυτό, πιθανώς συμβαίνει, γιατί τα φωτοπροϊόντα αρχίζουν να φωτοδιασπώνται και αυτά. Κάτι ανάλογο, δείχνει να γίνεται και στα φωτοπροϊόντα του πάγου από υπερκάθαρο νερό, κυρίως τα φουράνια,

των οποίων η ποσότητα αρχίζει να μειώνεται σε πολύ μικρότερο χρόνο έκθεσης σε UV.

Στα υπόλοιπα διαγράμματα (14-16, 18-20), τα οποία απευθύνονται στα περιβαλλοντικά δείγματα, τα φωτοπροϊόντα σχηματίζονται σχετικά γρήγορα στην αρχή, καθώς οι συγκέντρωση των αρχικών ενώσεων μειώνεται, ενώ μετέπειτα δείχνουν να παραμένουν σταθερά ή να αρχίζουν λίγο να μειώνονται, δηλαδή να φωτοδιασπώνται (διαγράμματα 20, 17). Ο χρόνος, όμως, έκθεσης στη ακτινοβολία είναι μέχρι 10 min, οπότε δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε την μετέπειτα πορεία τους.

4.2 Μελλοντικές κατευθύνσεις

Μέχρι σήμερα, έχουν γίνει κάποιες έρευνες που αφορούν την φωτοδιάσπαση των PBDEs, σε διάφορες μήτρες, είτε αυτές είναι διαλύτες, είτε εδαφικό χώμα, αλλά και σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα. Για να μπορέσουμε να έχουμε μια όσο το δυνατόν πιο πλήρη εικόνα για την φωτοχημική συμπεριφορά των ενώσεων αυτών, προτείνεται η διεξαγωγή περεταίρω πειραμάτων σε άλλες μήτρες.

Επίσης, η διεξαγωγή πειραμάτων διαφορετικών ομάδων ενώσεων σε πάγο, πιθανώς να ενισχύσει την γνώση μας σχετικά με αυτό τα άγνωστο, έως τώρα, μέσο αντίδρασης και να μπορέσουν να δωθούν απαντήσεις σε πολλά ερωτήματα.

Πρέπει να ληφθεί, όμως, υπόψη πως τα PBDEs, καθώς και τα φωτοπροϊόντα τους, αποτελούν τοξικές ενώσεις, οι οποίες απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Είναι σημαντικό, επομένως, να προταθούν λύσεις για τον περιορισμό της συγκέντρωσης των ρύπων αυτών που καταλήγει στο περιβάλλον.

Τα PBDEs χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για την επιβράδυνση της φωτιάς, και βρίσκουν πολλές εφαρμογές, όπως σε εξαρτήματα ηλεκτρονικών και οικιακών συσκευών, υφάσματα, ταπετσαρίες, πλαστικά, ουσίες συγκόλλησης κ.ά. Η αλόγιστη απόθεση των υλικών αυτών σε χωματερές, ή

από την αποτέφρωσή τους, πρέπει να μειωθεί, ώστε να επιτευχθεί μείωση και των PBDEs.

Η χρήση τους είναι σημαντική σε πολλές εφαρμογές τους, επομένως δεν είναι εφικτή η μη χρήση επιβραδυντών φλόγας σε κάποια υλικά. Είναι, όμως, δυνατή η χρήση άλλων ουσιών, παρόμοιων ιδιοτήτων, χαμηλότερης, όμως, τοξικότητας. Ήδη από την δεκαετία του 90' έχει μειωθεί σημαντικά η παραγωγή του Deca-, Octa- και Penta-BDE στο εμπόριο [5].

Για τον περιορισμό των συγκεντρώσεων των PBDEs στο περιβάλλον, πρέπει να ενισχυθεί η ασφαλής διάθεση των απορριμμάτων και να εξασφαλιστεί η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση των υλικών που τα περιέχουν (πλαστικά, υφάσματα, ηλεκτρονικές συσκευές), αποφεύγοντας την καύση των απορριμμάτων ή την ανεκμετάλεκτη απόθεσή τους. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η ποσότητα των απορριμμάτων και συνεπώς η απελευθερώμενη ποσότητα των PBDEs στην ατμόσφαιρα. Τέλος, προτείνεται σήμανση σε εμφανή σημεία, σε προϊόντα που περιέχουν PBDEs, ώστε να γνωρίζει ο καταναλωτής την σωστή απόθεση του προϊόντος [27, 28].

4.3 Συμπεράσματα

Η παρούσα έρευνα ασχολήθηκε με την φωτοχημική συμπεριφορά των ρύπων PBDEs που λαμβάνει χώρα στο νερό και τον πάγο. Για πρώτη φορά μελετήθηκε η φωτοδιάσπαση σε πραγματικές περιβαλλοντικές μήτρες, από νερό λίμνης, θάλασσας και βροχής, με χρήση UV ακτινοβολίας.

Το νερό, σαν μέσο φωτοχημικών αντιδράσεων, επιδρά στον ρυθμό φωτοδιάσπασης των PBDEs και την ενισχύει, λόγω της ύπαρξης διαλυτών οργανικών υλών και ιόντων, καθώς παρατηρήθηκε πως το βασικό pH αποτελεί ευνοϊκή συνθήκη για την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης της φωτόλυσης.

Η στερεή μορφή του πάγου δείχνει να μην περιορίζει, αλλά ούτε ενισχύει σημαντικά την φωτοδιάσπαση των ρύπων αυτών, η οποία, όμως, λαμβάνει χώρα με σχετικά γρήγορους ρυθμούς. Η παρουσία διαλυτών ουσιών, ιόντων

και η αλλαγή του pH δεν φαίνεται να επηρέασαν σημαντικά την φωτόλυση των PBDEs.

Συγκρίνοντας με το περιβάλλον, στη Αρκτική, όπου έχουν ανιχνευτεί σημαντικές συγκεντρώσεις των PBDEs, το ηλιακό φως αποτελεί πηγή ακτινοβολίας για την έναρξη της φωτόλυσης των ρύπων αυτών, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό λιγότερο βρωμιωμένων ενώσεων, καθώς και Φουρανίων, οι οποίες είναι περισσότερο τοξικές και βιοσυσσωρεύσιμες.

Ανεξάρτητα από την υδατική μήτρα και την φάση του νερού (υγρή ή στερεή) παρατηρήθηκε πως σχηματίζονται τα ίδια φωτοπροϊόντα.

Η έρευνα αυτή, μας βοηθάει να αντιληφθούμε την φωτοχημική τύχη των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον, τώρα που η υπεριώδης ακτινοβολία του ηλίου είναι περισσότερο διαθέσιμη, επιβάλλοντας έτσι να ληφθούν κάποια περιοριστικά μέτρα για την αντιμετώπιση των PBDEs, πριν αυτά απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα.

5. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα Ε. Ψυλλάκη, για την καθοδήγηση και την βοήθειά της, καθώς και την επιτροπή των Καθηγητών κο Ν. Νικολαΐδη και κο Ε. Διαμαντόπουλο.

Θέλω να δώσω ιδιαίτερες ευχαριστίες στην Post-doctor Lucia Sánchez-Prado από το Πανεπιστήμιο του Santiago de Compostela, για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την διεξαγωγή της έρευνας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του κυρίου Διαμαντόπουλου και ειδικά την κυρία Κουκουράκη Βέτα, για την βοήθειά της.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] “Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring” H.Hung, P. Blanchard, C.J. Halsall, T.F. Bidleman, G.A. Stern, P.Fellin, D.C.G. Muir, L.A. Barrie, L.M. Jantunen, P.A. Helm, J. Ma, A. Konoplev
- [2] “Estudio de la Fotodegradacion de Compuestos Organicos Mediante Microextraccion en Fase Solida, Cromatografia de Gases y Espectrometria de Masas”, pHD Thesis Dr Lucia Sanchez Prado, Universidad de Santiago de Compostela, Facultad de Quimica Departamento de Quimica Analitica, Nutricion y Bromatologia, Instituto de Investigacion y Analisis Alimentario
- [3] “Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers”, U.S. Department Of Health And Human Services,Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 2004
- [4] “Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants”, Frank Rahman, Katherine H. Langford, Mark D. Scrimshaw, John N. Lester, (2001)
- [5]<http://www.b2bweee.com/files/electronicUseBrominatedFlameRetardant.pdf>
- [6] “Levels and trends of brominated flame retardants in Arctic”, Cynthia A. de Wit, Mehran Alaee and Derek C.G. Muir, 2006
- [7] <http://www.iupac.org/reports/1996/6812verhoeven/P.htm>
- [8] “Investigation of photodegradation products generated after UV-irradiation of five polybrominated diphenyl ethers using photo solid-phase microextraction”, Lucia Sanchez-Prado, Maria Llompart*, Marta Lores, Carmen Garcia-Jares, Rafael Cela, 2004
- [9] “Environmental Ice Photochemistry: Monochlorophenols”, J. Klanova, P. Klan, J. Nosek, Iv. Holoubek, 2003
- [10] “The effect of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals”, F. Wania, J.T. Hoff, C.Q. Jia, D. Mackay, Environmental Pollution, 1998

- [11] "Ice (photo)chemistry. Ice as a medium for long-term (photo)chemical transformations – environmental implications", P. Klan, Iv. Holoubek, 2001
- [12] "Photochemistry of a major commercial polybrominated diphenyl ether flame retardant congener: 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE153)", Sierra Rayne, Peter Wan, Michael Ikonomou, 2006
- [13] "Natural sunlight and sun simulator photolysis studies of tetra- to hexa brominated diphenyl ethers in water using solid-phase microextraction", Lucia Sanchez-Prado, Marta Lores, Maria Llompart, Carmen Garc'ia-Jares, Josep M. Bayona, Rafael Cela, 2006
- [14] "Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209)", G. Soderstrom, Ul. Sellstrom, C. A. De Wit, M. Tysklind, 2004
- [15] "Photochemical Degradation of PCBs in Snow", N. Matykiewiczova, J. Klanova, P. Klan, 2007
- [16] "Photochemical studies of a polybrominated diphenyl ethers (PBDES) technical mixture by solid phase microextraction (SPME)", L. Sanchez-Prado, C. Gonzalez-Barreiro, M. Lores, M. Llompart, C. Garcia-Jares, R. Cela, 2005
- [17] "Application of solid-phase microextraction to the study of the photochemical behaviour of five priority pesticides: "on-fiber" and aqueous photodegradation", Lucia Sanchez-Prado, Maria Llompart, Marta Lores, Carmen Garcia-Jares, Rafael Cela, 2004
- [18] "Solid Phase Microextraction: Theory and Practice", J. Pawliszyn, WILEY-VCH, 1997
- [19] "Application of solid-phase microextraction", J. Pawliszyn, RSC, 1999
- [20] "Pollutant – Solid Phase Interactions", T. A. T. Aboul-Kassim, B. R. T. Simoneit, SPRINGER, 2001
- [21] "Solid Phase Microextraction In Aqueous Sample Analysis", Wennan Zhao, 2008
- [22] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polydimethylsiloxane>
- [23] "Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters", Maria Polo, Maria Llompart, Carmen Garcia-Jares, Rafael Cela, 2005
- [24] "Photochemical Aspects Related to Humic Substances" Fritz H. Frimmel, Environment International, 1994

- [25] "Solid-phase Microextraction", Helena Prosen, Lucija Zupančič-Kralj, Trends in Analytical Chemistry, 1999
- [26] "Optimalization and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of different types of pesticides in water by gas chromatography-mass spectrometry", E. Beceiro-Gonzales, E. Concha-Grana, A. Guimaraes, C. Gonsalves, S. Muniategui-Lorenzo, M. F. Alpendurada, Journal of Chromatography, 2007
- [27] <http://www.minenv.gr/anakyklosi/v.menu/ahhe/00/odigia-ahhe.pdf>
- [28] <http://www.consumersunion.org.cy/main/7,0,83,62-110107.aspx>
- [29] http://www.metal.ntua.gr/uploads/3585/529/soil_characteristics.pdf
- [30] "Photochemical transformations in ice: implications for the fate of chemical species", Y. Dubowski, M. R. Hoffmann, 2000
- [31] "Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Water and Ice Surfaces", T.F. Kahan and D. J. Donaldson, 2007
- [32] "Photochemistry of chlorobenzene in ice", P. Klan, A. Ansorgova, D.Favero, I. Holoubek, 2000
- [33] "Photodegradation of halobenzenes in water ice", P. Klan, D. Del Favero, A. Ansorgova, J. Klanova, I. Holoubek, 2001
- [34] "Possible chemical transformations in snow and ice induced by solar (UV photons) and cosmic irradiation (muons)", M. R. Hoffmann, 1996

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Σταθερά Henry [29]:

