



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΘΕΜΑ:

«Μελέτη Υφαλοχρωμάτων Πλοίων Εμπορικού Τύπου με Χρήση του Βιοδείκτη *Artemia salina*»



Τριμελής Επιτροπή

Γιδαράκος Ευάγγελος

Παρανυχιανάκης Νικόλαος

Βενιέρη Δανάη (Επιβλέπουσα καθηγήτρια)

ΟΝΟΜΑ: Καραβάνας Βασίλειος

ΙΔΙΟΤΗΤΑ: ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΑΕΡΟΣΚΑΦΩΝ (ΣΜΑ)

ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ (ΜΠΔ)

Χανιά, Οκτ. 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσοι με βοήθησαν και μου συμπαράσταθηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Ειδικότερα, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου όσον αφορά στο πρόσωπο της επιβλέπουσας της εργασίας μου, καθηγήτριας του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης κυρίας Βενιέρη Δανάης, για την παροχή γνώσεων και πληροφοριών οποιαδήποτε στιγμή και αν της ζητήθηκε καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μηχανολόγο μηχανικό Κο Νάκο Αλέξανδρο για την παροχή γνώσεων όσον αφορά στον πειραματικό σχεδιασμό των δοκιμών.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1. ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ	
1.1. Επικάλυψη των υφάλων των πλοίων	8
1.2. Ιδιότητες και κατηγορίες υφαλοχρωμάτων	10
1.3. Νομοθεσία - Κανονισμοί	13
2. ΒΙΟΚΤΟΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ	
2.1 Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις	17
2.1.1. Η δομή των οργανοκασσιτερικών ενώσεων	17
2.1.2. Εφαρμογές των οργανοκασσιτερικών ενώσεων	18
2.1.3. Τοξικότητα των οργανοκασσιτερικών ενώσεων	20
2.2 Βιοκτόνες ουσίες υφαλοχρωμάτων νέας γενιάς	22
2.2.1. Διεργασίες βιοκτόνων ουσιών στο περιβάλλον	25
2.2.2. Χαρακτηριστικά σημαντικότερων βιοκτόνων ουσιών	30
2.2.3. Οικοτοξικότητα των βιοκτόνων ουσιών	35
3. ΑΡΧΕΣ ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑΣ	
3.1. Δείκτες τοξικότητας	38
3.2. Κατηγορίες τοξικότητας	39
3.3. Επιλογή μεθόδου δοκιμής τοξικότητας αναλόγως του πειραματικού περιβάλλοντος.	40
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
4.1. Οργανισμός ελέγχου	42
4.2. Μεθοδολογία	43
4.3. Πειραματικός σχεδιασμός	45

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
5.1. Μετρήσεις ανά κατηγορία πειράματος	48
5.2. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα	58
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	60
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ «Ισχύουσες Νομοθεσίες»	70

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία έγινε εκτίμηση της τοξικότητας των δύο υφαλοχρωμάτων πλοίων INTERSMOOTH 360 και ECOMAR AF3000 συναρτήσει των παραμέτρων της θερμοκρασίας, του λόγου της βαμμένης επιφάνειας ως προς τον όγκο του θαλασσινού ύδατος, του χρόνου απελευθέρωσης των συστατικών των δύο υφαλοχρωμάτων στο θαλασσινό νερό καθώς τέλος και της επίδρασης της τριβής του θαλασσινού νερού στην εκάστοτε βαμμένη επιφάνεια.

Κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας αρχικά έγινε μια αναδρομή στην τεχνοτροπία των υφαλοχρωμάτων και στην επικράτηση των κυριότερων βιοκτόνων ουσιών ως συστατικών των εν λόγω χρωμάτων. Εξετάστηκε ο μηχανισμός δράσης των υφαλοχρωμάτων και τα κυριότερα χαρακτηριστικά των βιοκτόνων ουσιών που περιέχουν.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκτενής αναφορά στην ισχύουσα νομοθεσία όπως αυτή έχει θεσπιστεί βάσει διαφόρων αναφορών – μελετών τοξικότητας οι οποίες έχουν αναφερθεί.

Τέλος παρατίθενται τα αποτελέσματα μιας σειράς εργαστηριακών αναλύσεων για την εκτίμηση της τοξικότητας των δύο ανωτέρω εμπορικών υφαλοχρωμάτων. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα οξείας τοξικότητας (24h) και (48h) με το θαλάσσιο οργανισμό *Artemia salina* (καρκινοειδές) σύμφωνα με την προτεινόμενη μεθοδολογία των Persoone και Castritsi-Catharios (Persoone and Castritsi-Catharios, 1989), η οποία βασίζεται στην εύρεση του λόγου της βαμμένης επιφάνειας (mm^2) προς τον όγκο θαλασσινού νερού (ml) που προκαλεί τη θανάτωση του 50% των δειγμάτων των οργανισμών (S/V-LC₅₀).

Τέλος, κατόπιν παράθεσης απεικόνισης των αποτελεσμάτων σε διαγράμματα θνησιμότητας – λόγου S/V προέκυψαν ως συμπεράσματα ότι το υφαλόχρωμα Intersmooth 360 είναι μακράν πιο τοξικό σε σχέση με το αντίστοιχο Ecomar AF3000 και η επικουρική δράση της προϋπαρξής εκχύλισης των ουσιών των υφαλοχρωμάτων καθώς και της ανάδευσης των βαμμένων επιφανειών, όσον αφορά στην τοξικότητα των υπόψη υλικών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το φαινόμενο της ανάπτυξης θαλασσίων μικροοργανισμών στα ύφαλα των πλοίων είναι ευρέως γνωστό. Ο αποικισμός από μικροοργανισμούς είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει σε κάθε επιφάνεια στη θάλασσα, κινούμενη ή στατική, οποιουδήποτε υλικού και μάλιστα η εν λόγω διαδικασία πραγματοποιείται σχεδόν αμέσως μετά την εμβάπτιση της επιφάνειας στο θαλασσινό νερό. Εκτιμάται δε, ότι ο αριθμός των διαφορετικών ειδών οργανισμών που έχουν ανιχνευτεί σε εμβαπτισμένες επιφάνειες, ανέρχεται σε περίπου 2000 (Woods Hole Oceanographic Institution, 1952).

Συνέπεια της εκδήλωσης του ανωτέρω φαινομένου είναι τόσο η επιτάχυνση της διάβρωσης του υλικού κατασκευής των πλοίων, όσο και η αύξηση της υδροδυναμικής συμπεριφοράς αυτών, καθώς αυξάνεται η υδροδυναμική τους αντίσταση και άρα η κατανάλωση καυσίμων (Lewis and Gillham, 2007). Εκτιμάται δε, ότι η δημιουργία στρώματος 1 mm αλγών, μπορεί να αυξήσει την υδροδυναμική τριβή έως και 80% και την κατανάλωση καυσίμων έως και 17% (Fernández-Alba et al., 2002). Άλλοι ερευνητές αναφέρουν ότι η αύξηση καυσίμων εξαιτίας του φαινομένου αυτού, μπορεί να φτάσει μέχρι και 40% (Champ, 2000). Προκειμένου να δοθεί μια εικόνα της επίδρασης του φαινομένου, αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση κατά το παρελθόν της βιοκτόνου ουσίας TBT (Τριβουτιλοκασσίτερος) ως συστατικού υφαλοχρωμάτων είχε ως αποτέλεσμα την ετήσια εξοικονόμηση του ποσού των 150 εκατομμυρίων δολαρίων για το Πολεμικό Ναυτικό των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (Takaomi Arai et al, 2009).

Σε όλα τα ανωτέρω αξίζει να σημειωθεί και ο υπολογισμός του κόστους καθαρισμού, καθώς και το αντίστοιχο λόγω της ακινητοποίησης του πλοίου εξαιτίας των εργασιών καθαρισμού και συντήρησης (Yebra et al., 2004).

Κατά συνέπεια και προς αποφυγή των ανωτέρω, η επιστήμη της ναυπηγικής προχώρησε στην επίστρωση των υφάλων με χρώμα, το οποίο απελευθερώνει στο νερό τοξικές ουσίες παρεμποδίζοντας έτσι την ανάπτυξη της θαλάσσιας πανίδας και χλωρίδας (Claisse and Alzieu, 1993).

Αρχικά οι κυριότερες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ως δραστικά στοιχεία ήταν οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσιτέρου, με κυριότερη τον τριβούτυλο κασσίτερο (TriButylTin - TBT).

Λόγω της τοξικότητας αυτών των ενώσεων, τόσο στον άνθρωπο όσο και στους θαλάσσιους οργανισμούς καθώς διαπιστώθηκαν αρνητικές επιπτώσεις σε φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς, οι κατασκευαστές των υφαλοχρωμάτων προχώρησαν σε αντικατάστασή τους από άλλες ουσίες, λιγότερο επιβλαβείς στο περιβάλλον.

Έτσι στα υφαλοχρώματα νέας γενιάς χρησιμοποιούνται κυρίως ενώσεις του χαλκού, συχνά σε συνδυασμό με ουσίες οι οποίες έχουν φυτοκτόνο δράση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, το μέγεθος της τοξικότητας μιας ουσίας διαπιστώνεται κατόπιν διεξαγωγής μιας σειράς πειραμάτων κάνοντας χρήση του ανάλογου ανά περίπτωση βιοδείκτη. Οι βιοδείκτες είναι ζώντες μικροοργανισμοί οι οποίοι έχουν μελετηθεί και έχουν καταγεγραμμένα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως για παράδειγμα θνησιμότητα κατόπιν επαφής αυτών με κάποιες τοξικές ουσίες. Η επιλογή του κατάλληλου βιοδείκτη ανά περίπτωση πειραματικής διαδικασίας αναπτύσσεται σε επόμενη παράγραφο.

1. ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ

Κάθε επιφάνεια που εκτίθεται στο νερό αποτελεί πιθανό ενδιαίτημα για φυτικούς και ζωικούς υδρόβιους οργανισμούς. Ύφαλα σκαφών, πλωτήρες, κλωβοί ιχθυοκαλλιέργειών, δίκτυα, πετρελαιοαγωγοί και αγωγοί ψύξης θερμοηλεκτρικών εργοστασίων αποικίζονται από τους θαλάσσιους οργανισμούς (Γατίδου,2005). Αρχικά οι επιφάνειες αποικίζονται από βακτήρια και μικροφύκη και κυρίως διάτομα, που σχηματίζουν ένα θρεπτικό στρώμα πολυσακχαρίτη. Το στρώμα αυτό διευκολύνει την προσκόλληση άλλων οργανισμών, κυρίως μακροφυκών (χλωροφύκη και φαιοφύκη), καθώς και ζωικών οργανισμών, όπως οστρακοειδή.

Για την αποφυγή της αποίκισης των υφάλων των πλοίων χρησιμοποιούνται τα υφαλοχρώματα. Το τελευταίο επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης τοξικών ουσιών, τα οποία αποτελούν βασικό συστατικό των υφαλοχρωμάτων.

1.1 "Επικάλυψη" των υφάλων των πλοίων

Τα ύφαλα ενός πλοίου, δύνανται να επικαλυφθούν κατά τρεις διαφορετικούς τρόπους (Interlux, 1999):

Από όστρακα

Διάφορα οστρακοειδή όπως στρείδια και μύδια απελευθερώνουν εκατομμύρια νεαρά άτομα ή κάμπιες στο νερό. Τα τελευταία, προκειμένου να καταφέρουν να επιβιώσουν και να προσλάβουν τα απαιτούμενα για την ανάπτυξή τους θρεπτικά συστατικά, προσκολλώνται σε στατικά αντικείμενα. Κατά συνέπεια τα σκάφη, τα οποία έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 90% του χρόνου ζωής τους παραμένουν σε ακινησία αποτελούν εξαιρετικά κατάλληλο καταφύγιο.

Από θαλάσσια «ζιζάνια»

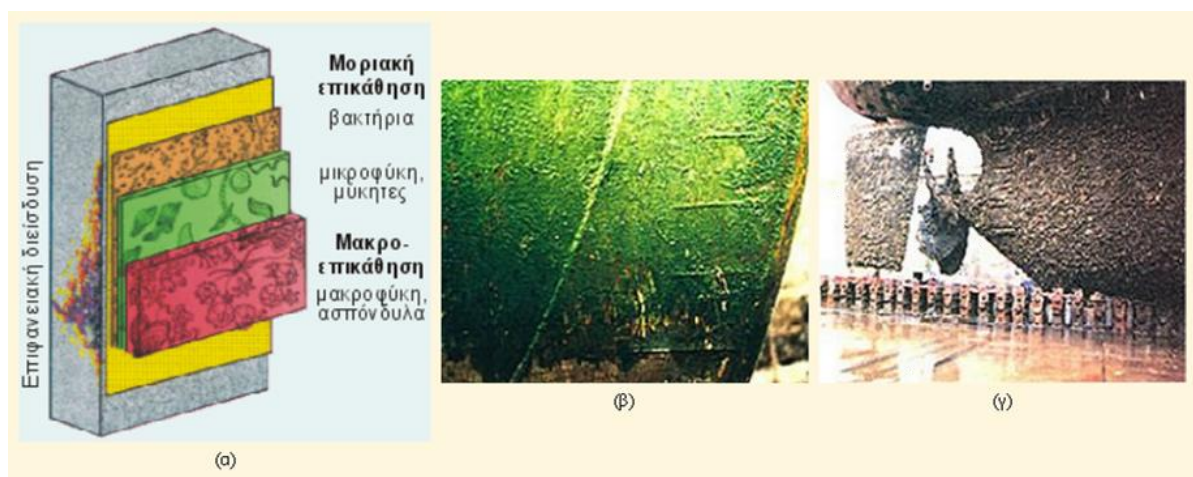
Τα στατικά αντικείμενα μέσα στο θαλασσινό νερό όπως οι βάρκες, ελκύουν τα διάφορα είδη θαλάσσιων ζιζανίων. Έτσι η ακινησία αποτελεί «σύμμαχο» στην αποίκιση των επιφανειών. Είναι αλήθεια ότι ο πληθυσμός τους περιορίζεται με την πλεύση του

σκάφους. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι υπάρχουν και περιπτώσεις ορισμένων ανθεκτικών ζιζανίων, όπως για παράδειγμα το Brown Weed, τα οποία παραμένουν πάνω στα ύφαλα ακόμα και όταν το σκάφος αναπτύξει μεγάλη ταχύτητα.

Από το "κολλώδες" υγρό των φυκών

Πρόκειται για ένα υγρό που προέρχεται από δισεκατομμύρια μονοκύτταρα φύκη, τα οποία παράγουν ένα θρεπτικό μέσο υγρής μορφής μέσα στο οποίο αποικίζουν. Μετά την εγκατάστασή τους αποτελούν ιδανικό υπόβαθρο για την ανάπτυξη ακόμη περισσότερων φυκών. Η επικάλυψη από το κολλώδες υγρό συχνά καταλήγει να είναι ένα παχύ στρώμα στην επιφάνεια και παραμένει πάνω στα ύφαλα καθώς το σκάφος κινείται. Το κολλώδες υγρό είναι ένας τύπος επικάλυψης που απασχολεί ιδιαίτερα τους χημικούς των υφαλοχρωμάτων.

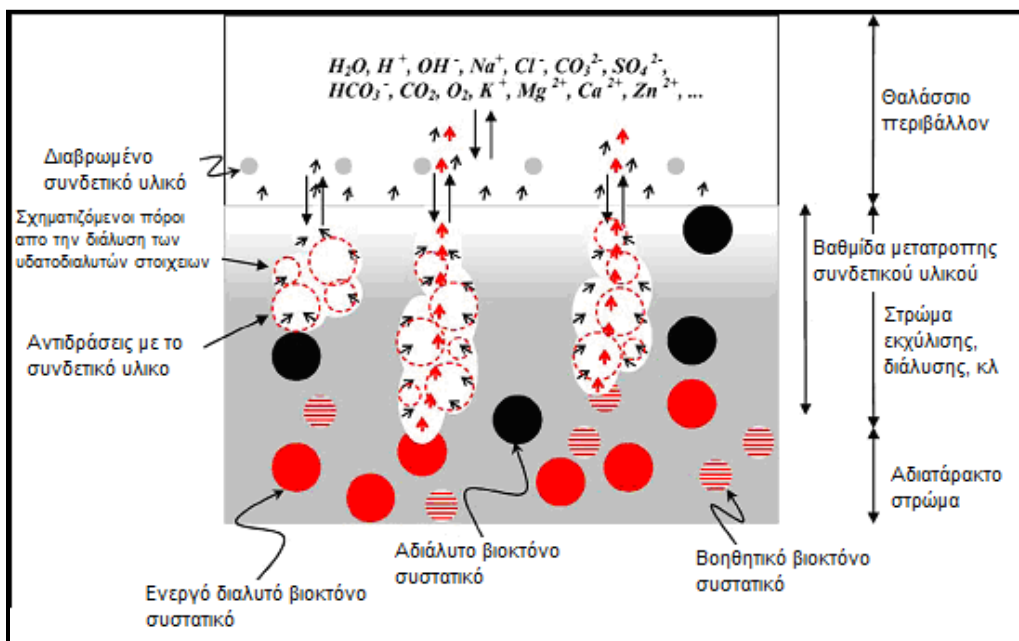
Ο τύπος και το είδος της επικάλυψης των υφάλων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η σύσταση των νερών και ποικίλλει μεταξύ των διαφόρων περιοχών. Κατά συνέπεια μια πηγή ρύπανσης όπως η εκβολή ενός μολυσμένου ποταμού καθώς και φυσικά φαινόμενα όπως η φωτοσκίαση που δημιουργείται από τους βράχους, τα δέντρα και τα κτήρια, τα οποία μειώνουν την ηλιακή ακτινοβολία μπορούν να προκαλέσουν διαφορετικές συνθήκες επικάλυψης μιας βυθισμένης επιφάνειας στο θαλασσινό νερό ακόμη και της ίδιας θαλάσσιας περιοχής.



Σχήμα 1. (α) Διαδικασία αποικισμού επιφάνειας από θαλάσσιους οργανισμούς. (β) Επικάλυψη πράσινων φυκών. (γ) Μαζική επικάλυψη αχιβάδων. (Πηγή: NERC News 1995, Candries, 2000)

1.2 Ιδιότητες και Κατηγορίες Υφαλοχρωμάτων

Η αποτελεσματικότητα ενός υφαλοχρώματος έγκειται στην απελευθέρωση στο θαλάσσιο περιβάλλον των βιοκτόνων ουσιών – συστατικών του υφαλοχρώματος και στην επίδραση των βιοκτόνων αυτών ουσιών στους αποικιστές των επιφανειών. Η εν λόγω απελευθέρωση λαμβάνει χώρα μέσω φυσικοχημικών διεργασιών όπως είναι η διάχυση και η διάλυση, όπως φαίνεται και στην ακόλουθη εικόνα.



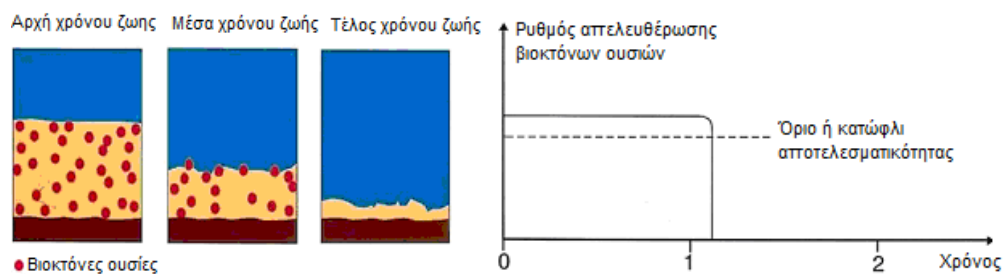
Εικόνα 1.1. Φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια μεταξύ υφαλοχρώματος και θαλάσσιου περιβάλλοντος (Yebra et al., 2004).