Περιγράφει την τάση μιας οργανικής ουσίας που βρίσκεται διαλυμένη μέσα στο νερό να διαφύγει στην αέρια φάση και ισχύει για αραιά υδατικά διαλύματα:

$$P_i = H_c C_{wi}$$

Όπου: P_i : μερική πίεση στην αέρια φάση (atm)

C_{wi} : συγκέντρωση στο νερό (mol/m³)

H_c : σταθερά Henry (atm*m³/mol)

ΟΔΗΓΙΑ 2002/96/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ

της 27ης Ιανουαρίου 2003

σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)

ΤΟ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟ ΚΑΙ ΤΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ,

Έχοντας υπόψη:

τη συνθήκη για την ίδρυση της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, και ιδίως το άρθρο 175 παράγραφος 1,

την πρόταση της Επιτροπής⁽¹⁾,τη γνώμη της Οικονομικής και Κοινωνικής Επιτροπής⁽²⁾,τη γνώμη της Επιτροπής των Περιφερειών⁽³⁾,Αποφασίζοντας σύμφωνα με τη διαδικασία του άρθρου 251 της συνθήκης⁽⁴⁾, υπό το πρίσμα του κοινού σχεδίου που εγκρίθηκε από την επιτροπή συνδιαλλαγής στις 8 Νοεμβρίου 2002,

Εκτιμώντας τα ακόλουθα:

- (1) Οι στόχοι της πολιτικής της Κοινότητας στον τομέα του περιβάλλοντος αποσκοπούν ιδίως στη διατήρηση, την προστασία και τη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος, την προστασία της υγείας του ανθρώπου και τη συνετή και ορθολογική χρησιμοποίηση των φυσικών πόρων. Η πολιτική αυτή στηρίζεται στην αρχή της προφύλαξης και στις αρχές της προληπτικής δράσης, της επανόρθωσης των καταστροφών του περιβάλλοντος, κατά προτεραιότητα στην πηγή, καθώς και στην αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει».
- (2) Το κοινοτικό πρόγραμμα πολιτικής και δράσης για το περιβάλλον και τη βιώσιμη ανάπτυξη («πέμπτο πρόγραμμα δράσης για το περιβάλλον»)⁽⁵⁾ ορίζει ότι, προκειμένου να επιτευχθεί βιώσιμη ανάπτυξη, απαιτούνται σημαντικές αλλαγές των υφιστάμενων προτύπων ανάπτυξης, παραγωγής, κατανάλωσης και συμπεριφοράς και υποστηρίζουν, μεταξύ άλλων, τη μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και την πρόληψη της ρύπανσης. Το πρόγραμμα αυτό αναφέρει τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ως έναν από τους τομείς ενδιαφέροντος στους οποίους πρέπει να επιτευχθεί κανονιστική ρύθμιση, βάσει της εφαρμογής των αρχών της πρόληψης, της αξιοποίησης και της ασφαλούς διάθεσης των αποβλήτων.
- (3) Η ανακοίνωση της Επιτροπής, της 30ής Ιουλίου 1996, για την επανεξέταση της κοινοτικής στρατηγικής για τη διαχείριση των αποβλήτων, αναφέρει ότι, όπου είναι αδύνατον να αποφευχθεί η παραγωγή αποβλήτων, τα απόβλητα θα πρέπει να επαναχρησιμοποιούνται ή να ανακτώνται για τα υλικά ή το ενεργειακό τους περιεχόμενο.

- (4) Το Συμβούλιο, στο ψήφισμά του, της 24ης Φεβρουαρίου 1997, για την κοινοτική στρατηγική για τη διαχείριση αποβλήτων⁽⁶⁾, επέμεινε στην ανάγκη να προαχθεί η αξιοποίηση των αποβλήτων, με σκοπό τη μείωση της ποσότητας των προς διάθεση αποβλήτων και την εξοικονόμηση φυσικών πόρων, ιδίως με την επαναχρησιμοποίηση, την ανακύκλωση, τη λιπασματοποίηση και την ανάκτηση ενέργειας από απόβλητα, και αναγνώρισε ότι η επιλογή μεταξύ των εναλλακτικών λύσεων, σε κάθε συγκεκριμένη περίπτωση, πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις, αλλά ότι μέχρις ότου σημειωθεί επιστημονική και τεχνολογική πρόοδος και αναπτυχθούν περαιτέρω οι αναλύσεις του κύκλου ζωής, η επαναχρησιμοποίηση και η ανάκτηση υλικών θα πρέπει να προτιμώνται, όπου και στο βαθμό που είναι οι περιβαλλοντικώς άριστες επιλογές. Το Συμβούλιο κάλεσε επίσης την Επιτροπή να αναπτύξει, το ταχύτερο δυνατό, κατάλληλη παρακολούθηση για τα έργα του προγράμματος για τα ρεύματα αποβλήτων προτεραιότητας, συμπεριλαμβανομένων των ΑΗΗΕ.

- (5) Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, στο ψήφισμά του της 14ης Νοεμβρίου 1996⁽⁷⁾, κάλεσε την Επιτροπή να υποβάλει προτάσεις για οδηγίες σχετικά με ορισμένα ρεύματα αποβλήτων προτεραιότητας, συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων, και να βασίσει τις προτάσεις αυτές στην αρχή της ευθύνης του παραγωγού. Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, με το ίδιο ψήφισμα, κάλεσε το Συμβούλιο και την Επιτροπή να υποβάλουν προτάσεις για τον περιορισμό του όγκου των παραγόμενων αποβλήτων.

- (6) Η οδηγία 75/442/ΕΟΚ του Συμβουλίου, της 15ης Ιουλίου 1975, περί των στερεών αποβλήτων⁽⁸⁾, προβλέπει τη δυνατότητα θέσπισης ειδικών κανόνων για ιδιαίτερες περιπτώσεις ή για τη συμπλήρωση των οριζόμενων στην οδηγία 75/442/ΕΟΚ σε ό,τι αφορά τη διαχείριση επιμέρους κατηγοριών αποβλήτων μέσω ειδικών οδηγιών.

- (7) Η ποσότητα των ΑΗΗΕ που παράγεται στην Κοινότητα αυξάνεται ταχέως. Το περιεχόμενο των επικινδύνων συστατικών των ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΗΗΕ) προκαλεί μείζονα προβληματισμό κατά το στάδιο της διαχείρισης των αποβλήτων και η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ δεν πραγματοποιείται σε επαρκή κλίμακα.

- (8) Ο στόχος της βελτίωσης της διαχείρισης των ΑΗΗΕ είναι αδύνατον να επιτευχθεί ουσιαστικά με την ανάληψη χωριστής δράσης εκ μέρους των κρατών μελών. Ιδίως, η διαφορετική εφαρμογή σε εθνικό επίπεδο της αρχής της ευθύνης του παραγωγού ενδέχεται να οδηγήσει σε σοβαρές ανομοιογένειες όσον αφορά τη χρηματοοικονομική επιβάρυνση των φορέων οικονομικής εκμετάλλευσης. Η ύπαρξη διαφορετικών εθνικών πολιτικών σχετικά με τη διαχείριση των ΑΗΗΕ υποβαθμίζει την αποτελεσματικότητα των πολιτικών ανακύκλωσης. Για το λόγο αυτό, τα βασικά κριτήρια θα πρέπει να καθορίζονται σε κοινοτικό επίπεδο.

⁽¹⁾ ΕΕ C 365 E της 19.12.2000, σ. 184 και ΕΕ C 240 E της 28.8.2001, σ. 298.⁽²⁾ ΕΕ C 116 της 20.4.2001, σ. 38.⁽³⁾ ΕΕ C 148 της 18.5.2001, σ. 1.⁽⁴⁾ Γνώμη του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου της 15ης Μαΐου 2001 (ΕΕ C 34 E της 7.2.2002, σ. 115), κοινή θέση του Συμβουλίου της 4ης Δεκεμβρίου 2001 (ΕΕ C 110 E της 7.5.2002, σ. 1) και απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου της 10ης Απριλίου 2002 (δεν έχει ακόμα δημοσιευθεί στην Επίσημη Εφημερίδα). Απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου της 18ης Δεκεμβρίου 2002 και απόφαση του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2002.⁽⁵⁾ ΕΕ C 138 της 17.5.1993, σ. 5.⁽⁶⁾ ΕΕ C 76 της 11.3.1997, σ. 1.⁽⁷⁾ ΕΕ C 362 της 2.12.1996, σ. 241.⁽⁸⁾ ΕΕ L 194 της 25.7.1975, σ. 47· οδηγία όπως τροποποιήθηκε τελευταία από την απόφαση 96/350/ΕΚ της Επιτροπής (ΕΕ L 135 της 6.6.1996, σ. 32).