Ο ρυθμός απελευθέρωσης των βιοκτόνων ουσιών εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι η ταχύτητα πλεύσης, η αλατότητα, το pH κ.α. Έχει βρεθεί για παράδειγμα ότι η αλατότητα επηρεάζει σημαντικά τη διάλυση του οξειδίου του χαλκού που είναι όπως αναφέρεται και στη συνέχεια η πιο σημαντική βιοκτόνος ουσία (Ferry and Carritt, 1946).

Κατά συνέπεια όσο πιο γραμμικό είναι το φαινόμενο της απελευθέρωσης των βιοκτόνων ουσιών στο θαλασσινό περιβάλλον τόσο μεγαλύτερη θα είναι αντίστοιχα και η αποτελεσματικότητα ενός υφαλοχρώματος καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του.

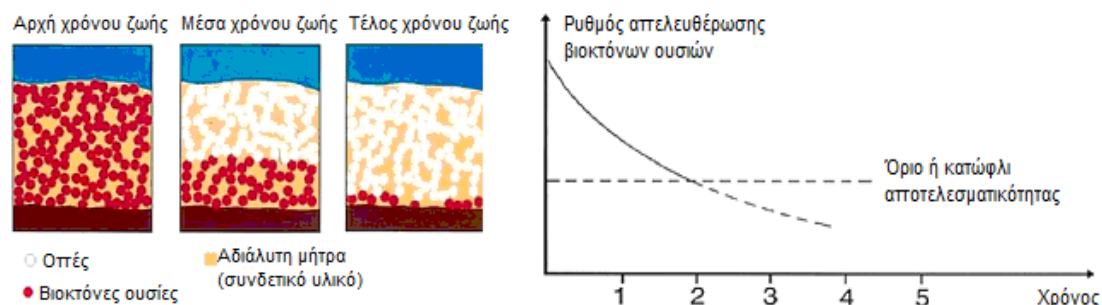
Κατά συνέπεια και βάσει του μηχανισμού απελευθέρωσης των βιοκτόνων ουσιών τους, τα υφαλοχρώματα διακρίνονται στους κάτωθι τύπους:

- Υφαλοχρώματα των οποίων οι βιοκτόνες ουσίες περιέχονται μέσα σε μια διαλυτή μήτρα (soluble matrix). Ο τύπος αυτών των υφαλοχρωμάτων (Εικόνα 1.2) έκανε την εμφάνισή του στη δεκαετία του '50 και ως συνδετικό υλικό (binder) χρησιμοποιούσε διάφορα είδη ρητινών, ενώ ως βιοκτόνες ουσίες οξείδια του χαλκού, του αρσενικού, του ψευδαργύρου, του υδραργύρου και του σιδήρου. Οι νέες στρώσεις αποκαλύπτονται τόσο μέσω της χημικής αντίδρασης με το νερό, όσο και λόγω της αναπτυσσόμενης υδροδυναμικής τριβής κατά την κίνηση του πλοίου. Η διάρκεια αποτελεσματικής δράσης αυτής της κατηγορίας υφαλοχρωμάτων είναι από 6 έως 12 μήνες.



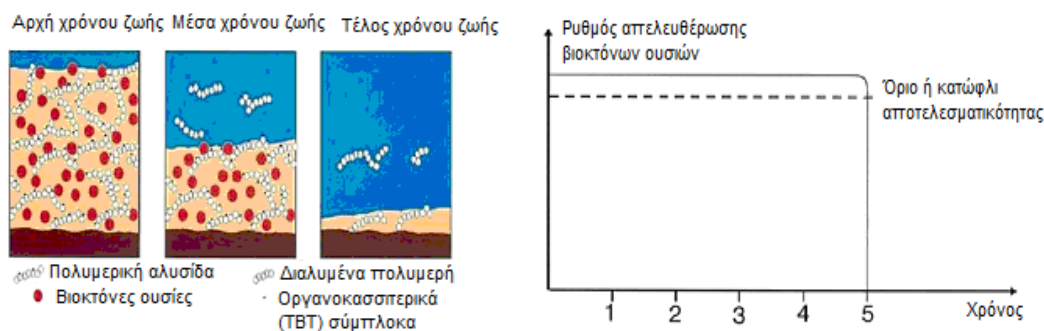
Εικόνα 1.2. Υφαλοχρώματα με διαλυτή μήτρα (με κόκκινες βούλες φαίνονται τα μόρια της βιοκτόνου ουσίας), (Almeida et al., 2007).

- Υφαλοχρώματα με μη διαλυτή μήτρα (insoluble matrix, Εικόνα 1.3). Αυτός ο τύπος υφαλοχρωμάτων εμφανίστηκε περίπου το 1955. Η σταδιακή απελευθέρωση των βιοκτόνων συστατικών οδηγεί στο σχηματισμό οπών στην αδιάλυτη μήτρα, η οποία και παραμένει μέχρι το πάχος του στρώματος της αδιάλυτης μήτρας έχει εκταθεί τόσο ώστε καθιστά αδύνατη τη διάχυση των βιοκτόνων ουσιών και κατά συνέπεια το υφαλόχρωμα καθίσταται αναποτελεσματικό. Ως υλικά της μήτρας χρησιμοποιούνται ακρυλικές ρητίνες, βινυλικές ρητίνες ή χλωριωμένα πολυμερή, ενώ ως βιοκτόνες ουσίες χρησιμοποιούνται οξείδια του χαλκού και του ψευδαργύρου, με ή χωρίς οργανομεταλλικά μόρια. Η διάρκεια αποτελεσματικής δράσης αυτής της κατηγορίας υφαλοχρωμάτων κυμαίνεται μεταξύ 18 και 24 μηνών.



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

- Συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα (Shelf-Polishing Copolymer Paints). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα υφαλοχρώματα ακρυλικών πολυμερών με σύμπλοκα TBT δεσμευμένα στην πολυμερική αλυσίδα με εστερικούς δεσμούς (Anderson, 1993). Αυτός ο τύπος υφαλοχρωμάτων αναπτύχθηκε το χρονικό διάστημα 1974-1985 και είχε ευρεία εφαρμογή στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των υφαλοχρωμάτων. Η δράση αυτού του τύπου των υφαλοχρωμάτων στηρίζεται στο συνδυασμό διάλυσης της κύριας βιοκτόνου ουσίας (συνήθως οξείδιο του χαλκού) και αργής υδρόλυσης της πολυμερικής αλυσίδας (Εικόνα 1.4). Αξίζει δε να σημειωθεί ο σταθερός ρυθμός απελευθέρωσης των βιοκτόνων ουσιών καθ' όλη τη διάρκεια ζωής της υπόψη κατηγορίας των υφαλοχρωμάτων η τιμή της οποίας ανέρχεται στα 5 περίπου έτη.



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

- Τέλος, έπειτα από την απαγόρευση χρήσης (IMO-MECP, 1996) της τελευταίας κατηγορίας υφαλοχρωμάτων (απαγόρευση εφαρμογής σε πλοία μετά την 1^η Ιανουαρίου 2003 και παρουσίας τους σε πλοία μετά την 1^η Ιανουαρίου 2008), αναπτύχθηκαν νέα φιλικότερα για το περιβάλλον προϊόντα, τα οποία μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες (Yebra et al., 2004; Almeida et al., 2007):

- Ελεγχόμενης απώλειας ή μείωσης (controlled depletion paints-CDP) τα οποία αποτελούν μια βελτιωμένη εκδοχή των παραδοσιακών υφαλοχρωμάτων διαλυτής μήτρας, με τη διαφορά ότι το συνδετικό υλικό αποτελούν τροποποιημένες συνθετικές ρητίνες, οι οποίες είναι πιο ανθεκτικές από τις ρητίνες των υφαλοχρωμάτων διαλυτής μήτρας. Συνεπώς, η διάλυση του συνδετικού υλικού και των βιοκτόνων είναι πιο ελεγχόμενη γεγονός που αυξάνει τη διάρκεια ζωής αυτού του τύπου υφαλοχρωμάτων και η οποία δύναται να ξεπεράσει τα τρία χρόνια. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε σκάφη αναψυχής και μικρά πλοία με σχετικά σύντομους χρόνους λειτουργίας.

- Αυτολειαινόμενα χωρίς κασσίτερο (tin-free self-polishing, TF-SPCs), τα οποία αποτελούν ουσιαστικά εξέλιξη των υφαλοχρωμάτων TBT, με τη διαφορά ότι στην ακρυλική μήτρα δεν περιέχονται πλέον οργανοκασσιτερικά σύμπλοκα.

- Υβριδικά προϊόντα, τα οποία δεδομένου του γεγονότος ότι βρίσκονται ακόμη στο στάδιο της εργαστηριακής ανάπτυξης, οι μηχανισμοί δεν είναι ακόμη γνωστοί.

1.3 Νομοθεσία – κανονισμοί

Από τη δεκαετία του 1960 υπήρχε έντονη χρησιμοποίηση παραγώγων τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) στα συμβατικά υφαλοχρώματα, αλλά η χρήση τους αυξήθηκε δραματικά με την εισαγωγή των αυτολειαινόμενων υφαλοχρωμάτων κατά τη δεκαετία του 1970 λόγω της μεγαλύτερης αποτελεσματικότητάς τους. Στις αρχές της δεκαετίας του 1980, κυρίως μετά την καταστροφή της οστρακοκαλλιέργειας στον κόλπο Arcachon της Γαλλίας, διαπιστώθηκε η επιβλαβής επίδραση του TBT σε οργανισμούς

που δεν αποτελούσαν στόχο. Η οξεία τοξικότητα (LD50) του TBT σε υδάτινους οργανισμούς ποικίλλει από <0,1-1800 µg/kg (Cima F, Craig PJ, Harrington C, 2003).

Έτσι, πρώτη η Γαλλική Κυβέρνηση, λόγω του ενδιαφέροντος για τις υδατοκαλλιέργειες στρειδιών, επέβαλε απαγορεύσεις στην χρήση του TBT σε σκάφη μήκους <25 m. Κατόπιν, ακολούθησε ανάλογη απαγόρευση από τις χώρες των ΗΠΑ, του Καναδά, της Αυστραλίας, της Νέας Ζηλανδίας, της Νοτίου Αφρικής, αλλά και στις περισσότερες εκ των Ευρωπαϊκών χωρών στο τέλος της δεκαετίας του '80 και τις αρχές της δεκαετίας του '90. Στην Ιαπωνία, απαγορεύτηκε η παραγωγή υφαλοχρωμάτων που περιείχαν TBT το 1997.

Ο λόγος για τον οποίο πραγματοποιήθηκε η ανωτέρω απαγόρευση σε σκάφη μήκους <25 m, δηλαδή κυρίως σε σκάφη αναψυχής και αλιευτικές βάρκες, ήταν ότι ο λιμενισμός των τελευταίων πραγματοποιείται σε παράκτιες θαλάσσιες περιοχές και μαρίνες. Οι παράκτιες περιοχές συγκεντρώνουν έντονες δραστηριότητες αναψυχής, θαλασσοκαλλιέργειες και αλιεία ενώ συχνά φιλοξενούν σημαντικά οικοσυστήματα.

Την 1^η Φεβρουαρίου 1988, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή (Champ, 2000) πρότεινε μια τροποποίηση στην Οδηγία 76/769/EEC με την οποία περιοριζόταν η εμπορία και χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών και σκευασμάτων. Η τροποποίηση απαγορεύει την χρήση «οργανοκασσιτερικών ουσιών» στα χρώματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την αποτροπή επιστρώσεων θαλασσίων οργανισμών:

(α) στα ύφαλα των σκαφών συνολικού μήκους (όπως ορίζεται από το πρότυπο ISO 8666) μικρότερο από 25 m,

(β) σε κλωβούς, πλωτήρες, δίχτυα και οποιοδήποτε άλλο εξοπλισμό χρησιμοποιείται σε ιχθυοκαλλιέργειες ή οστρακοκαλλιέργειες.

(γ) Σε εγκαταστάσεις ή εξοπλισμό που βρίσκεται εν πλώ ή εν μέρει κάτω από το νερό.

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

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

1) Προτείνεται στις κυβερνήσεις να υιοθετήσουν και να προάγουν αποτελεσματικά μέτρα, στα πλαίσια των αρμοδιοτήτων τους, ώστε να ελεγχθούν οι βλάβες στο θαλάσσιο περιβάλλον που απορρέουν από την χρήση του τριβούτυλοκασίτερου στα υφαλοχρώματα. Ως προσωρινά μέτρα προτείνονται:

- Να εξαλειφθεί χρήση υφαλοχρωμάτων που περιέχουν TBT σε σκάφη μήκους <25 m που δεν περιέχουν αλουμίνιο
- Να εξαλειφθεί η παραγωγή υφαλοχρωμάτων που εκλύουν την ουσία με ρυθμούς >4μg TBT ανά cm² ανά ημέρα
- Να αναπτυχθούν κατάλληλες πρακτικές διαχείρισης κατά την ναυπήγηση και την επισκευή πλοίων, ώστε να εξαλειφθεί η εισαγωγή TBT στο θαλάσσιο περιβάλλον στην διάρκεια εργασιών όπως η βαφή, η αμμοβολή, ο καθαρισμός των πλοίων και η αποχέτευση των αποβλήτων
- Να ενθαρρυνθεί η έρευνα για την σύνθεση εναλλακτικών βιοκτόνων ουσιών στα υφαλοχρώματα που θα αντικαταστήσουν τον TBT. Να ελεγχθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των εναλλακτικών ουσιών πριν χρησιμοποιηθούν.
- Να πραγματοποιηθούν προγράμματα ελέγχου της ρύπανσης από TBT ώστε να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των μέτρων περιορισμού

2) Να μελετήσουν οι κυβερνήσεις κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις με στόχο πιθανή ολική απαγόρευση της χρήσης TBT στα υφαλοχρώματα, στο μέλλον.

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

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

Η Ευρωπαϊκή Ένωση με τον Κανονισμό 782/2003 απαγόρευσε σε όλα τα πλοία, που φέρουν τη σημαία της (ή κράτους-μέλους της), να χρησιμοποιούν υφαλοχρώματα με TBT και απαγόρευσε σε πλοία που χρησιμοποιούν βαφές με TBT, να εισέρχονται στα χωρικά της ύδατα. Ακόμη, κατέταξε τον TBT, σύμφωνα με την απόφαση 2455/2001 στις επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας (priority hazardous substances).

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

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

2. ΒΙΟΚΤΟΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ

2.1 Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις

Οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου αποτέλεσαν επί σειρά ετών την αποτελεσματικότερη βιοκτόνο ουσία των υφαλοχρωμάτων, όσον αφορά στην αντιμετώπιση του φαινομένου της αποίκισης των επιφανειών.

2.1.1 Δομή των οργανοκασσιτερικών ενώσεων

Οι οργανοκασσιτερικές (organotin) ενώσεις (OT) είναι τυπικές οργανομεταλλικές ενώσεις, δηλ. ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα-μετάλλου. Έχουν γενικό τύπο $R_n SnX_{(4-n)}$, όπου:

R είναι ένα αλκύλιο ή μια κυκλική ομάδα

X είναι ένα ανιόν, όπως αλογονοανιόν, $-OH$, $-OR$, $-SH$, $-SR$, $-OOCR$, $-OSnR_3$, $-NR_3$, κ.ά.

n είναι ένας αριθμός μεταξύ 1-4.

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

Η τοξικότητά τους εξαρτάται από τον αριθμό ή και τον χημικό τύπο της ομάδας R που είναι ενωμένη με τον κασσίτερο (Φυτιάνος, 1996).

Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις περιέχονται στη λίστα της Ευρωπαϊκής Ένωσης με τις επικινδυνότερες ουσίες για την προστασία του υδάτινου οικοσυστήματος. Μόλις οι TBT και TPhT απελευθερωθούν στο περιβάλλον, υφίστανται μια σειρά από φυσικο-χημικές διεργασίες, όπως βιοαποικοδόμηση, βιομεθυλίωση, απορρόφηση από σωματιδιακή ύλη ή εξάτμιση.

2.1.2 Εφαρμογές των οργανοκασσιτερικών ενώσεων

Ο κασσίτερος ως μέταλλο και τα οργανικά του παράγωγα έχουν μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Τα τελευταία 30 χρόνια οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου έχουν ευρεία χρήση όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.1 σε σημαντικά βιομηχανικά αγαθά.

Βιομηχανική εφαρμογή	Δράση - Στόχος	ΟΤ
Σταθεροποιητές PVC	Σταθεροποίηση της αποδόμησης από το φως και τη θερμότητα	R ₂ SnX ₂ και RSnX ₃ , R=Me, Bu, Oct
Υφαλοχρώματα	Βιοκτόνα	R ₃ SnX, R=Bu, Ph
Αγροχημικά	Μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, ακαριοκτόνα, αντιτροφικά	R ₃ SnX, R= Bu, Ph, CyHex
Επεξεργασία γυαλιού	Πρόδρομες ενώσεις για την επικάλυψη με φιλμ SnO ₂	R ₂ SnX ₂ και RSnX ₃ , R=Me, Bu
Συντηρητικά ξύλου	Μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα	Bu ₃ SnX
Προστασία υλικών (χαρτί, δέρμα, πετρώματα)	Μυκητοκτόνα, βακτηριοκτόνα	Bu ₃ SnX
Εμποτισμό υφασμάτων	Εντομοκτόνα, αντιτροφικά	Ph ₃ SnX
Εκτροφή πουλερικών	Σκωληκοκτόνα	Bu ₂ SnX ₂

Πίνακας 2.1. Βιομηχανικές χρήσεις οργανοκασσιτερικών ενώσεων (Πηγή:Cima F et al, 2003)

Οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου (organotin) είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, εκτός από τις μεθυλιωμένες μορφές (methyltins), οι οποίες μπορεί να παράγονται με βιομεθυλίωση στο περιβάλλον. Η παραγωγή τους ήταν τουλάχιστον 35.000 τόνοι το 1985, ποσό που αποτελούσε το 7% της ετήσιας παγκόσμιας κατανάλωσης κασσιτέρου.

Η παγκόσμια παραγωγή των ΟΤ σήμερα ξεπερνά τους 50.000 τόνους. Οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου παρουσιάζουν ποικίλες εφαρμογές στην βιομηχανία και στην γεωργία, οι οποίες οδηγούν σε επιπλέον ρύπανση των υγρών αστικών λυμάτων και της επεξεργασμένης λάσπης.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσιτέρου παρουσιάζουν ιδιαίτερη εφαρμογή ως σταθεροποιητές κατά την κατασκευή σωλήνων PVC και ως καταλύτες σε βιομηχανικές διεργασίες (κυρίως οι monobutyl- και dibutyltin). Περίπου το 70% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής κατά την κατασκευή σωλήνων PVC για την μεταφορά πόσιμου νερού και αποβλήτων. Οι οργανικές ενώσεις

κασσιτέρου, που χρησιμοποιούνται στην παραπάνω διεργασία είναι κυρίως ενώσεις με 1 και 2 αλκύλια στον χημικό τους τύπο. Η φθορά των σωλήνων PVC είναι πιθανό να οδηγήσει σε επιβάρυνση των υγρών αστικών αποβλήτων και των λασπών με monobutyltins (MBT) και dibutyltins (DBT). Οι MBT και DBT χρησιμοποιούνται επίσης, ως καταλύτες κατά την παραγωγή αφρών πολυουρεθάνης, σιλικονών και σε άλλες βιομηχανικές διεργασίες.

Περίπου το 23% της παγκόσμιας παραγωγής organotins, με τη μορφή κυρίως TBT, χρησιμοποιούνται ως αγροτοχημικά και βιοκτόνα για την προστασία ξύλων, χρωμάτων και σε μία ποικιλία άλλων υλικών (όπως PVC) για την προστασία τους από μικροβιακή επίθεση.