- (9) Οι διατάξεις της παρούσας οδηγίας θα πρέπει να εφαρμόζονται για προϊόντα και παραγωγούς ανεξαρτήτως της τεχνικής πωλήσεων, συμπεριλαμβανομένων των πωλήσεων εξ αποστάσεως και των ηλεκτρονικών πωλήσεων. Εν προκειμένω, οι υποχρεώσεις παραγωγών και διανομικών που χρησιμοποιούν διαύλους πωλήσεων εξ αποστάσεως και ηλεκτρονικών πωλήσεων θα πρέπει, εφόσον είναι εφικτό, να είναι ομοιόμορφες και να επιβάλλονται με τον ίδιο τρόπο, προκειμένου να αποφεύγεται άλλοι δίαυλοι διανομής να επιβαρύνονται με το κόστος των διατάξεων της παρούσας οδηγίας σχετικά με τα ΑΗΗΕ, ο εξοπλισμός των οποίων πωλήθηκε μέσω πώλησης εξ αποστάσεως ή ηλεκτρονικής πώλησης.
- (10) Η παρούσα οδηγία θα πρέπει να συμπεριλάβει όλα τα είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που χρησιμοποιούνται από τους καταναλωτές καθώς και τα είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που προορίζονται για επαγγελματική χρήση. Η παρούσα οδηγία θα πρέπει να εφαρμόζεται με την επιφύλαξη της κοινοτικής νομοθεσίας σχετικά με τις απαιτήσεις ασφαλείας και υγείας που προστατεύει όλους τους συντελεστές οι οποίοι έρχονται σε επαφή με τα ΑΗΗΕ, καθώς και της ειδικής κοινοτικής νομοθεσίας για τη διαχείριση των αποβλήτων, ιδίως της οδηγίας 91/157/ΕΟΚ του Συμβουλίου, της 18ης Μαρτίου 1991, για τις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές που περιέχουν ορισμένες επικίνδυνες ουσίες⁽¹⁾.
- (11) Η οδηγία 91/157/ΕΟΚ πρέπει να αναθεωρηθεί το συντομότερο δυνατό, ιδίως σε συνάρτηση με την παρούσα οδηγία.
- (12) Η καθιέρωση, με την παρούσα οδηγία, της ευθύνης του παραγωγού είναι ένα από τα μέσα ενθάρρυνσης του σχεδιασμού και της παραγωγής ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που λαμβάνουν πλήρως υπόψη και διευκολύνουν την επισκευή, την πιθανή αναβάθμιση, την επαναχρησιμοποίηση, την αποσυρμολόγηση και την ανακύκλωσή τους.
- (13) Προκειμένου να προστατεύεται η ασφάλεια και η υγεία του προσωπικού των διανομικών, το οποίο μετέχει στην παραλαβή και το χειρισμό των ΑΗΗΕ, τα κράτη μέλη θα πρέπει να καθορίζουν, σύμφωνα με τα εθνικά και κοινοτικά πρότυπα υγείας και ασφαλείας, υπό ποιες προϋποθέσεις οι διανομείς μπορούν να απορρίπτουν τις επιστροφές.
- (14) Τα κράτη μέλη θα πρέπει να ενθαρρύνουν το σχεδιασμό και την παραγωγή ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που λαμβάνει υπόψη και διευκολύνει τη διάλυση και ανάκτηση, και ιδίως την επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, των κατασκευαστικών στοιχείων τους και των υλικών τους. Οι παραγωγοί δεν θα πρέπει να εμποδίζουν, με ειδικά χαρακτηριστικά σχεδίασης ή διαδικασίες κατασκευής, την επαναχρησιμοποίηση των ΑΗΗΕ, εκτός εάν αυτά τα ειδικά χαρακτηριστικά σχεδίασης ή οι διαδικασίες κατασκευής παρουσιάζουν πλεονεκτήματα υπέρτερης σημασίας, παραδείγματος χάριν ως προς την προστασία του περιβάλλοντος ή/και τις απαιτήσεις ασφαλείας.
- (15) Η χωριστή συλλογή αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου να εξασφαλιστεί η ειδική επεξεργασία και ανακύκλωση των ΑΗΗΕ και είναι αναγκαία προκειμένου να επιτευχθεί το επιλεγέν επίπεδο προστασίας, εντός της Κοινότητας, τόσο της υγείας του ανθρώπου όσο και του περιβάλλοντος. Οι καταναλωτές υποχρεούνται να συμβάλλουν ενεργώς στην επιτυχία της ως άνω συλλογής και θα πρέπει να ενθαρρύνονται ώστε να επιστρέφουν τα ΑΗΗΕ. Προς
- τούτο, θα πρέπει να δημιουργηθούν οι προσηκούσες εγκαταστάσεις για την επιστροφή των ΑΗΗΕ, συμπεριλαμβανομένων των δημοσίων σημείων συλλογής, για την τουλάχιστον άνευ επιβαρύνσεως επιστροφή αναλόγων αποβλήτων εκ μέρους των οικιακών χρηστών.
- (16) Προκειμένου να επιτευχθεί το επιλεγέν επίπεδο προστασίας και εναρμονισμένων περιβαλλοντικών στόχων της Κοινότητας, τα κράτη μέλη θα πρέπει να θεσπίζουν κατάλληλα μέτρα για την ελαχιστοποίηση της διάθεσης των ΑΗΗΕ ως συμμεικτών αστικών αποβλήτων, καθώς και για την επίτευξη υψηλού επιπέδου χωριστής συλλογής των ΑΗΗΕ. Προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι τα κράτη μέλη καταβάλλουν κάθε δυνατή προσπάθεια για την καθιέρωση αποτελεσματικών συστημάτων συλλογής, θα πρέπει να έχουν την υποχρέωση να επιτυγχάνουν υψηλό ποσοστό συλλογής ΑΗΗΕ από τα νοικοκυριά.
- (17) Επιβάλλεται η εξειδικευμένη επεξεργασία των ΑΗΗΕ προκειμένου να αποφευχθεί η διάχυση ρύπων στα ανακυκλωμένα υλικά ή τα ρεύματα αποβλήτων. Η επεξεργασία αυτή είναι το πλέον αποτελεσματικό μέσο για την εξασφάλιση της συμμόρφωσης προς το επιλεγέν επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος της Κοινότητας. Κάθε οργανισμός ή επιχείρηση που αναλαμβάνει διαδικασίες ανακύκλωσης και επεξεργασίας θα πρέπει να ανταποκρίνεται σε ελάχιστα πρότυπα ώστε να αποφεύγονται οι αρνητικές επιπτώσεις για το περιβάλλον που σχετίζονται με την επεξεργασία των ΑΗΗΕ. Οι βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές επεξεργασίας, αξιοποίησης και ανακύκλωσης θα πρέπει να χρησιμοποιούνται υπό τον όρο ότι εξασφαλίζουν την προστασία της ανθρώπινης υγείας καθώς και μια υψηλού επιπέδου προστασία του περιβάλλοντος. Οι βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές επεξεργασίας, αξιοποίησης και ανακύκλωσης μπορεί να καθοριστούν περαιτέρω σύμφωνα με τις διαδικασίες της οδηγίας 96/61/ΕΚ.
- (18) Όταν κρίνεται σκόπιμο, θα πρέπει να δίδεται προτεραιότητα στην επαναχρησιμοποίηση ΑΗΗΕ καθώς και των κατασκευαστικών τους στοιχείων, των συναρμολογημένων μερών τους και των αναλωσίμων. Όπου δεν είναι προτιμητέα η επαναχρησιμοποίηση, όλα τα ΑΗΗΕ που συλλέγονται ξεχωριστά θα πρέπει να υποβάλλονται σε αξιοποίηση, στην οποία θα πρέπει να επιτυγχάνεται υψηλό επίπεδο ανακύκλωσης και ανάκτησης. Επίσης, οι παραγωγοί θα πρέπει να ενθαρρυνθούν ώστε να ενσωματώνουν τα προϊόντα της ανακύκλωσης στη νέα παραγωγή.
- (19) Επιβάλλεται να καθιερωθούν βασικές αρχές για τη χρηματοδότηση της διαχείρισης των ΑΗΗΕ σε κοινοτικό επίπεδο και τα χρηματοδοτικά προγράμματα πρέπει να συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στη συλλογή των αποβλήτων καθώς επίσης και στην εφαρμογή της αρχής της ευθύνης του παραγωγού.
- (20) Οι οικιακοί χρήστες ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού θα πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να επιστρέφουν τα ΑΗΗΕ τουλάχιστον δωρεάν. Κατά συνέπεια, οι παραγωγοί θα πρέπει να χρηματοδοτούν την αποκομιδή από τις εγκαταστάσεις συλλογής, καθώς και την επεξεργασία, την αξιοποίηση και τη διάθεση των ΑΗΗΕ. Προκειμένου να αποκομιθούν τα μέγιστα δυνατά οφέλη από την αρχή της ευθύνης του παραγωγού, κάθε παραγωγός θα πρέπει να είναι υπεύθυνος για τη χρηματοδότηση των αποβλήτων από τα δικά του προϊόντα. Ο παραγωγός θα πρέπει να μπορεί να επιλέγει εάν θα εκπληρώσει την υποχρέωση αυτή ατομικά ή με το να ενταχθεί σε ένα συλλογικό σύστημα. Κάθε παραγωγός θα πρέπει, όταν διαθέτει ένα προϊόν στην αγορά, να παρέχει οικονομική εγγύηση ώστε το κόστος της διαχείρισης των ΑΗΗΕ από ορφανά προϊόντα να μην επιβαρύνει την κοινωνία ή τους εναπομένοντες παραγωγούς. Την ευθύνη για τη χρηματοδότηση της διαχείρισης των ιστορικών απο-

⁽¹⁾ ΕΕ L 78 της 26.3.1991, σ. 38· οδηγία όπως τροποποιήθηκε από την οδηγία 98/101/ΕΚ της Επιτροπής (ΕΕ L 1 της 5.1.1999, σ. 1).

- βλήτων θα πρέπει να μοιράζονται όλοι οι παραγωγοί στο πλαίσιο συλλογικών συστημάτων χρηματοδότησης στα οποία συνεισφέρουν αναλογικά όλοι οι παραγωγοί που είναι ενεργοί στην αγορά όταν ανακύπτει το κόστος. Η εφαρμογή συλλογικών συστημάτων χρηματοδότησης δεν θα πρέπει να έχει ως αποτέλεσμα τον αποκλεισμό των παραγωγών προϊόντων υψηλής ειδίκευσης και περιορισμένου όγκου παραγωγής, των εισαγωγέων και των νεοεισερχομένων στην αγορά. Για ορισμένη μεταβατική περίοδο, θα πρέπει να επιτρέπεται στους παραγωγούς να ενημερώνουν τους αγοραστές, σε προαιρετική βάση κατά την πώληση νέων προϊόντων, σχετικά με το κόστος συλλογής, επεξεργασίας και διάθεσης των ιστορικών αποβλήτων κατά τρόπο περιβαλλοντικώς συμβατό. Οι παραγωγοί που κάνουν χρήση της εν λόγω διάταξης θα πρέπει να διασφαλίζουν ότι το αναφερόμενο κόστος δεν υπερβαίνει το πραγματικό κόστος.
- (21) Η ενημέρωση των χρηστών σχετικά με την υποχρέωση τα ΑΗΗΕ να μην διατίθενται πλέον ως σύμμεκτα αστικά απόβλητα, αλλά να αποκομίζονται ξεχωριστά, καθώς επίσης σχετικά τα συστήματα συλλογής και το ρόλο που διαδραματίζουν κατά τη διαχείριση των ΑΗΗΕ, είναι απαραίτητη για την επιτυχία της συλλογής των ΑΗΗΕ. Η ενημέρωση αυτή προϋποθέτει τη δέουσα σήμανση των ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, που θα μπορούσαν να καταλήξουν σε κάδους αχρήστων ή ανάλογα μέσα συλλογής αστικών αποβλήτων.
- (22) Η ενημέρωση για την αναγνώριση των κατασκευαστικών στοιχείων και των υλικών που παρέχονται εκ μέρους των παραγωγών είναι σημαντική προκειμένου να διευκολύνεται η διαχείριση, και ιδίως η επεξεργασία και η αξιοποίηση/ανακύκλωση των ΑΗΗΕ.
- (23) Τα κράτη μέλη θα πρέπει να διασφαλίσουν ότι η υποδομή για τις επιθεωρήσεις και την εποπτεία επιτρέπει την επαλήθευση της ορθής εφαρμογής της παρούσας οδηγίας, λαμβάνοντας υπόψη, μεταξύ άλλων, τη σύσταση 2001/331/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 4ης Απριλίου 2001, σχετικά με ελάχιστα κριτήρια για τις περιβαλλοντικές επιθεωρήσεις στα κράτη μέλη ⁽²⁾.
- (24) Οι πληροφορίες σχετικά με το βάρος ή, εάν αυτό δεν είναι εφικτό, σχετικά με τον αριθμό των ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που διατίθενται στην αγορά της Κοινότητας καθώς και σχετικά με τα ποσοστά συλλογής, επαναχρησιμοποίησης (συμπεριλαμβανομένης, κατά το δυνατόν, της επαναχρησιμοποίησης ολόκληρων συσκευών), αξιοποίησης/ανακύκλωσης και εξαγωγής των ΑΗΗΕ που συλλέγονται σύμφωνα με την παρούσα οδηγία, είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της επίτευξης των στόχων της παρούσας οδηγίας.
- (25) Τα κράτη μέλη μπορούν να επιλέξουν να εφαρμόζουν ορισμένες διατάξεις της παρούσας οδηγίας μέσω συμφωνιών μεταξύ των αρμόδιων αρχών και των οικείων οικονομικών κλάδων, υπό τον όρο ότι τηρούνται οι ειδικές προϋποθέσεις.
- (26) Η προσαρμογή ορισμένων διατάξεων της παρούσας οδηγίας στην επιστημονική και τεχνική πρόοδο, ο κατάλογος προϊόντων που υπάγονται στις κατηγορίες τις εκτιθέμενες στο παράρτημα Ι Α, η επιλεκτική επεξεργασία υλικών και κατασκευαστικών στοιχείων των ΑΗΗΕ, οι τεχνικές απαιτήσεις για την αποθήκευση και την επεξεργασία των ΑΗΗΕ και το σύμβολο σήμανσης των ΗΗΕ, θα πρέπει να πραγματοποιούνται από την Επιτροπή στο πλαίσιο διαδικασίας επιτροπής.
- (27) Τα απαιτούμενα μέτρα για την εφαρμογή της παρούσας οδηγίας θα πρέπει να θεσπισθούν σύμφωνα με την απόφαση 1999/468/ΕΚ του Συμβουλίου, της 28ης Ιουνίου 1999, για τον καθορισμό των όρων άσκησης των εκτελεστικών αρμοδιοτήτων που ανατίθενται στην Επιτροπή ⁽³⁾.

ΕΞΕΔΩΣΑΝ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΟΔΗΓΙΑ:

Άρθρο 1

Στόχοι

Σκοπός της παρούσας οδηγίας είναι, ως πρώτη προτεραιότητα, η πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), και επιπλέον η επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση και άλλες μορφές αξιοποίησης των αποβλήτων αυτών ώστε να μειωθεί η ποσότητα των αποβλήτων προς διάθεση. Παράλληλα επιδιώκεται η βελτίωση των περιβαλλοντικών επιδόσεων όλων των φορέων που συμμετέχουν στον κύκλο ζωής του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, παραδείγματος χάριν, παραγωγών, διανομέων και καταναλωτών, και ιδίως των φορέων που σχετίζονται άμεσα με την επεξεργασία των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού.

Άρθρο 2

Πεδίο εφαρμογής

1. Η παρούσα οδηγία εφαρμόζεται στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό που υπάγεται στις κατηγορίες του παραρτήματος Ι Α, εφόσον ο εν λόγω εξοπλισμός δεν αποτελεί τμήμα άλλου τύπου εξοπλισμού ο οποίος δεν εμπίπτει στο πεδίο εφαρμογής της παρούσας οδηγίας. Στο παράρτημα Ι Β περιέχεται κατάλογος προϊόντων που εμπίπτουν στις κατηγορίες του παραρτήματος Ι Α.
2. Η παρούσα οδηγία εφαρμόζεται με την επιφύλαξη της κοινοτικής νομοθεσίας σχετικά με τις απαιτήσεις ασφάλειας και υγείας καθώς και της ειδικής κοινοτικής νομοθεσίας για τη διαχείριση αποβλήτων.
3. Ο εξοπλισμός που συνδέεται με την προστασία ουσιαστών συμφερόντων ασφάλειας των κρατών μελών, τα όπλα, τα πυρομαχικά και το πολεμικό υλικό, εξαιρούνται από την παρούσα οδηγία. Ωστόσο, η εξαίρεση αυτή δεν ισχύει για προϊόντα που δεν προορίζονται για αμυνούς στρατιωτικούς σκοπούς.