Ιδιαίτερα υψηλή τοξικότητα για το περιβάλλον έχουν τα παράγωγα των tributyl-, triphenyl-, και tricyclohexyltin, τα οποία έχουν υψηλή δράση έναντι των μυκήτων, βακτηρίων, φυκών και ψειρών. Η χρήση tributyltin (TBT) ως βιοκτόνο σε χρώματα για βαφές πλοίων, που γνώρισε ιδιαίτερη εφαρμογή τη δεκαετία 70-80, έχει περιοριστεί σημαντικά σήμερα εξαιτίας των τοξικών επιδράσεων του στο υδατικό οικοσύστημα. Πρόσφατες μελέτες αποδεικνύουν ότι η χρήση TBT είναι ένα από τα πιο τοξικά παράγωγα για τα υδάτινα οικοσυστήματα, και κατά συνέπεια η χρήση του απαγορεύτηκε σε πολλές χώρες, με αποτέλεσμα να μειωθεί η συγκέντρωσή του στις παραλίες και στα λιμάνια. Ο περιορισμός της συγκεκριμένης χρήσης TBT δεν οδήγησε σε μείωση των συγκεντρώσεών του στο περιβάλλον, καθώς τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε αλλαγή στην εφαρμογή του, με μεγαλύτερη χρήση του κατά τις διεργασίες προστασίας της ξυλείας.

Ο triphenyltin (TPhT) χρησιμοποιείται ως συν-τοξικό με τον TBT σε ορισμένες βαφές, αλλά η κύρια χρήση του είναι ως μυκητοκτόνο στη γεωργία. Οι ενώσεις αυτές τελικά καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες από τις βαφές των πλοίων, καθώς επίσης και από τις απορροές των γεωργικών εκτάσεων.

Ο tricyclohexyltin χρησιμοποιείται σε αγροτικά βιοκτόνα και ο di-n-octyltin χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής για περιτύλιγμα τροφών.

2.1.3 Τοξικότητα των οργανοκασσιτερικών ενώσεων

Η τοξικότητα των οργανικών ενώσεων του κασσιτέρου στους ανθρώπους, στους χερσαίους οργανισμούς και στο φυτοπλαγκτόν έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό. Οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου είναι πολύ πιο τοξικές από τις ανόργανες ενώσεις του.

Οργανικές ενώσεις του τύπου $R_n Sn^{(4-n)}$, ασκούν βιολογικές επιδράσεις σε όλους τους οργανισμούς, όταν το $n=3$. Στην τάξη των trialkyl, η τοξικότητα της ένωσης ποικίλλει ανάλογα με την φύση του αλκυλίου. Για παράδειγμα, το trimethyltin είναι το πιο τοξικό· για τα θηλαστικά είναι ο triethyltin· για τα Gram-αρνητικά βακτήρια είναι ο tri-n-propyltin· για τα Gram-θετικά, τα ψάρια και τους μύκητες είναι ο tri-n-butyltin. Όσο αυξάνεται το μήκος της n-alkyl αλυσίδας, παράγεται γρηγορότερη πτώση της βιολογικής διεργασίας. Ο triphenyltin είναι γενικότερα τοξικός στο φυτοπλαγκτόν, ενώ ο tricyclohexyltin δείχνει υψηλή τοξική δράση σε ακάρεα.

Έχουν γίνει πολλές μελέτες για την τοξικότητα του tributyltin (TBT), αλλά χωρίς να μετράται η πραγματική συγκέντρωση του TBT στο νερό. Εξαιτίας των πιθανοτήτων της αποικοδόμησης του TBT και της προσρόφησης του στα τοιχώματα των οργάνων που χρησιμοποιούνται, αυτές οι μελέτες δεν δίνουν την πραγματική τοξικότητα. Για καλύτερη προσέγγιση της τοξικότητας χρησιμοποιούνται χώροι, όπου επικρατούν συνθήκες περιβάλλοντος, και οι μετρήσεις του TBT γίνονται καθ' όλη την πορεία του πειράματος. Επιπρόσθετα, η τοξικότητα της συγκεντρώσεως του TBT σε υδάτινο περιβάλλον είναι μεταβλητή ανάλογα με τη θερμοκρασία, pH, σκληρότητα νερού, μέγεθος και φύση οργανισμών, αιωρούμενα στερεά και διαλυμένα οργανικά σωματίδια· όλα αυτά ασκούν μια επίδραση στην τοξικότητα.

Οι τοξικές επιδράσεις των organotins στους υδρόβιους οργανισμούς είχαν σαν αποτέλεσμα να προκύψει ένα ζήτημα με αυξημένο ενδιαφέρον. Οι ενώσεις που το προκαλούν είναι κυρίως οι tributyltin και triphenyltin, οι οποίες είναι τα ενεργά συστατικά της αντιδιαβρωτικής βαφής για την προστασία των σκαφών. Οι tributyltin και triphenyltin εμφανίζουν υψηλή τοξικότητα απέναντι στην υδρόβια χλωρίδα και πανίδα του οικοσυστήματος, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από ppt σε ppm. Τα φύκη, τα μαλάκια και νεαρά ψάρια είναι μεταξύ των πιο ευαίσθητων οργανισμών. Τα φαινόμενα

αυτά παρατηρούνται σε περιοχές όπου δεν συμβαίνει καλή ανακύκλωση του νερού και υπάρχει μεγάλη δραστηριότητα σκαφών, και έτσι αναπόφευκτα οι συγκεντρώσεις των organotins παρουσιάζουν αύξηση.

Το πρόβλημα ρύπανσης με τον TBT αναγνωρίστηκε την προηγούμενη δεκαετία, λόγω ελάττωσης της συγκομιδής στρειδιών στον κόλπο d' Arcachon της Γαλλίας (Cima et al., 2003). Ο TBT χρησιμοποιήθηκε σαν προσθετικό χρωμάτων στα πλοία. Από τα χρώματα ο TBT κατέληγε στα γύρω νερά, όπου προκαλεί τοξική δράση στα φυτά και στα ζώα. Πρόκειται πιθανώς για την πιο τοξική ουσία που εσκεμμένα διοχετεύτηκε στο θαλάσσιο περιβάλλον. Υγιά στρείδια που μεταφέρθηκαν σε περιοχές ρυπασμένες με TBT παρουσίασαν θνησιμότητα 50% σε διάστημα 30 ημερών. Στα οστρακόδερμα το TBT επιδρά στο μεταβολισμό Ca^{2+} με αποτέλεσμα την σταδιακή πάχυνση του κελύφους και θάνατο από ασφυξία (Εικόνα 4α). Ακόμη, ο TBT χαρακτηρίστηκε ως ενδοκρινικός διαταράκτης, επειδή διαταράσσει το ορμονικό σύστημα των θηλυκών οργανισμών και προκαλεί την εμφάνιση αρσενικών χαρακτηριστικών σε θηλυκά άτομα (Εικόνα 4β, 4γ). Η ανωμαλία αυτή του αναπαραγωγικού συστήματος των οργανισμών, γνωστή ως "imposex" (imposed sex: επιβαλλόμενο φύλο), οδηγεί στην ταχεία εξαφάνισή τους. Κατά το φαινόμενο αυτό (imposex) θηλυκοί οργανισμοί αναπτύσσουν χαρακτηριστικά αρσενικών οργανισμών λόγω προφανώς της επίδρασης του TBT στο ορμονικό σύστημα (Φυτιάνος, 1996).



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

Ο TBT είναι ιδιαίτερα τοξικός και θανατηφόρος σε μία ποικιλία πλαγκτονικών οργανισμών, περιλαμβάνοντας τις κάμπιες μαλακίων που είναι 10-100 φορές πιο ευαίσθητες από τα ώριμα άτομα, σε συγκεντρώσεις μόνο 1 µg/l. Τέτοιες συγκεντρώσεις προσδιορίζονται συχνά στα νερά μέσα και γύρω από τις μαρίνες των θαλαμηγών και έχουν συσχετισθεί με την αποτυχία συλλογής οστράκων και στρειδιών στις περιοχές που έχουν προσβληθεί.

Η επίδραση ακόμη και μικρών συγκεντρώσεων του TBT έχει μεγάλη σημασία στις αλιευτικές περιοχές οστρακοειδών. Συγκεντρώσεις του TBT ως και 00.1 µg/l προκαλούν μειωμένη ανάπτυξη και άλλες θανατηφόρες συνέπειες σε πολύ νεανικά στρείδια του Ειρηνικού, τα *Crassostrea gigas*. Σοβαρότερο ακόμη είναι ότι ο TBT προκαλεί φανερή πάχυνση των κελυφών των οστράκων, μειώνοντας σημαντικά το μέγεθος του ζώου στο εσωτερικό και καθιστώντας τα μη εμπορεύσιμα.

Έρευνες που απέδειξαν τις καταστροφικές επιπτώσεις των τριβουλο-κασσιτερικών ενώσεων στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη διαφόρων θαλάσσιων οργανισμών έκαναν πολλές χώρες να λάβουν μέτρα περιορισμού ή απαγόρευσης, όσον αφορά στη χρήση των υφαλοχρωμάτων. Ύστερα από αυτά η ρύπανση από TBT στο θαλασσινό νερό αλλά και στο γλυκό έχει μειωθεί. Παρόλα αυτά μελέτες έδειξαν ότι αν και οι απαγορεύσεις κατάφεραν να μειώσουν αποτελεσματικά τα επίπεδα των TBT, η ρύπανση από υπολείμματα των συστατικών των οργανοκασσιτερικών ενώσεων είναι εκτεταμένη και έχει οικοτοξικολογικές συνέπειες. Αποτέλεσμα αυτών των περιορισμών είναι η αντικατάσταση των οργανοκασσιτερικών ενώσεων σε μικρά σκάφη από προϊόντα που βασίζονται σε οξείδια του χαλκού με οργανικά ενισχυτικά βιοκτόνα (υφαλοχρώματα νέας γενιάς). Αυτά είναι πιο δραστικά όσον αφορά την παρεμπόδιση της δημιουργίας του κολλώδους στρώματος, της αρχικής δηλαδή ανάπτυξης οργανισμών, που αντέχουν σε χρώματα με χαλκό (Voulvoulis et al., 1999).

2.2 Βιοκτόνες ουσίες υφαλοχρωμάτων νέας γενιάς

Η επικράτηση του TBT και των άλλων οργανοκασσιτερικών ενώσεων για αρκετές δεκαετίες με τις ανάλογες διαπιστωμένες αρνητικές επιπτώσεις, όσον αφορά στην τοξικότητα των εν λόγω ουσιών, ώθησε τις εταιρείες κατασκευής υφαλοχρωμάτων στην

παραγωγή προϊόντων, τα οποία βασίζονται σε οξείδια του χαλκού με οργανικά ενισχυτικά βιοκτόνα (υφαλοχρώματα νέας γενιάς).

Υπολογίζεται ότι παγκοσμίως, υπάρχουν περίπου δεκαοχτώ ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες που προστίθενται στα υφαλοχρώματα, οι οποίες είναι οι εξής (Thomas 2001).:

benzmethylamide

chlorothalonil

copper pyrithione

dichlofluanid

diuron

fluorofolpet

Irgarol 1051

Sea-Nine 211

Mancozeb

Polyphase

pyridine-triphenyl-borane

TCMS (2,3,5,6-tetrachloro-4-methylsulfonyl)pyridine

TCMTB [2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole]

Thiram, tolyfluanid

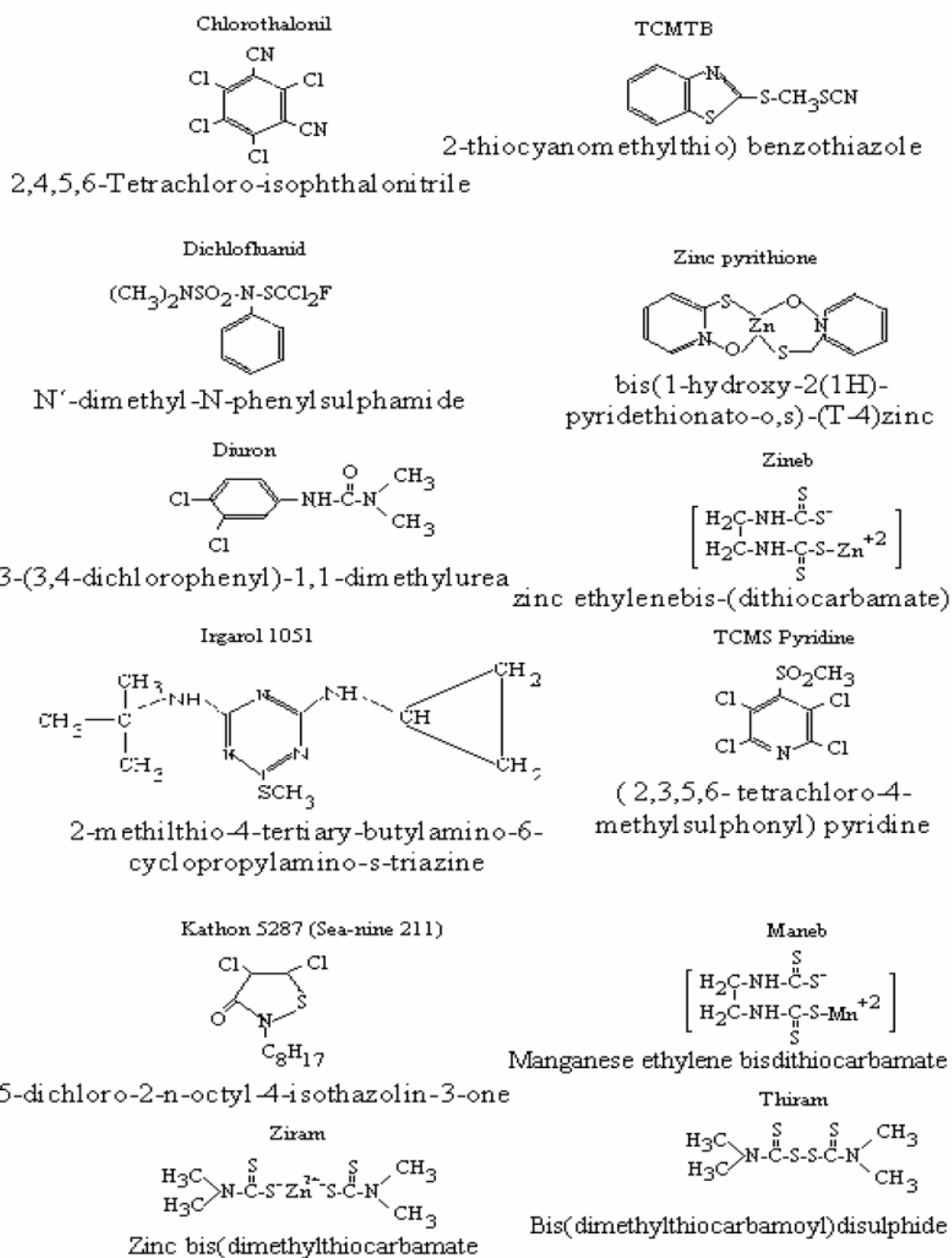
zinc pyrithione (ZPT)

ziram

Zineb

Οι περισσότερες από αυτές όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2 είναι γνωστά φυτοφάρμακα τα οποία χρησιμοποιούνται εδώ και χρόνια στη γεωργία ενώ στην Εικόνα 2.2 δίνεται αντίστοιχα η χημική ονομασία και ο συντακτικός τύπος της κάθε ουσίας.

Στη χώρα μας, σε έρευνες που έχουν γίνει, βρέθηκαν να χρησιμοποιούνται οι ουσίες Irgarol 1051, Diuron, Dichlofluanid, Chlorothalonil, Ziram και Folpet καθώς και οξείδια του χαλκού (Albanis et. al., 2002).



Εικόνα 2.2. Ονοματολογία και χημική δομή των βοηθητικών βιοκτόνων ουσιών που χρησιμοποιούνται στη νέα γενιά υφαλοχρωμάτων (Yebra et al., 2004).

Ουσία	Άλλη εφαρμογή
Chlorothalonil	Γεωργία (μυκητοκτόνο), χρώματα, κόλλες
Dichlofluanid	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
Diuron	Γεωργία (ζιζανιοκτόνο)
TCMS pyridine	Καμιά άλλη εφαρμογή
Kathon 5287	Καμιά άλλη εφαρμογή
TCMTB	Γεωργία (μυκητοκτόνο), συντηρητικό ξυλείας, βιομηχανία δερμάτων
Zinc pyrithione	Γεωργία (βακτηριοκτόνο, μυκητοκτόνο), υγρά λουσίματος (σαμπουάν σε συγκέντρωση $\approx 1\%$)
Irgarol 1051	Γεωργία (ζιζανιοκτόνο)
Zineb	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
Ziram	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
Maneb	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
Thiram	Γεωργία (μυκητοκτόνο)

Πίνακας 2.2. Άλλες εφαρμογές των βιοκτόνων ουσιών (Voulvoulis et al., 1999).

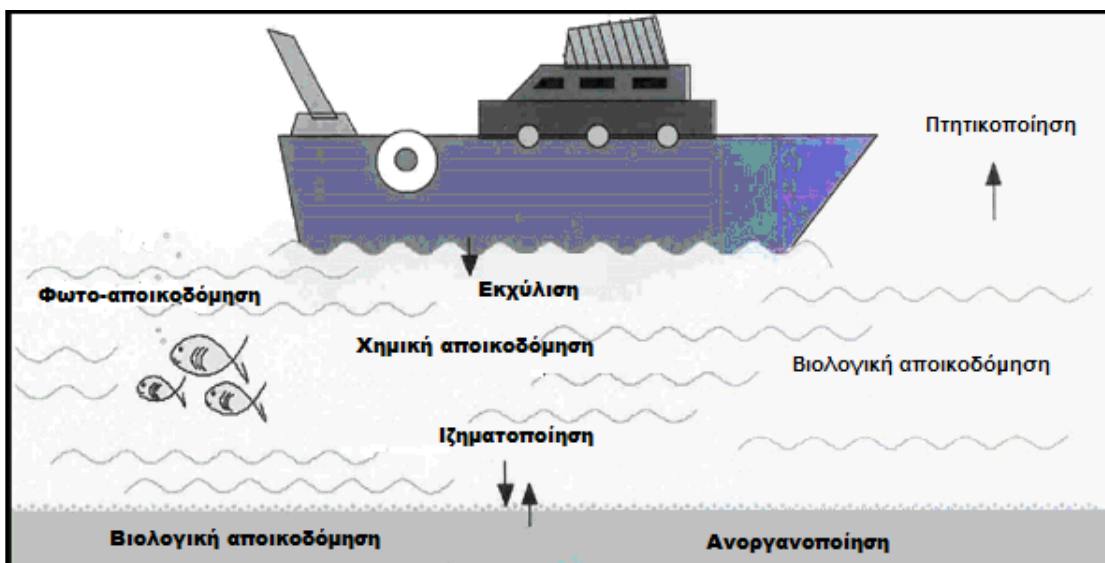
2.2.1 Διεργασίες βιοκτόνων ουσιών στο περιβάλλον

Η «τύχη» κάθε ουσίας η οποία απελευθερώνεται στο περιβάλλον εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες, οι οποίες θα λάβουν χώρα, ως συνέπεια της ιδιαιτερότητας της κάθε ουσίας (Εικόνα 2.3). Η ομάδα των οργανικών ενώσεων που ονομάζονται ενισχυτικά βιοκτόνα ποικίλλουν συγκριτικά με τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους και κατά συνέπεια θα διαφέρει και η συμπεριφορά της κάθε βιοκτόνου ουσίας μετά την έκλυσή της στο θαλασσινό νερό.

Οι διαδικασίες οι οποίες είναι πιο πιθανόν να επηρεάσουν την τύχη και την συμπεριφορά των ενισχυτικών βιοκτόνων ουσιών είναι:

- η μεταφορά
- η μετατροπή

- η διάσπαση
- η κατανομή μεταξύ φάσεων και
- η βιοσυσσώρευση



Εικόνα 2.3. Διεργασίες που υφίστανται τα υφαλοχρώματα στο θαλάσσιο περιβάλλον (Almeida et al., 2007).

Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα ενισχυτικά βιοκτόνα είναι δυνατόν να βλάψουν είδη όπως για παράδειγμα κάποια είδη ψαριών που δεν ήταν ο αρχικός στόχος (Thomas, 2001).