⁽²⁾ ΕΕ L 118 της 27.4.2001, σ. 41.

⁽³⁾ ΕΕ L 184 της 17.7.1999, σ. 23.

Άρθρο 3

Ορισμοί

Για τους σκοπούς της παρούσας οδηγίας, ισχύουν οι ακόλουθοι ορισμοί:

- α) «Ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός» ή «ΗΗΕ»: ο εξοπλισμός η ορθή λειτουργία του οποίου εξαρτάται από ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και ο εξοπλισμός για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και πεδίων αυτών, ο οποίος υπάγεται στις κατηγορίες του παραρτήματος I Α και ο οποίος έχει σχεδιασθεί για να λειτουργεί υπό ονομαστική τάση έως 1 000 V εναλλασσόμενου ρεύματος και έως 1 500 V συνεχούς ρεύματος.
- β) «Απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» ή «ΑΗΗΕ»: ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που θεωρείται απόβλητο κατά την έννοια του άρθρου 1 στοιχείο α) της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ, συμπεριλαμβανομένων όλων των κατασκευαστικών στοιχείων, των συναρμολογημένων μερών και των αναλωσίμων, που συνιστούν τμήμα του προϊόντος κατά το χρόνο απόρριψής του.
- γ) «Πρόληψη»: τα μέτρα που αποσκοπούν στη μείωση της ποσότητας των ΑΗΗΕ, καθώς και των υλικών και των ουσιών που περιέχουν, και στον περιορισμό των κινδύνων που συνεπάγονται για το περιβάλλον.
- δ) «Επαναχρησιμοποίηση»: οιαδήποτε ενέργεια χάρη στην οποία τα ΑΗΗΕ ή τα κατασκευαστικά τους μέρη χρησιμοποιούνται για τους σκοπούς που σχεδιάστηκαν, συμπεριλαμβανομένης της συνέχισης της χρήσης του εξοπλισμού ή των κατασκευαστικών τους μερών που επιστρέφονται στα σημεία συλλογής ή στους διανομείς, τους ανακυκλωτές ή τους παραγωγούς.
- ε) «Ανακύκλωση»: η επανεπεξεργασία, στο πλαίσιο της παραγωγικής διαδικασίας, των αποβλήτων υλικών, για τους σκοπούς που αρχικά είχαν σχεδιασθεί ή για άλλους σκοπούς, εξαιρουμένης, εντούτοις, της ανάκτησης ενέργειας, η οποία συνίσταται στη χρήση καυσίμων αποβλήτων ως μέσων παραγωγής ενέργειας με άμεση καύση με ή χωρίς άλλα απόβλητα, αλλά με ανάκτηση της θερμότητας.
- στ) «Αξιοποίηση»: οιαδήποτε εφαρμόσιμη ενέργεια που αναφέρεται στο παράρτημα II Β της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ.
- ζ) «Διάθεση»: οιαδήποτε εφαρμόσιμη ενέργεια που αναφέρεται στο παράρτημα II Α της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ.
- η) «Επεξεργασία»: οιαδήποτε δραστηριότητα μετά την παράδοση των ΑΗΗΕ σε μονάδα απορρύπανσης, αποσυναρμολόγησης, τεμαχισμού, αξιοποίησης ή προετοιμασίας για διάθεση, καθώς και οιαδήποτε άλλη ενέργεια εκτελείται για την αξιοποίηση ή/και τη διάθεση των ΗΗΕ.
- θ) «Παραγωγός»: οιοδήποτε πρόσωπο, ανεξάρτητα από το ποια τεχνική πωλήσεων χρησιμοποιεί, συμπεριλαμβανομένης της εξ αποστάσεως επικοινωνίας σύμφωνα με την οδηγία 97/7/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 20ής Μαΐου 1997, για την προστασία των καταναλωτών κατά τις εξ αποστάσεως συμβάσεις ⁽¹⁾, το οποίο:
 - ι) κατασκευάζει και πωλεί ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό με τη μάρκα του,

ii) μεταπωλεί με τη μάρκα του εξοπλισμό παραγόμενο από άλλους προμηθευτές, όπου ο μεταπωλητής δεν θεωρείται «παραγωγός» εφόσον η μάρκα του παραγωγού αναγράφεται στον εξοπλισμό σύμφωνα με το σημείο i), ή

iii) εισάγει ή εξάγει κατ' επάγγελμα ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό σε ένα κράτος μέλος.

Όποιος παρέχει αποκλειστικά χρηματοδότηση στο πλαίσιο ή βάσει συμφωνίας χρηματοδότησης, δεν θεωρείται «παραγωγός», εκτός εάν ενεργεί επίσης ως παραγωγός με την έννοια των σημείων i) έως iii).

- i) «Διανομέας»: οιοσδήποτε παρέχει ηλεκτρικό ή ηλεκτρονικό εξοπλισμό, επί εμπορικής βάσεως, σε εκείνον που πρόκειται να τον χρησιμοποιήσει.
- ia) «ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης»: τα ΑΗΗΕ που προέρχονται από νοικοκυριά και από εμπορικές, βιομηχανικές, ιδρυματικές και άλλες πηγές, η φύση και η ποσότητα των οποίων είναι παρόμοιες με των προερχόμενων από νοικοκυριά.
- ιβ) «Επικίνδυνες ουσίες ή παρασκευάσματα»: κάθε ουσία ή παρασκεύασμα που πρέπει να θεωρείται επικίνδυνο δυνάμει της οδηγίας 67/548/ΕΟΚ του Συμβουλίου ⁽²⁾ ή της οδηγίας 1999/45/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου ⁽³⁾.
- iy) «Χρηματοδοτική συμφωνία»: οποιαδήποτε συμφωνία ή ρύθμιση δανειοδότησης, μίσθωσης, ενοικίασης ή μελλοντικής πώλησης εξοπλισμού, ανεξάρτητα από το αν οι όροι της εν λόγω συμφωνίας ή της ρύθμισης ή οιασδήποτε συνοδευτικής συμφωνίας ή ρύθμισης προβλέπουν ή επιτρέπουν τη μεταβίβαση της ιδιοκτησίας του εξοπλισμού.

Άρθρο 4

Σχεδιαση προϊόντων

Τα κράτη μέλη ενθαρρύνουν το σχεδιασμό και την παραγωγή ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που λαμβάνει υπόψη και διευκολύνει την αποσυναρμολόγηση και αξιοποίηση, και ιδίως την επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, των κατασκευαστικών τους στοιχείων και των υλικών τους. Εν προκειμένω, τα κράτη μέλη λαμβάνουν κατάλληλα μέτρα έτσι ώστε οι παραγωγοί να μην εμποδίζουν, με ειδικά χαρακτηριστικά σχεδίασης ή διαδικασίες κατασκευής, την επαναχρησιμοποίηση των ΑΗΗΕ, εκτός εάν αυτά τα ειδικά χαρακτηριστικά σχεδίασης ή διαδικασίες κατασκευής παρουσιάζουν πλεονεκτήματα υπέρτερης σημασίας, παραδείγματος χάριν ως προς την προστασία του περιβάλλοντος ή/και τις απαιτήσεις ασφαλείας.

Άρθρο 5

Χωριστή συλλογή

1. Τα κράτη μέλη θεσπίζουν κατάλληλα μέτρα για την ελαχιστοποίηση της διάθεσης των ΑΗΗΕ ως αδιαχώριστων αστικών αποβλήτων και για την επίτευξη υψηλού επιπέδου χωριστής συλλογής των ΑΗΗΕ.

⁽²⁾ ΕΕ L 196 της 16.8.1967, σ. 1· οδηγία όπως τροποποιήθηκε τελευταία από την οδηγία 2001/59/ΕΚ της Επιτροπής (ΕΕ L 225 της 21.8.2001, σ. 1).

⁽³⁾ ΕΕ L 200 της 30.7.1999, σ. 1· οδηγία όπως τροποποιήθηκε από την οδηγία 2001/60/ΕΚ της Επιτροπής (ΕΕ L 226 της 22.8.2001, σ. 5).

⁽¹⁾ ΕΕ L 144 της 4.6.1997, σ. 19.

2. Για τα ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης, τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε στις 13 Αυγούστου 2005:

- α) να έχουν δημιουργηθεί συστήματα τα οποία να επιτρέπουν στους τελικούς κατόχους και τους διανομείς να επιστρέφουν τα απόβλητα αυτά τουλάχιστον δωρεάν. Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν τη διαθεσιμότητα και προσβασιμότητα των απαραίτητων εγκαταστάσεων συλλογής, λαμβάνοντας υπόψη ιδίως την πληθυσμιακή πυκνότητα·
- β) οι διανομείς, κατά την παροχή νέου προϊόντος, να είναι υπεύθυνοι να εξασφαλίζουν ότι τα απόβλητα αυτά μπορούν να επιστρέφονται στο διανομέα τουλάχιστον δωρεάν, ένα προς ένα, εφόσον ο εξοπλισμός αυτός είναι ισοδύναμο τύπου και εκπληρώνει τις ίδιες λειτουργίες με τον παρεχόμενο εξοπλισμό. Τα κράτη μέλη μπορούν να αποκλίνουν από την παρούσα διάταξη, εφόσον διασφαλίσουν ότι τούτο δεν καθιστά δυσχερέστερη για τον τελικό κάτοχο την επιστροφή των ΑΗΗΕ και με την προϋπόθεση ότι αυτά τα συστήματα συνεχίζονται να παρέχονται δωρεάν στον τελικό κάτοχο. Τα κράτη μέλη που κάνουν χρήση της παρούσας διάταξης ενημερώνουν την Επιτροπή σχετικά·
- γ) με την επιφύλαξη των διατάξεων των στοιχείων α) και β), να επιτρέπεται στους παραγωγούς η συγκρότηση και θέση σε λειτουργία ατομικών ή/και συλλογικών συστημάτων επιστροφής για ΑΗΗΕ που προέρχονται από τα νοικοκυριά, υπό τον όρο ότι αυτά είναι σύμφωνα με τους στόχους της παρούσας οδηγίας·
- δ) λαμβάνοντας υπόψη τα εθνικά και κοινοτικά πρότυπα υγείας και ασφάλειας, να είναι δυνατή η άρνηση παραλαβής, προκειμένου για επιστροφή δυνάμει των στοιχείων α) και β), ΑΗΗΕ που παρουσιάζουν κίνδυνο για την υγεία και την ασφάλεια του προσωπικού λόγω μόλυνσης. Τα κράτη μέλη προβαίνουν σε συγκεκριμένες ρυθμίσεις για τα εν λόγω ΑΗΗΕ.

Τα κράτη μέλη μπορούν να προβλέπουν ειδικές ρυθμίσεις για τη σύμφωνα με τα στοιχεία α) και β) επιστροφή των ΑΗΗΕ, αν ο εξοπλισμός δεν περιλαμβάνει τα ουσιαστικά κατασκευαστικά στοιχεία ή αν περιέχει άλλα απόβλητα εκτός των ΑΗΗΕ.

3. Όσον αφορά τα ΑΗΗΕ μη οικιακής προέλευσης, και με την επιφύλαξη του άρθρου 9, τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι οι παραγωγοί ή τρίτοι οι οποίοι ενεργούν για λογαριασμό τους, μεριμνούν για τη συλλογή των αποβλήτων αυτών.

4. Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι όλα τα ΑΗΗΕ που συλλέγονται σύμφωνα με τις παραγράφους 1, 2 και 3, μεταφέρονται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας εγκεκριμένες δυνάμει του άρθρου 6, εκτός αν οι συσκευές επαναχρησιμοποιούνται ως σύνολα. Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε η σχεδιαζόμενη επαναχρησιμοποίηση να μην οδηγεί σε καταστρατήγηση της παρούσας οδηγίας, και ιδίως των άρθρων 6 και 7. Η συλλογή και η μεταφορά χωριστά συλλεγόμενων ΑΗΗΕ εκτελείται κατά τρόπο που να βελτιστοποιεί την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση των κατασκευαστικών στοιχείων ή ολόκληρων των συσκευών που είναι δυνατόν να επαναχρησιμοποιηθούν ή να ανακυκλωθούν.

5. Με την επιφύλαξη της παραγράφου 1, τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι, το αργότερο έως τις 31 Δεκεμβρίου 2006, θα έχει επιτευχθεί χωριστή συλλογή τουλάχιστον τεσσάρων χιλιογράμμων ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης κατά μέσο όρο, ανά κάτοικο και ανά έτος.

Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο, βάσει προτάσεων της Επιτροπής και λαμβάνοντας υπόψη την τεχνική και οικονομική πείρα των κρατών μελών, καθορίζουν νέο υποχρεωτικό στόχο έως τις 31 Δεκεμβρίου 2008. Ο στόχος αυτός μπορεί να διατυπώνεται ως ποσοστό των ποσοτήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που έχουν πωληθεί κατά τα προηγούμενα έτη για οικιακή χρήση.

Άρθρο 6

Επεξεργασία

1. Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε οι παραγωγοί ή οι τρίτοι οι οποίοι ενεργούν για λογαριασμό τους, σύμφωνα με την κοινοτική νομοθεσία, να δημιουργούν συστήματα επεξεργασίας των ΑΗΗΕ εφαρμόζοντας τις βέλτιστες δυνατές τεχνικές επεξεργασίας, αξιοποίησης και ανακύκλωσης. Τα συστήματα μπορούν να δημιουργούνται από τους παραγωγούς σε ατομική ή/και συλλογική βάση. Για να εξασφαλισθεί η συμμόρφωση με το άρθρο 4 της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ, η επεξεργασία αυτή πρέπει να περιλαμβάνει, τουλάχιστον, την αφαίρεση όλων των ρευστών και την επιλεκτική επεξεργασία σύμφωνα με το παράρτημα II της παρούσας οδηγίας.

Άλλες τεχνολογίες επεξεργασίας, που εξασφαλίζουν τουλάχιστον το ίδιο επίπεδο προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος, είναι δυνατόν να εισαχθούν στο παράρτημα II σύμφωνα με τη διαδικασία που αναφέρεται στο άρθρο 14 παράγραφος 2.

Για λόγους προστασίας του περιβάλλοντος, τα κράτη μέλη μπορούν να ορίζουν ελάχιστα πρότυπα ποιότητας για την επεξεργασία των συλλεγόμενων ΑΗΗΕ. Τα κράτη μέλη που ορίζουν παρόμοια πρότυπα ποιότητας, ενημερώνουν σχετικά την Επιτροπή, η οποία τα δημοσιεύει.

2. Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε κάθε εγκατάσταση ή επιχείρηση που εκτελεί εργασίες επεξεργασίας να λαμβάνει άδεια από τις αρμόδιες αρχές, σύμφωνα με τα άρθρα 9 και 10 της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ.

Η παρέκκλιση από την απαίτηση για την έκδοση άδειας που αναφέρεται στο άρθρο 11 παράγραφος 1 στοιχείο β) της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ, μπορεί να ισχύει για τις εργασίες αξιοποίησης ΑΗΗΕ, εφόσον, πριν από την καταχώριση, οι αρμόδιες αρχές διενεργήσουν επιθεώρηση για να εξακριβώσουν τη συμμόρφωση προς το άρθρο 4 της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ.

Η επιθεώρηση εξακριβώνει:

- α) το είδος και τις ποσότητες των προς επεξεργασία αποβλήτων·
- β) τις γενικές τεχνικές απαιτήσεις που πρέπει να τηρούνται·
- γ) τα προληπτικά μέτρα ασφαλείας που πρέπει να λαμβάνονται.

Η επιθεώρηση διενεργείται τουλάχιστον μία φορά το χρόνο και τα αποτελέσματά της ανακοινώνονται από τα κράτη μέλη στην Επιτροπή.

3. Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε κάθε εγκατάσταση ή επιχείρηση που εκτελεί εργασίες επεξεργασίας να αποθηκεύει και να επεξεργάζεται τα ΑΗΗΕ σύμφωνα με τις τεχνικές απαιτήσεις του παραρτήματος III.

4. Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε η αναφερόμενη στην παράγραφο 2 άδεια ή καταχώριση να περιλαμβάνει όλες τις προϋποθέσεις που απαιτούνται για την τήρηση των απαιτήσεων των παραγράφων 1 και 3 και για την επίτευξη των στόχων αξιοποίησης του άρθρου 7.

5. Η επεξεργασία μπορεί επίσης να διενεργείται εκτός του αντιστοίχου κράτους μέλους ή της Κοινότητας, υπό την προϋπόθεση ότι τα ΑΗΗΕ μεταφέρονται σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΟΚ) αριθ. 259/93 του Συμβουλίου, της 1ης Φεβρουαρίου 1993, σχετικά με την παρακολούθηση και τον έλεγχο των μεταφορών αποβλήτων στο εσωτερικό της Κοινότητας καθώς και κατά την είσοδο και έξοδο τους⁽¹⁾.

ΑΗΗΕ που εξάγονται από την Κοινότητα σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΟΚ) αριθ. 259/93, τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1420/1999 του Συμβουλίου, της 29ης Απριλίου 1999, περί των κοινών κανόνων και διαδικασιών για τις μεταφορές ορισμένων αποβλήτων προς ορισμένες χώρες εκτός ΟΟΣΑ⁽²⁾ και με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1547/1999 της Επιτροπής, της 12ης Ιουλίου 1999, για τον καθορισμό των διαδικασιών ελέγχου στο πλαίσιο του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 259/93 του Συμβουλίου που εφαρμόζονται στις αποστολές ορισμένων αποβλήτων προς ορισμένες χώρες για τις οποίες δεν ισχύει η απόφαση C(92)39 τελικό του ΟΟΣΑ⁽³⁾, υπολογίζονται για την εκπλήρωση των υποχρεώσεων και των στόχων του άρθρου 7 παράγραφοι 1 και 2 της παρούσας οδηγίας μόνον εφόσον ο εξαγωγέας μπορεί να αποδείξει ότι η ενέργεια της αξιοποίησης, επαναχρησιμοποίησης ή/και ανακύκλωσης πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες εν γένει ισοδύναμες με τις απαιτήσεις της παρούσας οδηγίας.

6. Τα κράτη μέλη ενθαρρύνουν όσες εγκαταστάσεις ή επιχειρήσεις προβαίνουν σε επεξεργασία να εισάγουν πιστοποιημένα συστήματα περιβαλλοντικής διαχείρισης σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 761/2001 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 19ης Μαρτίου 2001, για την εκούσια συμμετοχή οργανισμών σε κοινотικό σύστημα οικολογικής διαχείρισης και οικολογικού ελέγχου (EMAS)⁽⁴⁾.

Άρθρο 7

Αξιοποίηση

1. Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι οι παραγωγοί ή οι τρίτοι οι οποίοι ενεργούν για λογαριασμό τους, δημιουργούν συστήματα, είτε επί ατομικής είτε επί συλλογικής βάσεως, σύμφωνα με την κοινοτική νομοθεσία, για την αξιοποίηση των ΑΗΗΕ που συλλέγονται χωριστά, σύμφωνα με το άρθρο 5. Τα κράτη μέλη δίνουν προτεραιότητα στην επαναχρησιμοποίηση ολόκληρων συσκευών. Έως την ημερομηνία που προβλέπεται στην παράγραφο 4, οι συσκευές αυτές δεν λαμβάνονται υπόψη για τον προσδιορισμό των στόχων της παραγράφου 2.

2. Όσον αφορά τα ΑΗΗΕ που αποστέλλονται για επεξεργασία σύμφωνα με το άρθρο 6, τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι, έως τις 31 Δεκεμβρίου 2006, οι παραγωγοί επιτυγχάνουν τους ακόλουθους στόχους:

- α) για τα ΑΗΗΕ των κατηγοριών 1 και 10 του παραρτήματος I Α,
 - ο βαθμός αξιοποίησης πρέπει να αυξηθεί στο 80 % τουλάχιστον του μέσου βάρους ανά συσκευή, και

⁽¹⁾ ΕΕ L 30 της 6.2.1993, σ. 1· κανονισμός όπως τροποποιήθηκε τελευταία από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 2557/2001 της Επιτροπής (ΕΕ L 349 της 31.12.2001, σ. 1).

⁽²⁾ ΕΕ L 166 της 1.7.1999, σ. 6· κανονισμός όπως τροποποιήθηκε τελευταία από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 2243/2001 της Επιτροπής (ΕΕ L 303 της 20.11.2001, σ. 11).

⁽³⁾ ΕΕ L 185 της 17.7.1999, σ. 1· κανονισμός όπως τροποποιήθηκε τελευταία από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 2243/2001.

⁽⁴⁾ ΕΕ L 114 της 24.4.2001, σ. 1.

- η επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση των κατασκευαστικών στοιχείων, των υλικών και των ουσιών πρέπει να αυξηθεί στο 75 % τουλάχιστον του μέσου βάρους ανά συσκευή·

- β) για τα ΑΗΗΕ των κατηγοριών 3 και 4 του παραρτήματος I Α,

- ο βαθμός αξιοποίησης πρέπει να αυξηθεί στο 75 % τουλάχιστον του μέσου βάρους ανά συσκευή, και
- η επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση των κατασκευαστικών στοιχείων, των υλικών και των ουσιών πρέπει να αυξηθεί στο 65 % τουλάχιστον του μέσου βάρους ανά συσκευή·

- γ) για τα ΑΗΗΕ των κατηγοριών 2, 5, 6, 7 και 9 του παραρτήματος I Α,

- ο βαθμός αξιοποίησης πρέπει να αυξηθεί στο 70 % τουλάχιστον του μέσου βάρους ανά συσκευή, και
- η επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση των κατασκευαστικών στοιχείων, των υλικών και των ουσιών πρέπει να αυξηθεί στο 50 % τουλάχιστον του μέσου βάρους ανά συσκευή·

- δ) για τους λαμπτήρες εκκενώσεως αερίου, ο βαθμός επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης των κατασκευαστικών στοιχείων, των υλικών και των ουσιών πρέπει να ανέρχεται στο 80 % τουλάχιστον του βάρους των λαμπτήρων.

3. Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε, για τον υπολογισμό των εν λόγω στόχων, οι παραγωγοί ή οι ενεργούντες για λογαριασμό τους τρίτοι, να κρατούν στοιχεία σχετικά με τη μάζα των ΑΗΗΕ, των κατασκευαστικών στοιχείων, υλικών και ουσιών κατά την είσοδο και έξοδο από την εγκατάσταση επεξεργασίας ή/και κατά την είσοδο στην εγκατάσταση αξιοποίησης ή ανακύκλωσης.

Η Επιτροπή, σύμφωνα με τη διαδικασία του άρθρου 14 παράγραφος 2, θεσπίζει τους λεπτομερείς κανόνες για την παρακολούθηση της τήρησης, από τα κράτη μέλη, των στόχων που καθορίζονται στην παράγραφο 2, συμπεριλαμβανομένων των προδιαγραφών για τα υλικά. Η Επιτροπή λαμβάνει το μέτρο αυτό έως τις 13 Αυγούστου 2004.

4. Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο καθορίζουν, βάσει προτάσεως της Επιτροπής, νέους στόχους για την ανάκτηση και την επαναχρησιμοποίηση/ανακύκλωση, συμπεριλαμβανομένης της επαναχρησιμοποίησης ολόκληρων συσκευών, όπου ενδείκνυται, και για τα προϊόντα που υπάγονται στην κατηγορία 8 του παραρτήματος I Α, το αργότερο ως τις 31 Δεκεμβρίου 2008. Τούτο υλοποιείται λαμβάνοντας υπόψη τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών που χρησιμοποιούνται, όπως η βελτιωμένη ενεργειακή αποδοτικότητα χάρη στις εξελίξεις που σημειώθηκαν στους τομείς των υλικών και της τεχνολογίας. Λαμβάνονται επίσης υπόψη η τεχνική πρόοδος στην επαναχρησιμοποίηση, αξιοποίηση και ανακύκλωση, και στα προϊόντα και τα υλικά, καθώς επίσης η πείρα που έχουν αποκτήσει τα κράτη μέλη και η βιομηχανία.

5. Τα κράτη μέλη ενθαρρύνουν την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών αξιοποίησης, ανακύκλωσης και επεξεργασίας.

Άρθρο 8

Χρηματοδότηση ως προς τα ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης

1. Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε, το αργότερο έως τις 13 Αυγούστου 2005, οι παραγωγοί να εξασφαλίζουν τουλάχιστον τη χρηματοδότηση της συλλογής, της επεξεργασίας, της αξιοποίησης και της περιβαλλοντικής ορθής διάθεσης των ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης, που παραδίδονται στις εγκαταστάσεις συλλογής, οι οποίες δημιουργούνται δυνάμει του άρθρου 5 παράγραφος 2.

2. Για τα προϊόντα που διατίθενται στην αγορά το αργότερο στις 13 Αυγούστου 2005, κάθε παραγωγός είναι υπεύθυνος για τη χρηματοδότηση των ενεργειών που αναφέρονται στην παράγραφο 1 όσον αφορά τα απόβλητα των δικών του προϊόντων. Ο παραγωγός μπορεί να επιλέξει την εκπλήρωση της υποχρέωσης αυτής είτε ατομικά είτε με το να ενταχθεί σε συλλογικό σύστημα.

Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε κάθε παραγωγός να παρέχει εγγύηση, όταν διαθέτει ένα προϊόν στην αγορά, καταδεικνύοντας τη χρηματοδότηση της διαχείρισης όλων των ΑΗΗΕ, και ώστε οι παραγωγοί να επισημαίνουν ευκρινώς τα προϊόντα τους σύμφωνα με το άρθρο 11 παράγραφος 2. Η εγγύηση αυτή εξασφαλίζει τη χρηματοδότηση των ενεργειών που αναφέρονται στην παράγραφο 1 όσον αφορά το εν λόγω προϊόν. Η εγγύηση μπορεί να λαμβάνει τη μορφή συμμετοχής του παραγωγού σε κατάλληλα συστήματα για τη χρηματοδότηση της διαχείρισης ΑΗΗΕ, μιας ασφάλισης της ανακύκλωσης ή ενός δεσμευμένου τραπεζικού λογαριασμού.

Το κόστος συλλογής, επεξεργασίας και περιβαλλοντικής ενδεδειγμένης διάθεσης δεν επιδεικνύεται ξεχωριστά στους αγοραστές κατά την πώληση νέων προϊόντων.

3. Η ευθύνη για τη χρηματοδότηση του κόστους της διαχείρισης των ΑΗΗΕ των προερχόμενων από προϊόντα που είχαν διατεθεί στην αγορά πριν από την ημερομηνία που αναφέρεται στην παράγραφο 1 («ιστορικά απόβλητα») ανατίθεται σε ένα ή περισσότερα συστήματα, στα οποία συνεισφέρουν αναλογικά όλοι οι υφιστάμενοι στην αγορά τον καιρό που ανέκυψε το σχετικό κόστος παραγωγοί, π.χ. ανάλογα με το αντίστοιχο μερίδιό τους στην αγορά ανά τύπο εξοπλισμού.

Τα κράτη μέλη διασφαλίζουν ότι, για μια μεταβατική περίοδο οκτώ ετών (δέκα ετών για την κατηγορία 1 του παραρτήματος I Α) μετά την έναρξη ισχύος της παρούσας οδηγίας, θα παρέχεται στους παραγωγούς η δυνατότητα να ενημερώνουν τους αγοραστές κατά τη στιγμή της πώλησης νέων προϊόντων σχετικά με το κόστος συλλογής, επεξεργασίας και διάθεσης κατά τρόπο περιβαλλοντικώς ενδεδειγμένο. Το αναφερόμενο κόστος δεν υπερβαίνει το πραγματικό κόστος.

4. Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε και οι παραγωγοί που προμηθεύουν ηλεκτρικό ή ηλεκτρονικό εξοπλισμό χρησιμοποιώντας επικοινωνία εξ αποστάσεως, να συμμορφώνονται επίσης με τις απαιτήσεις που ορίζονται στο παρόν άρθρο για τον εξοπλισμό που προμηθεύουν στο κράτος μέλος όπου κατοικεί ο αγοραστής του εξοπλισμού.

Άρθρο 9

Χρηματοδότηση ως προς τα ΑΗΗΕ μη οικιακής προέλευσης

Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι, έως τις 13 Αυγούστου 2005, η χρηματοδότηση του κόστους συλλογής, επεξεργασίας, αξιοποίησης και περιβαλλοντικώς ενδεδειγμένης διάθεσης ΑΗΗΕ μη οικιακής προέλευσης, τα οποία προέρχονται από προϊόντα που διατίθενται στην αγορά μετά τις 13 Αυγούστου 2005, παρέχεται από τους παραγωγούς.

Για τα ΑΗΗΕ από προϊόντα που διατέθηκαν στην αγορά πριν από τις 13 Αυγούστου 2005 («ιστορικά απόβλητα»), οι παραγωγοί αναλαμβάνουν τη χρηματοδότηση της δαπάνης διαχείρισης. Τα κράτη μέλη μπορούν, εναλλακτικά, να προβλέπουν ότι οι χρήστες πλην των νοικοκυριών είναι επίσης υπεύθυνοι, εν μέρει ή καθ' ολοκληρίαν, για αυτή τη χρηματοδότηση.

Με την επιφύλαξη της παρούσας οδηγίας, οι παραγωγοί και οι χρήστες πλην των νοικοκυριών μπορούν να συνάπτουν συμφωνίες οι οποίες να προβλέπουν άλλο τρόπο χρηματοδότησης.

Άρθρο 10

Ενημέρωση των χρηστών

1. Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι οι χρήστες ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού οικιακής χρήσης ενημερώνονται δεόντως σχετικά με:

- α) την υποχρέωση να μην διατίθενται πλέον τα ΑΗΗΕ μαζί με αδιαχώριστα αστικά απόβλητα, αλλά να αποκομίζονται χωριστά·
- β) τα συστήματα επιστροφής και συλλογής στα οποία έχουν πρόσβαση·
- γ) το ρόλο τους στην επαναχρησιμοποίηση, την ανακύκλωση και τις άλλες μορφές αξιοποίησης των ΑΗΗΕ·
- δ) τις δυνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία ως αποτέλεσμα της παρουσίας επικινδυνων ουσιών στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό·
- ε) την έννοια του συμβόλου που παρατίθεται στο παράρτημα IV.

2. Τα κράτη μέλη θεσπίζουν κατάλληλα μέτρα προκειμένου οι καταναλωτές να συμμετέχουν στη συλλογή των ΑΗΗΕ και να ενθαρρύνονται να διευκολύνουν τη διαδικασία επαναχρησιμοποίησης, επεξεργασίας και αξιοποίησης.

3. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η διάθεση των ΑΗΗΕ ως συμμεικτών αστικών απορριμμάτων και να διευκολυνθεί η χωριστή συλλογή τους, τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε οι παραγωγοί να σημαίνουν δεόντως με το σύμβολο που εκτίθεται στο παράρτημα IV τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό που διατίθεται στην αγορά μετά τις 13 Αυγούστου 2005. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις, εάν είναι αναγκαίο λόγω του μεγέθους ή της λειτουργίας του προϊόντος, το σύμβολο τυπώνεται στη συσκευασία, τις οδηγίες χρήσης και την εγγύηση του συγκεκριμένου ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού.

4. Τα κράτη μέλη μπορούν να απαιτούν να διατίθενται ορισμένες ή όλες οι πληροφορίες που αναφέρονται στις παραγράφους 1 έως 3 από τους παραγωγούς ή/και τους διανομείς, π.χ. μέσω των οδηγιών χρήσης ή στο σημείο πώλησης.

Άρθρο 11

Πληροφορίες σχετικά με τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας

1. Προκειμένου να διευκολυνθεί η επαναχρησιμοποίηση και η ορθή και περιβαλλοντικά εύστοχη επεξεργασία ΑΗΗΕ, συμπεριλαμβανομένης της συντήρησης, αναβάθμισης, ανακατασκευής και ανακύκλωσης, τα κράτη μέλη λαμβάνουν τα κατάλληλα μέτρα για να εξασφαλίσουν ότι οι παραγωγοί παρέχουν πληροφορίες επαναχρησιμοποίησης και επεξεργασίας για κάθε τύπο νέου ΗΗΕ που διατίθεται στην αγορά, εντός ενός έτους από τη διάθεση του εξοπλισμού στην αγορά. Οι πληροφορίες αυτές αναφέρουν, στο μέτρο που τούτο απαιτείται από τα κέντρα επαναχρησιμοποίησης και τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας και ανακύκλωσης προκειμένου να τηρούνται οι διατάξεις της παρούσας οδηγίας, τα διάφορα συστατικά και υλικά ΗΗΕ καθώς και τη θέση των επικινδυνών ουσιών και παρασκευασμάτων στον ΗΗΕ. Οι εν λόγω πληροφορίες τίθενται στη διάθεση των κέντρων επαναχρησιμοποίησης και των εγκαταστάσεων επεξεργασίας και ανακύκλωσης από τους παραγωγούς ΗΗΕ με τη μορφή εγχειριδίων ή με ηλεκτρονικά μέσα (π.χ. CD-ROM, δι-κτυακές υπηρεσίες).

2. Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι οιοσδήποτε παραγωγός ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών που έχουν διατεθεί στην αγορά μετά τις 13 Αυγούστου 2005 γίνεται σαφώς αναγνωρίσιμος από τη σήμανση της συσκευής. Επιπλέον, προκειμένου να καθίσταται δυνατός ο αδιαμφισβήτητος προσδιορισμός της ημερομηνίας διάθεσης της συσκευής στην αγορά, σήμανση στη συσκευή προσδιορίζει ότι η συσκευή διατέθηκε στην αγορά μετά τις 13 Αυγούστου 2005. Η Επιτροπή προωθεί την κατάρτιση ευρωπαϊκών προτύπων προς το σκοπό αυτό.

Άρθρο 12

Ενημέρωση και υποβολή εκθέσεων

1. Τα κράτη μέλη καταρτίζουν μητρώο παραγωγών και συλλέγουν πληροφορίες, συμπεριλαμβανομένων των θεμελιωμένων εκτιμήσεων, σχετικά με τις ποσότητες και τις κατηγορίες ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που διατίθενται στην αγορά τους, συλλέγονται με οποιοδήποτε τρόπο, επαναχρησιμοποιούνται, ανακυκλώνονται και ανακτώνται εντός των κρατών μελών, και σχετικά με τα συλλεγόμενα απόβλητα που έχουν εξαχθεί, κατά βάρος, ή, αν αυτό είναι αδύνατο, κατά αριθμό τεμαχίων.

Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε οι παραγωγοί που προμηθεύουν ηλεκτρικό ή ηλεκτρονικό εξοπλισμό χρησιμοποιώντας επικοινωνία εξ αποστάσεως, να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη συμβατότητα με τις απαιτήσεις του άρθρου 8 παράγραφος 4 και τις ποσότητες και τις κατηγορίες ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που διατίθενται στην αγορά του κράτους μέλους όπου κατοικεί ο αγοραστής του εξοπλισμού.

Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε οι απαιτούμενες πληροφορίες να διαβιβάζονται στην Επιτροπή ανά διετία εντός 18 μηνών μετά τη λήξη της καλυπτόμενης περιόδου. Η πρώτη δέσμη πληροφοριών καλύπτει τα έτη 2005 και 2006. Οι πληροφορίες παρέχονται υπό τη μορφή που καθορίζεται εντός ενός έτους από την έναρξη ισχύος της παρούσας οδηγίας σύμφωνα με τη διαδικασία του άρθρου 14 παράγραφος 2 με στόχο τη δημιουργία βάσεων δεδομένων για τα ΑΗΗΕ και την επεξεργασία τους.

Τα κράτη μέλη παρέχουν τη δυνατότητα επαρκούς ανταλλαγής πληροφοριών για να συμμορφώνονται με την παρούσα παράγραφο, ιδίως όσον αφορά τις κατά το άρθρο 6 παράγραφος 5 επεξεργασίες.

2. Με την επιφύλαξη των απαιτήσεων της παραγράφου 1, τα κράτη μέλη υποβάλλουν στην Επιτροπή, ανά τριετία, έκθεση σχετικά με την εφαρμογή της παρούσας οδηγίας. Η έκθεση συντάσσεται βάσει ερωτηματολογίου ή σχεδιαγράμματος το οποίο εκπονεί η Επιτροπή σύμφωνα με τη διαδικασία του άρθρου 6 της οδηγίας 91/692/ΕΟΚ του Συμβουλίου, της 23ης Δεκεμβρίου 1991, για την τυποποίηση και τον εξορθολογισμό των εκθέσεων που αφορούν την εφαρμογή ορισμένων οδηγιών για το περιβάλλον⁽¹⁾. Το ερωτηματολόγιο ή το σχεδιάγραμμα αποστέλλεται στα κράτη μέλη έξι μήνες πριν από την έναρξη της περιόδου που καλύπτει η εκάστοτε έκθεση. Η έκθεση τίθεται στη διάθεση της Επιτροπής εντός εννέα μηνών από το τέλος της αντίστοιχης τριετούς περιόδου.

Η πρώτη τριετής έκθεση καλύπτει την περίοδο από το 2004 έως το 2006.

Εντός εννέα μηνών από την παραλαβή των εκθέσεων των κρατών μελών, η Επιτροπή δημοσιεύει έκθεση σχετικά με την εφαρμογή της παρούσας οδηγίας.