A. Διάχυση από την επιφάνεια των υφαλοχρωμάτων

Είναι γεγονός ότι μια από τις βασικότερες παραμέτρους, όσον αφορά στην επικινδυνότητα ενός υφαλοχρώματος, αποτελεί εκείνη του ρυθμού απελευθέρωσης στο περιβάλλον των διαφόρων συστατικών του χρώματος και συγκεκριμένα των βιοκτόνων ουσιών (Thomas, 2001). Οι βιοκτόνες ουσίες των υφαλοχρωμάτων διαχέονται από την επιφάνεια του πλοίου συναρτήσει του χρόνου. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι ο ρυθμός αυτός εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της βιοκτόνου ουσίας και τη χημική σύσταση του υφαλοχρώματος (HSE 2001).

Έτσι δημιουργήθηκαν διάφορες μέθοδοι υπολογισμού του εν λόγω ρυθμού, οι κυριότερες εκ των οποίων από την American Society of Testing Materials (ASTM) και

την International Standards Organization (ISO) και οι οποίες εν συνεχεία υιοθετήθηκαν από εργαστηριακούς οργανισμούς των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής και των Ευρωπαϊκών χωρών αντίστοιχα.

Και οι δύο αυτές μέθοδοι, στηρίζονται στην τυχαία περιστροφή ενός πολυανθρακικού κυλίνδρου βαμμένου με την υποψήφια προς εργαστηριακό έλεγχο βαφή. Ο κύλινδρος περιστρέφεται σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει συνθετικό θαλασσινό νερό με ταχύτητα περιστροφής 60 rpm και οι συγκεντρώσεις των βιοκτόνων μετρώνται περιοδικά για τον υπολογισμό της διάχυσης σε μικρογραμμάρια ενεργών συστατικών που απελευθερώνονται από τετραγωνικό εκατοστό της βαμμένης επιφάνειας ανά ημέρα. Η μέθοδος σχεδιάστηκε ώστε να ελέγχεται το pH, η θερμοκρασία και η αλατότητα και να προσφέρει συγκρίσιμες εργαστηριακές αναλύσεις για διαφορετικούς σχηματισμούς (Thomas 2001).

Εξυπακούεται δε ότι ο πειραματικός σχεδιασμός θα πρέπει να είναι τέτοιος (αντιπροσωπεύει τις περιβαλλοντικές συνθήκες) ώστε τα συμπεράσματα, τα οποία θα προκύψουν να μπορούν να αναχθούν, προκειμένου να εκτιμηθεί το περιβαλλοντικό ρίσκο του προς εξέταση υφαλοχρώματος.

B. Διάσπαση

Μια χημική ένωση μετά την διάχυσή της στο περιβάλλον δύναται να υποστεί διάφορες χημικές αντιδράσεις (αβιοτική διάσπαση) ή βιοχημικές αντιδράσεις (βιοτική διάσπαση) ή συνδυασμό και των δύο.

Αβιοτική διάσπαση

Οι πιο κοινές αβιοτικές διαδικασίες διάσπασης είναι η φωτοχημική διάσπαση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η υδρόλυση.

Για να προκύψει πρωτογενής φωτοχημική διάσπαση, το φάσμα εκπομπής του ήλιου χρειάζεται να αλληλεπικαλυφθεί από το φάσμα απορρόφησης του ρυπαντή (αν και μερικά στοιχεία διασπώνται ακόμα και όταν αυτό δεν συμβαίνει). Η φωτοδιάσπαση εξαρτάται από την ένταση με την οποία φτάνει το φως σε ένα υδατικό σύστημα και την

διάχυσή του μέσα σε αυτό. Εάν οι ρυπαντές φτάσουν στις βαθύτερες ζώνες των υδατικών συστημάτων ή σχετίζονται με το ίζημα τότε θα πρέπει να είναι ανθεκτικοί στην φωτοδιάσπαση.

Η υδρόλυση περιλαμβάνει την προσβολή από ένα μόριο του νερού ή ένα ιόν υδροξειδίου. Η υδρόλυση είναι κοινή σε οργανικά στοιχεία με εστέρες, εποξειδία, αλκυλικά αλογονίδια, καρβαμικά άλατα ή οργανοφωσφορικές ομάδες

Βιοτική διάσπαση

Η βιοδιάσπαση από υδατικούς μικροοργανισμούς μπορεί να παίζει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των οργανικών ρυπαντών από το σύστημα. Στις στήλες του νερού που έχουν υψηλό Dissolved Oxygen (DO) και στα οξειδωτικά επιφανειακά ιζήματα, η βιοδιάσπαση γίνεται με αερόβιες διαδικασίες. Παρόλα αυτά σε ανοξικά ιζήματα, η αναερόβια βιοδιάσπαση είναι η πιο σημαντική διαδικασία. Για να ποσοτικοποιήσουμε την βιοδιάσπαση ενός χημικού στοιχείου σε ένα υδατικό σύστημα είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι ρυθμοί της αναερόβιας και αερόβιας διάσπασης και να καθοριστεί η κατανομή του στοιχείου ανάμεσα στην στήλη του νερού, στην επιφάνεια του ιζήματος και στο ίζημα του πυθμένα (HSE 2001).

Γ. Πτητικότητα

Σε πολλές οργανικές ενώσεις, η πτητικότητα δύναται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά στην απελευθέρωση των συστατικών του υφαλοχρώματος στο θαλασσινό περιβάλλον. Η εξάτμιση εξαρτάται από ένα αριθμό παραμέτρων, με κυριότερες την πίεση ατμών και τη διαλυτότητα της ένωσης (που συνήθως υπολογίζεται από τη σταθερά του νόμου του Henry, μία μέτρηση κατανομής ανάμεσα στον αέρα και στο νερό) καθώς και τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά αυτής σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον. Ενώσεις με χαμηλή υδατική διαλυτότητα και υψηλή τάση ατμών θα έχουν μια μεγαλύτερη τάση να κατανέμονται σε αέρια φάση από τις ευδιάλυτες ενώσεις με χαμηλή τάση ατμών (HSE 2001).

Δ. Βιοαποικοδόμηση

Έχουν πραγματοποιηθεί λίγες μελέτες σχετικά με την βιολογική απορρόφηση και βιοαποικοδόμηση των προσθετικών βιοκτόνων ουσιών στα υφαλοχρώματα. Η βιολογική απορρόφηση του Irgarol 1051 έχει φανεί ότι συμβαίνει στα μακρόφυτα γλυκών νερών (Τόth et al., 1996) καθώς και ανάμεσα στα αντίστοιχα που βρίσκονται στις μαρίνες. Η βιοαποικοδόμηση του Sea-Nine 211 σε ψάρια θεωρείται ότι είναι χαμηλή (<1% του αρχικού συστατικού) (Willingham & Jacobson, 1996). Ο μεταβολισμός του Sea-Nine 211 θεωρείται ότι είναι συχνός, και οι μεταβολίτες του σχετίζονται με πρωτεΐνες. Όσον αφορά το Zineb και το Thiram, αναφέρεται ότι δεν βιοαποικοδομούνται (HSDB,1997 & Verschueren, 1996).

Ε. Μεταφορά

Υπάρχουν τρεις βασικές διεργασίες με τις οποίες μπορεί να μεταφερθεί μια ένωση μέσα στο υδάτινο περιβάλλον: μεταφορά με διασπορά, ιζηματοποίηση και διάχυση. Η μεταφορά με διασπορά αναφέρεται στην διασπορά και αραίωση μιας ένωσης σε έναν όγκο νερού. Η ιζηματοποίηση αναφέρεται στην μεταφορά μιας ένωσης καθώς σχετίζεται με τον βυθό και τα αιωρούμενα σωματίδια, ενώ η διάχυση αναφέρεται στην κίνηση των μορίων από περιοχές με μεγάλη συγκέντρωση σε περιοχές με μικρή συγκέντρωση. Και για αυτή τη διεργασία, υπάρχουν ελάχιστες αναφορές όσον αφορά στις βιοτόνες ουσίες των υφαλοχρωμάτων (Thomas et al., 1999).

ΣΤ. Κατανομή στο ίζημα και στο νερό

Η διαλυτότητα ενός ρυπαντή εκτός από το ότι επηρεάζει την πτητικότητα του επηρεάζει και την κατανομή του ανάμεσα στην στήλη του νερού και στο ίζημα. Ενώ οι υδρόφιλες ενώσεις τείνουν να διαλύονται στο νερό, οι υδρόφοβες ενώσεις τείνουν να συσσωρεύονται στο ίζημα. Το ποσοστό της συγκέντρωσης ενός στοιχείου στην στερεή φάση (C_s) προς τη συγκέντρωση ενός στοιχείου στη υγρή φάση (C_w) είναι ο συντελεστής κατανομής K_p :

$$K_p = C_s / C_w$$

Η τιμή της K_p εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ιζήματος και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του στοιχείου. Για μια οργανική ένωση ο K_p εξαρτάται αρχικά από το κλάσμα του οργανικού άνθρακα στο ίζημα (f_{oc}) και από ένα συντελεστή κατανομής του οργανικού άνθρακα στο νερό (K_{oc}) που προσφέρει μια καλύτερη ένδειξη της κατανομής:

$$K_p = f_{oc} * K_{oc}$$

Παρόλα αυτά και άλλοι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την κατανομή όπως ο τύπος του οργανικού άνθρακα, το pH του ιζήματος και η περιεκτικότητα διαλυμένου οξυγόνου. Εκτός από την κατανομή στα υδατικά ιζήματα, οι ρυπαντές μπορούν ακόμη να κατανεμηθούν σε αιωρούμενα σωματίδια που μπορεί να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις πριν καθιζάνουν. Οι συγκεντρώσεις των ρυπαντών στη στήλη του νερού μπορούν ακόμη να επηρεαστούν από την αιώρηση και την διαδικασία απόθεσης, που αυξάνουν τον χρόνο παραμονής και την βιοδιαθεσιμότητα των μολυντών στην στήλη του νερού.