Άρθρο 13

Προσαρμογή στην επιστημονική και τεχνική πρόοδο

Οι τροποποιήσεις που είναι αναγκαίες για την προσαρμογή του άρθρου 7 παράγραφος 3 και του παραρτήματος I Β (ιδίως προκειμένου να προστεθούν, ενδεχομένως, τα οικιακά φωτιστικά, οι λαμπτήρες πυράκτωσης και τα φωτοβολταϊκά προϊόντα, ήτοι οι ηλιακές γεννήτριες ηλεκτρισμού), του παραρτήματος II (ιδίως προκειμένου να ληφθούν υπόψη νέες εξελίξεις της τεχνικής επεξεργασίας ΑΗΗΕ), και των παραρτημάτων III και IV στην επιστημονική και τεχνική πρόοδο, θεσπίζονται σύμφωνα με τη διαδικασία του άρθρου 14 παράγραφος 2.

Πριν από κάθε τροποποίηση των παραρτημάτων, η Επιτροπή συμβουλευεται, μεταξύ άλλων, τους παραγωγούς ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, τους ανακυκλωτές, τους υπεύθυνους επεξεργασίας και τις περιβαλλοντικές οργανώσεις και τις ενώσεις εργοδοτών και καταναλωτών.

Άρθρο 14

Διαδικασία επιτροπής

1. Η Επιτροπή επικουρείται από την επιτροπή η οποία έχει συσταθεί δυνάμει του άρθρου 18 της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ.

2. Οσάκις γίνεται αναφορά στην παρούσα παράγραφο, εφαρμόζονται τα άρθρα 5 και 7 της απόφασης 1999/468/ΕΚ, τηρουμένου του άρθρου 8 της εν λόγω απόφασης.

Η προθεσμία που προβλέπεται στο άρθρο 5 παράγραφος 6 της απόφασης 1999/468/ΕΚ καθορίζεται σε τρεις μήνες.

3. Η επιτροπή θεσπίζει τον εσωτερικό της κανονισμό.

⁽¹⁾ ΕΕ L 377 της 31.12.1991, σ. 48.

Άρθρο 15**Κυρώσεις**

Τα κράτη μέλη καθορίζουν τις κυρώσεις που επιβάλλονται για τις παραβάσεις των εθνικών διατάξεων που θεσπίζονται δυνάμει της παρούσας οδηγίας. Οι κυρώσεις αυτές πρέπει να είναι αποτελεσματικές, αναλογικές και αποτρεπτικές.

Άρθρο 16**Επιθεώρηση και εποπτεία**

Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι η επιθεώρηση και η εποπτεία καθίστούν δυνατή την επαλήθευση της ορθής εφαρμογής της παρούσας οδηγίας.

Άρθρο 17**Μεταφορά στο εθνικό δίκαιο**

1. Τα κράτη μέλη θέτουν σε ισχύ τις νομοθετικές, κανονιστικές και διοικητικές διατάξεις που είναι αναγκαίες προκειμένου να συμμορφωθούν προς την παρούσα οδηγία έως τις 13 Αυγούστου 2004. Ενημερώνουν αμέσως την Επιτροπή σχετικά.

Οι διατάξεις αυτές, όταν θεσπίζονται από τα κράτη μέλη, αναφέρονται στην παρούσα οδηγία ή συνοδεύονται από παρόμοια αναφορά κατά την επίσημη δημοσίευσή τους. Οι λεπτομερείς διατάξεις της αναφοράς αυτής καθορίζονται από τα κράτη μέλη.

2. Τα κράτη μέλη ανακοινώνουν στην Επιτροπή το κείμενο όλων των νομοθετικών, κανονιστικών και διοικητικών διατάξεων που θεσπίζουν στον τομέα που διέπεται από την παρούσα οδηγία.

3. Με την προϋπόθεση ότι επιτυγχάνονται οι στόχοι που τίθενται στην παρούσα οδηγία, τα κράτη μέλη μπορούν να μεταφέρουν στο εθνικό τους δίκαιο τις διατάξεις του άρθρου 6 παράγραφος 6, του άρθρου 10 παράγραφος 1 και του άρθρου 11, μέσω συμφωνιών μεταξύ των αρμόδιων αρχών και των οικείων οικονομικών κλάδων. Οι συμφωνίες αυτές πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

- α) να μπορεί να επιβληθεί η τήρησή τους·
- β) να προσδιορίζουν στόχους και τις αντίστοιχες προθεσμίες·
- γ) να δημοσιεύονται στην οικεία επίσημη εφημερίδα ή σε επίσημο έγγραφο εξίσου προσιτό στο κοινό και να διαβιβάζονται στην Επιτροπή·
- δ) τα επιτυγχανόμενα αποτελέσματα να παρακολουθούνται τακτικά, να αναφέρονται στις αρμόδιες αρχές και στην Επιτροπή και να καθίστανται διαθέσιμα στο κοινό υπό τους όρους που ορίζονται στη συμφωνία·
- ε) οι αρμόδιες αρχές να εξασφαλίζουν ότι εξετάζεται η επιτελούμενη στα πλαίσια της συμφωνίας πρόοδος·
- στ) σε περίπτωση μη συμμόρφωσης με τη συμφωνία, τα κράτη μέλη πρέπει να εφαρμόζουν τις οικείες διατάξεις της παρούσας οδηγίας με νομοθετικά, κανονιστικά ή διοικητικά μέτρα.

4. α) Η Ελλάδα και η Ιρλανδία, οι οποίες γενικά λόγω:

- της ανεπαρκούς ανακυκλωτικής τους υποδομής,
- των γεωγραφικών τους συνθηκών, όπως πολυπληθή μικρά νησιά και αγροτικές και ορεινές περιοχές,
- της χαμηλής τους πυκνότητας πληθυσμού, και
- του χαμηλού επιπέδου κατανάλωσης ΗΗΕ,

δεν είναι σε θέση να επιτύχουν είτε το στόχο συλλογής που αναφέρεται στο άρθρο 5 παράγραφος 5 πρώτο εδάφιο είτε τους στόχους αξιοποίησης που αναφέρονται στο άρθρο 7 παράγραφος 2, και οι οποίες, σύμφωνα με το άρθρο 5 παράγραφος 2 τρίτο εδάφιο της οδηγίας 1999/31/ΕΚ του Συμβουλίου, της 26ης Απριλίου 1999, περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων ⁽¹⁾, μπορούν να αιτούνται την παράταση της προθεσμίας που μνημονεύεται στο ανωτέρω άρθρο,

μπορούν να παρατείνουν κατά 24 το πολύ μήνες τις προθεσμίες που αναφέρονται στο άρθρο 5 παράγραφος 5 και στο άρθρο 7 παράγραφος 2 της παρούσας οδηγίας.

Τα εν λόγω κράτη μέλη ενημερώνουν την Επιτροπή για τις αποφάσεις τους, το αργότερο κατά τη χρονική στιγμή της μεταφοράς της παρούσας οδηγίας στο εσωτερικό τους δίκαιο.

β) Η Επιτροπή ενημερώνει τα άλλα κράτη μέλη και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο σχετικά με τις αποφάσεις αυτές.

5. Εντός πέντε ετών από την έναρξη ισχύος της παρούσας οδηγίας, η Επιτροπή υποβάλλει έκθεση στο Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο, η οποία βασίζεται στην εμπειρία που αποκτήθηκε από την εφαρμογή της παρούσας οδηγίας, ιδίως όσον αφορά τα χωριστά συστήματα συλλογής, επεξεργασίας, αξιοποίησης και χρηματοδότησης. Περαιτέρω, η έκθεση πρέπει να βασίζεται στις τεχνολογικές εξελίξεις, την κτηθείσα πείρα, τις περιβαλλοντικές απαιτήσεις και τη λειτουργία της εσωτερικής αγοράς. Η έκθεση συνοδεύεται, εφόσον χρειάζεται, από προτάσεις αναθεώρησης των οικείων διατάξεων της παρούσας οδηγίας.

Άρθρο 18**Έναρξη ισχύος**

Η παρούσα οδηγία αρχίζει να ισχύει την ημέρα της δημοσίευσής της στην *Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης*.

Άρθρο 19**Αποδέκτες**

Η παρούσα οδηγία απευθύνεται στα κράτη μέλη.

Βρυξέλλες, 27 Ιανουαρίου 2003.

Για το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο

Ο Πρόεδρος

P. COX

Για το Συμβούλιο

Ο Πρόεδρος

Γ. ΔΡΥΣ

⁽¹⁾ ΕΕ L 182 της 16.7.1999, σ. 1.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I Α

Κατηγορίες ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που καλύπτονται από την παρούσα οδηγία

1. Μεγάλες οικιακές συσκευές
 2. Μικρές οικιακές συσκευές
 3. Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών
 4. Καταναλωτικά είδη
 5. Φωτιστικά είδη
 6. Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία (εξαιρουμένων των μεγάλης κλίμακας σταθερών βιομηχανικών εργαλείων)
 7. Παιχνίδια, εξοπλισμός ψυχαγωγίας και αθλητισμού
 8. Ιατροτεχνολογικές συσκευές (εξαιρουμένων όλων των εμφυτεύσιμων και μολυσμένων προϊόντων)
 9. Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου
 10. Συσκευές αυτόματης διανομής
-

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I Β

Κατάλογος προϊόντων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τους σκοπούς της παρούσας οδηγίας και υπάγονται στις κατηγορίες του παραρτήματος I Α

1. Μεγάλες οικιακές συσκευές

Μεγάλες συσκευές ψύξης

Ψυγεία

Καταψύκτες

Άλλες μεγάλες συσκευές χρησιμοποιούμενες για ψύξη, διατήρηση και αποθήκευση τροφίμων

Πλυντήρια ρούχων

Στεγνωτήρια ρούχων

Πλυντήρια πιάτων

Συσκευές μαγειρικής

Ηλεκτρικές κουζίνες

Ηλεκτρικά μάτια

Φούρνοι μικροκυμάτων

Άλλες μεγάλες συσκευές χρησιμοποιούμενες για μαγείρεμα και άλλες επεξεργασίες τροφίμων

Ηλεκτρικές θερμάστρες

Ηλεκτρικά θερμαντικά σώματα (ηλεκτρικά καλοριφέρ)

Άλλες μεγάλες συσκευές χρησιμοποιούμενες για θέρμανση χώρων, κρεβατιών, καθισμάτων

Ηλεκτρικοί ανεμιστήρες

Συσκευές κλιματισμού

Άλλα είδη εξοπλισμού αερισμού, απαγωγής αερίων και κλιματισμού

2. Μικρές οικιακές συσκευές

Ηλεκτρικές σκούπες

Σκούπες χαλιών

Άλλες συσκευές καθαριότητας

Συσκευές χρησιμοποιούμενες για ράψιμο, πλέξιμο, ύφανση και άλλες κλωστοϋφαντουργικές εργασίες

Ηλεκτρικά σίδερα και άλλες συσκευές για το σιδέρωμα, το μαγγάνισμα και εν γένει τη φροντίδα των ρούχων

Φρυγανιέρες

Συσκευές τηγανίσματος (φριτζές)

Μύλοι, καφετιέρες και συσκευές ανοίγματος ή σφραγίσματος περιεκτών ή συσκευασιών

Ηλεκτρικά μαχαίρια

Συσκευές κοπής και στεγνώματος μαλλιών, βουρτσίσματος δοντιών, ξυρίσματος, μασάζ και άλλες συσκευές περιποίησης του σώματος

Ρολόγια και εξοπλισμός μέτρησης, αναγραφής ή καταγραφής χρόνου

Ζυγαριές

3. Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών

Συγκεντρωτική επεξεργασία δεδομένων:

Μεγάλοι υπολογιστές (mainframes)

Μεσαίοι υπολογιστές (mini computers)

Μονάδες εκτύπωσης

Συστήματα προσωπικών υπολογιστών:

Προσωπικοί υπολογιστές [συμπεριλαμβανομένων των κεντρικών μονάδων επεξεργασίας (CPU), των ποντικών, των οθονών και των πληκτρολογίων]

Φορητοί υπολογιστές (lap-top) (συμπεριλαμβανομένων των CPU, των ποντικών, των οθονών και των πληκτρολογίων)

Υπολογιστές τσέπης (notebook)
Υπολογιστές χειρός (notepad)
Εκτυπωτές
Φωτοαντιγραφικά μηχανήματα
Ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές γραφομηχανές
Αριθμομηχανές τσέπης και επιτραπέζιες
και άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για τη συλλογή, αποθήκευση, επεξεργασία, παρουσίαση ή διαβίβαση πληροφοριών με ηλεκτρονικά μέσα
Τερματικά και συστήματα χρηστών
Συσκευές τηλεομοιοτυπίας (φαξ)
Τηλέτυπα
Τηλέφωνα
Τηλεφωνικές συσκευές επί πληρωμή
Ασύρματα τηλέφωνα
Κινητά τηλέφωνα
Συστήματα τηλεφωνητών
και άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για τη μετάδοση ήχου, εικόνων ή άλλων πληροφοριών με τηλεπικοινωνιακά μέσα

4. Καταναλωτικά είδη

Ραδιόφωνα
Τηλεοράσεις
Κάμερες μαγνητοσκοπήσης (βιντεοκάμερες)
Μαγνητοσκοπία (συσκευές αναπαραγωγής εικόνας)
Συσκευές ηχογράφησης υψηλής πιστότητας
Ενισχυτές ήχου
Μουσικά όργανα
και άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για την εγγραφή ή αναπαραγωγή ήχου ή εικόνων, συμπεριλαμβανομένων των σημάτων ή άλλων τεχνολογιών διανομής ήχου και εικόνας με άλλα πλην των τηλεπικοινωνιακών μέσα

5. Φωτιστικά είδη

Φωτιστικά για λαμπτήρες φθορισμού πλην των οικιακών φωτιστικών σωμάτων
Ευθείς λαμπτήρες φθορισμού
Λαμπτήρες φθορισμού μικρών διαστάσεων
Λαμπτήρες εκκένωσης υψηλής έντασης, συμπεριλαμβανομένων των λαμπτήρων νατρίου υψηλής πίεσης και των λαμπτήρων αλογονούχων μετάλλων
Λαμπτήρες νατρίου χαμηλής πίεσης
Άλλος φωτιστικός εξοπλισμός και εξοπλισμός προβολής ή ελέγχου του φωτός πλην των λαμπτήρων πυράκτωσης

6. Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία (εξαιρουμένων των μεγάλης κλίμακας σταθερών βιομηχανικών εργαλείων)

Τρυπάνια
Πριόνια
Ραπτομηχανές
Εξοπλισμός για την τόνρευση, τη λείανση, την επίστρωση, το τρόχισμα, το πριόνισμα, το κόψιμο, τον τεμαχισμό, τη διάτμηση, τη διάτρηση, τη διάνοιξη οπών, τη μορφοποίηση, την κύρτωση και άλλες παρόμοιες επεξεργασίες ξύλου, μετάλλου και άλλων υλικών
Εργαλεία για τη στερέωση με βίδες, καρφιά ή κοινωμάτια και την αφαίρεσή τους και για παρόμοιες χρήσεις
Εργαλεία για συγκολλήσεις εν γένει και παρόμοιες χρήσεις
Εξοπλισμός ψεκασμού, επάλειψης, διασποράς ή άλλης επεξεργασίας υγρών ή αέριων ουσιών με άλλα μέσα
Εργαλεία κοπής χόρτου ή άλλων εργασιών κηπουρικής

7. Παιχνίδια και εξοπλισμός ψυχαγωγίας και αθλητισμού
Ηλεκτρικά τραίνα ή αυτοκινητοδρόμια
Φορητές κονσόλες βίντεο παιχνιδιών
Βιντεοπαιχνίδια
Υπολογιστές για ποδηλασία, καταδύσεις, τρέξιμο, κωπηλασία κ.λπ.
Αθλητικός εξοπλισμός με ηλεκτρικά ή ηλεκτρονικά κατασκευαστικά στοιχεία
Κερματοδέκτες τυχερών παιχνιδιών
 8. Ιατροτεχνολογικά προϊόντα (εξαιρουμένων των εμφυτευσίμων και μολυσμένων)
Ακτινοθεραπευτικός εξοπλισμός
Καρδιολογικός εξοπλισμός
Συσκευές αιμοκάθαρσης
Συσκευές πνευμονικής οξυγόνωσης
Εξοπλισμός πυρηνικής ιατρικής
Ιατρικός εξοπλισμός για in-vitro διάγνωση
Συσκευές ανάλυσης
Καταψύκτες
Τεστ γονιμοποίησης
Άλλες συσκευές για την ανίχνευση, την πρόληψη, την παρακολούθηση, την αντιμετώπιση ή την ανακούφιση ασθενειών, σωματικών βλαβών και αναπηριών
 9. Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου
Ανιχνευτές καπνού
Συσκευές θερμορύθμισης
Θερμοστάτες
Συσκευές μέτρησης, ζύγισης ή προσαρμογής για οικιακή ή εργαστηριακή χρήση
Άλλα όργανα παρακολούθησης και ελέγχου χρησιμοποιούμενα σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις (π.χ. σε ταμπλώ ελέγχου)
 10. Συσκευές αυτόματης διανομής
Συσκευές αυτόματης διανομής θερμών ποτών
Συσκευές αυτόματης διανομής θερμών ή ψυχρών φιαλών ή μεταλλικών δοχείων
Συσκευές αυτόματης διανομής στερεών προϊόντων
Συσκευές αυτόματης διανομής χρημάτων
Κάθε είδους συσκευές αυτόματης διανομής οποιουδήποτε προϊόντος
-

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

Επιλεκτική επεξεργασία υλικών και κατασκευαστικών στοιχείων των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού σύμφωνα με το άρθρο 6 παράγραφος 1

1. Τουλάχιστον οι ακόλουθες ουσίες, παρασκευάσματα και κατασκευαστικά στοιχεία πρέπει να αφαιρούνται από τα ΑΗΕΕ που συλλέγονται χωριστά.
 - Πυκνωτές που περιέχουν πολυχλωριωμένα διφαινυλίου (PCB) σύμφωνα με την οδηγία 96/59/ΕΚ του Συμβουλίου, της 16ης Σεπτεμβρίου 1996, για τη διάθεση των πολυχλωροδιφαινυλίων και των πολυχλωροτριφαινυλίων (PCB/PCT) ⁽¹⁾
 - Κατασκευαστικά στοιχεία που περιέχουν υδράργυρο, όπως διακόπτες και οπισθοφωτιστικές λυχνίες
 - Μπαταρίες
 - Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων από κινητά τηλέφωνα εν γένει και από άλλες συσκευές, αν η επιφάνεια της πλακέτας υπερβαίνει τα 10 τετραγωνικά εκατοστά
 - Δοχεία υγρών ή κολλωδών μελανιών καθώς και έγχρωμων
 - Πλαστικά υλικά που περιέχουν βρωμιούχους φλογεπιβραδυντές
 - Αμιαντούχα απόβλητα και κατασκευαστικά στοιχεία που περιέχουν αμιάντο
 - Καθοδικές λυχνίες
 - Χλωροφθοράνθρακες (CFC), υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFC) ή υδροφθοράνθρακες (HFC), υδρογονάνθρακες (HC)
 - Λαμπτήρες εκκένωσης αερίων
 - Οθόνες υγρών κρυστάλλων (μαζί με το περίβλημά τους, οσάκις ενδείκνυται), η επιφάνεια των οποίων υπερβαίνει τα 100 τετραγωνικά εκατοστά, καθώς και οθόνες φωτιζόμενες από το πίσω μέρος τους με λαμπτήρες εκκένωσης αερίων
 - Εξωτερικά ηλεκτρικά καλώδια
 - Κατασκευαστικά στοιχεία με πυρίμαχες κεραμικές ίνες, όπως περιγράφονται στην οδηγία 97/69/ΕΚ της Επιτροπής, της 5ης Δεκεμβρίου 1997, για την προσαρμογή στην τεχνική πρόοδο της οδηγίας 67/548/ΕΟΚ του Συμβουλίου που αφορά την ταξινόμηση, συσκευασία και επισήμανση των επικίνδυνων ουσιών ⁽²⁾
 - Κατασκευαστικά στοιχεία με ραδιενεργές ουσίες, εξαιρουμένων των κατασκευαστικών στοιχείων που κείνται κάτω των κατωφλίων εξαίρεσης που ορίζονται στο άρθρο 3 και στο παράρτημα I της οδηγίας 96/29/Ευρατόμ του Συμβουλίου, της 31ης Μαΐου 1996, για τον καθορισμό των βασικών κανόνων ασφάλειας για την προστασία της υγείας των εργαζομένων και του πληθυσμού από τους κινδύνους που προκύπτουν από ιονίζουσες ακτινοβολίες ⁽³⁾
 - Οι ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες (ύψος > 25 mm, διάμετρος > 25 mm ή ανάλογος όγκος).

Οι ως άνω ουσίες, παρασκευάσματα και κατασκευαστικά στοιχεία διατίθενται ή ανακτώνται σύμφωνα με το άρθρο 4 της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ.
2. Τα παρακάτω κατασκευαστικά στοιχεία των ΑΗΕΕ τα οποία συλλέγονται χωριστά πρέπει να υποβάλλονται στην ακόλουθη επεξεργασία:
 - Καθοδικές λυχνίες: αφαιρείται το φθορίζον επίχρισμα
 - Εξοπλισμός που περιέχει αέρια τα οποία καταστρέφουν το στρώμα του όζοντος ή παρουσιάζουν δυναμικό αύξησης της θέρμανσης του πλανήτη (GWP) άνω του 15, όπως τα αέρια που περιέχονται στο μονωτικό αφρό και τα ψυκτικά κυκλώματα. Τα αέρια πρέπει να αφαιρούνται καταλλήλως και να υποβάλλονται σε κατάλληλη επεξεργασία. Τα αέρια που καταστρέφουν το στρώμα του όζοντος πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 2037/2000 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 29ης Ιουνίου 2000, για τις ουσίες που καταστρέφουν τη στιβάδα του όζοντος ⁽⁴⁾
 - Λαμπτήρες εκκένωσης αερίων: αφαιρείται ο υδράργυρος
3. Λαμβανομένων υπόψη των περιβαλλοντικών μελημάτων και της σκοπιμότητας της επαναχρησιμοποίησης και της ανακύκλωσης, οι παράγραφοι 1 και 2 εφαρμόζονται κατά τρόπον ώστε να μην παρεμποδίζεται η περιβαλλοντικώς ορθή επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση κατασκευαστικών στοιχείων ή ολόκληρων συσκευών.
4. Στα πλαίσια της διαδικασίας του άρθρου 14 παράγραφος 2, η Επιτροπή αξιολογεί κατά προτεραιότητα το κατά πόσον πρέπει να τροποποιηθούν οι καταχωρίσεις που αφορούν:
 - τις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων για κινητά τηλέφωνα, και
 - τις οθόνες με υγρούς κρυστάλλους.

⁽¹⁾ ΕΕ L 243 της 24.9.1996, σ. 31.

⁽²⁾ ΕΕ L 343 της 13.12.1997, σ. 19.

⁽³⁾ ΕΕ L 159 της 29.9.1996, σ. 1.

⁽⁴⁾ ΕΕ L 244 της 29.9.2000, σ. 1· κανονισμός όπως τροποποιήθηκε τελευταία από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 2039/2000 (ΕΕ L 244 της 29.9.2000, σ. 26).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III

Τεχνικές απαιτήσεις σύμφωνα με το άρθρο 6 παράγραφος 3

1. Τόποι αποθήκευσης (μεταξύ άλλων, προσωρινής) των ΑΗΗΕ πριν από την επεξεργασία τους (με την επιφύλαξη των απαιτήσεων της οδηγίας 1999/31/ΕΚ).
 - Αδιάβροχες επιφάνειες όπου δει, με πρόβλεψη εγκαταστάσεων συλλογής υπερχειλιζόντων, καθώς και, οσάκις ενδείκνυται, διαχωριστών, εγκαταστάσεων καθαρισμού και συστημάτων απολιπάνσεως
 - Κάλυψη για την προστασία από τα καιρικά φαινόμενα, όπου δει
2. Τόποι επεξεργασίας των ΑΗΗΕ.
 - Ζυγοί για τη μέτρηση του βάρους των αποβλήτων που υποβάλλονται σε επεξεργασία
 - Αδιάβροχες επιφάνειες και κάλυψη για την προστασία από τα καιρικά φαινόμενα, όπου δει, με πρόβλεψη εγκαταστάσεων συλλογής υπερχειλιζόντων, καθώς και, οσάκις ενδείκνυται, διαχωριστών, εγκαταστάσεων καθαρισμού και συστημάτων απολιπάνσεως
 - Κατάλληλη αποθήκευση των αποσυναρμολογημένων ανταλλακτικών
 - Κατάλληλα δοχεία για την αποθήκευση μπαταριών, πυκνωτών που περιέχουν PCB/PCT και άλλων επικίνδυνων αποβλήτων, όπως τα ραδιενεργά απόβλητα
 - Εξοπλισμός για την επεξεργασία του νερού σύμφωνα με τους κανονισμούς για την υγεία και το περιβάλλον

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

Σύμβολο σήμανσης του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού

Το σύμβολο που αναφέρεται στη χωριστή συλλογή ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού αποτελείται από διαγραμμένο τροχοφόρο κάδο απορριμμάτων, ως αναπαριστάται κατωτέρω. Το σύμβολο πρέπει να τυπώνεται κατά τρόπο ώστε να είναι ευκρινές, ευανάγνωστο και ανεξίτηλο.