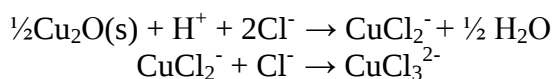
Δυστυχώς υπάρχει αβεβαιότητα όσον αφορά στην συμπεριφορά της κατανομής, κάτι που επηρεάζει την εκτίμηση της ύπαρξης οργανοκασσιτερικών ενώσεων από υφαλοχρώματα στο νερό, στο ίζημα και στις τροφικές αλυσίδες και αυτό γιατί για να γίνει εκτίμηση της κατανομής των οργανομεταλλικών ενώσεων ανάμεσα στο νερό και στο ίζημα, θα πρέπει να είναι γνωστά τα υδατικά είδη και η κατανομή τους ανάμεσα στο νερό και στο ίζημα

2.2.2 Χαρακτηριστικά σημαντικότερων Βιοκτόνων ουσιών

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο η βιομηχανία των υφαλοχρωμάτων χρησιμοποιεί πληθώρα πρόσθετων βιοκτόνων ουσιών, προκειμένου να ενισχυθεί η αποτελεσματικότητα των προϊόντων της. Η πλέον αποτελεσματική ουσία υπήρξε η TBT (Valkirs et al., 2003), με αποδεδειγμένες όμως αρνητικές επιπτώσεις (Champ and Selingman, 1996) που οδήγησαν στη σταδιακή της απαγόρευση (IMO, 1996). Εν συνεχεία ο χαλκός με τη μορφή οξειδίου, αποτέλεσε και αποτελεί μέχρι σήμερα το κύριο συστατικό σχεδόν όλων των τύπων υφαλοχρωμάτων (Eyres, 2007). Οι κυριότερες χρησιμοποιούμενες βιοκτόνες ουσίες είναι οι κάτωθι:

Οξείδιο του χαλκού (cuprous oxide-Cu₂O)

Ο χαλκός χρησιμοποιείται σε εφαρμογές προστασίας των υφάλων των πλοίων ήδη από την αρχαιότητα και κυρίως χρησιμοποιείται με τη μορφή οξειδίου. Το οξείδιο του χαλκού που χρησιμοποιείται σε αυτές τις εφαρμογές είναι το Cu₂O και η φυσική μορφή του φαίνεται στην Εικόνα 2.4 που ακολουθεί. Στη φύση συναντάται με τη μορφή ορυκτού και μπορεί να απομονωθεί με την εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών ή υψηλών μερικών πιέσεων οξυγόνου (http://en.wikipedia.org/wiki/Copper_oxide). Στο καθαρό νερό η εν λόγω ουσία είναι αδιάλυτη ενώ στο θαλάσσιο περιβάλλον, το οξείδιο του χαλκού διαλύεται εξαιτίας της παρουσίας ιόντων, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (Kiil et al., 2001):



Η πρώτη από τις δυο παραπάνω αντιδράσεις είναι μη αντιστρεπτή και καθορίζεται από την κινητική, ενώ η δεύτερη είναι στιγμιαία (εξαιρετικά γρήγορη) και αντιστρεπτή και μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται σε συνεχή ισορροπία (Yebra et al., 2004). Επίσης, δεδομένου ότι το θαλάσσιο περιβάλλον περιέχει διαλυμένο οξυγόνο, τα σύμπλοκα του χαλκού οξειδώνονται μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα σε ιόντα χαλκού Cu²⁺ που είναι και η κύρια βιοκτόνος μορφή προερχόμενη από το οξείδιο του χαλκού.



Εικόνα 2.4. Η φυσική μορφή του οξειδίου του χαλκού (Cu₂O),
([http://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(I\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Copper(I)_oxide)).

Diuron

Το diuron είναι ένα φαινύλιο ζιζανιοκτόνο, το οποίο χρησιμοποιείται από το 1950 και η χρήση του σχετίζεται κυρίως με τον έλεγχο των ζιζανίων σε αγροτικές εφαρμογές μέσω της ιδιότητάς του να αναστέλλει τη φωτοσύνθεση. Συγκεκριμένα, δρα αναστέλλοντας την αντίδραση Hill της φωτοσύνθεσης (Ελευθεροχωρινός, 1996). Χρησιμοποιείται σαν επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο σε αρκετά είδη καλλιεργειών (Meister, 1987). Εκτός από τη γεωργία όμως το diuron χρησιμοποιείται ως ενισχυτική βιοκτόνος ουσία στα υφαλοχρώματα νέας γενιάς.

Το diuron είναι μια σχετικά υδατοδιαλυτή ουσία και έτσι βρίσκεται κυρίως στη διαλυτή φάση και πολύ δύσκολα προσροφάται στο ίζημα. Παρόλα αυτά οι Thomas et al. (2000) αναφέρουν την παρουσία του diuron σε δείγματα θαλάσσιου ιζήματος που λήφθηκε από κλειστή μαρίνα στο Ηνωμένο Βασίλειο, σε συγκέντρωση 1420 ng/g όμως αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται στην παρουσία υφαλοχρώματος στο δείγμα. Γενικά τα δεδομένα για την ύπαρξη του diuron στο ίζημα λόγω της χρήσης του στα υφαλοχρώματα είναι ελάχιστα.

Το diuron επειδή αναστέλλει τη φωτοσύνθεση είναι πιο τοξικό στους φυτικούς από ότι στους ζωικούς οργανισμούς. Το diuron είναι ελαφρά τοξικό στα πουλιά και στα θηλαστικά, μέτρια τοξικό για τα ψάρια και υψηλά τοξικό για τα ασπόνδυλα (Αμπαρτζάκη και Βαγιάννη, 1998).

Irgarol 1051

Το Irgarol 1051 είναι ένα φυκοκτόνο που χρησιμοποιείται στα υφαλοχρώματα που έχουν ως βάση το χαλκό, για την καταπολέμηση της προσκόλλησης των θαλάσσιων οργανισμών στα πλοία. Η πρώτη εφαρμογή της εν λόγω ουσίας ως συστατικό υφαλοχρωμάτων πραγματοποιήθηκε το έτος 1998 στην Αμερική, ενώ η παρουσία του Irgarol 1051 αναφέρθηκε το 1993 σε επιφανειακά νερά στις μαρίνες του Cote d'Azur, στη Γαλλία (Readman et al., 1993) σε συγκεντρώσεις έως και 1700 ng /l. Έκτοτε η παρουσία του Irgarol 1051 έχει αναφερθεί σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες, όπως στο

Ηνωμένο Βασίλειο, στη λίμνη της Γενεύης στην Ελβετία, στη Σουηδία, στη Γερμανία, και στη Ολλανδία, καθώς και στην Ιαπωνία και στην Αυστραλία.

Το Irgarol 1051 ανήκει στη χημική κατηγορία των συμμετρικών τριαζινών που είναι γνωστές ως αναστολείς της φωτοσύνθεσης (Dahl and Blanck, 1996). Δεν θεωρείται ότι διασπάται εύκολα σε φυσικά θαλάσσια νερά και έχει $t_{1/2}$ περίπου 100 ημέρες. (Ciba Geigy, 1995). Η βιοδιάσπαση, η φωτοδιάσπαση και η χημική υδρόλυση του Irgarol 1051 καταλήγουν κυρίως στο 2-μεθυλθιο-4-τερβουτυλαμινο-6-αμινο-τριαζίνη (GS26575/M1) ως το κύριο προϊόν της διάσπασης.

Επειδή το Irgarol 1051 είναι φυτοφάρμακο που εμποδίζει την φωτοσύνθεση, είναι πολύ πιο τοξικό σε φυτά από ότι σε ζώα. Επίσης το Irgarol 1051 δεν βιοαποικοδομείται. Τέλος, δεν είναι ούτε εμβρυοτοξικό, ούτε προκαλεί τερατογέννεση (Ciba 2001).

Sea-Nine 211

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

Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί συχνή εμφάνιση του Sea-Nine 211. Ωστόσο, έχει αναφερθεί η παρουσία του σε Δανέζικο λιμάνι ως αποτέλεσμα επιχρίσματος σε δυο πλοία με υφαλοχρώματα τα οποία περιείχαν τη συγκεκριμένη βιοκτόνο ουσία. Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση στη συγκέντρωση του Sea-Nine 211 σε συνάρτηση με την απόσταση από το πλοίο. Το εύρος των συγκεντρώσεων από 283 ng/l κοντά στο πλοίο, συχνά μειώνεται σε < 5 ng/l. Τέλος, σε ανάλογη μελέτη η οποία διενεργήθηκε σε μαρίνες της Νότιας ακτής του Ηνωμένου Βασιλείου το 1998 δεν ανιχνεύτηκε η βιοκτόνος ουσία Sea-Nine 211 (Thomas et al., 1999, Thomas et al. 2001).

TCMTB

Δεν έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για την ύπαρξη ή όχι της ανωτέρω ουσίας. Ωστόσο, σε εκείνες οι οποίες έλαβαν χώρα σε μαρίνες της μεσογείου (Ferrer & Barcelo, 1999) και του Ηνωμένου Βασιλείου (Thomas et al., 1999;2001) δεν βρέθηκε η εν λόγω ουσία. Το TCMTB θεωρείται απίθανο να είναι επίμονο στο περιβάλλον. Εργαστηριακά πειράματα έδειξαν ότι το TCMTB συχνά διασπάται σε 2-μερκαπτομπενζοθιαζόλη (MBT) και σε 2-(μεθύλιο) μπενζοθιαζόλη (MTBT). Αυτό προφανώς προκύπτει από την υδρόλυση που ακολουθεί την βιολογική μεθυλίωση. Η χρονos ημίσειας ζωής του TCMTB σε φυσικά θαλάσσια νερά έχει αναφερθεί ότι είναι 740h. Το TCMTB διασπάται εύκολα (<0.5 h) με φωτόλυση (Brownlee et al., 1992).

Zineb και Mancozeb

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

Thiram

Έχει αναφερθεί ότι το Thiram διασπάται γρήγορα μέσω υδρόλυσης και φωτοδιάσπασης, ειδικά κάτω από όξινες συνθήκες, χωρίς ωστόσο να είναι γνωστές οι ακριβείς συνθήκες (Exttoxnet, 2000).

2.2.3 Οικοτοξικότητα βιοκτόνων ουσιών

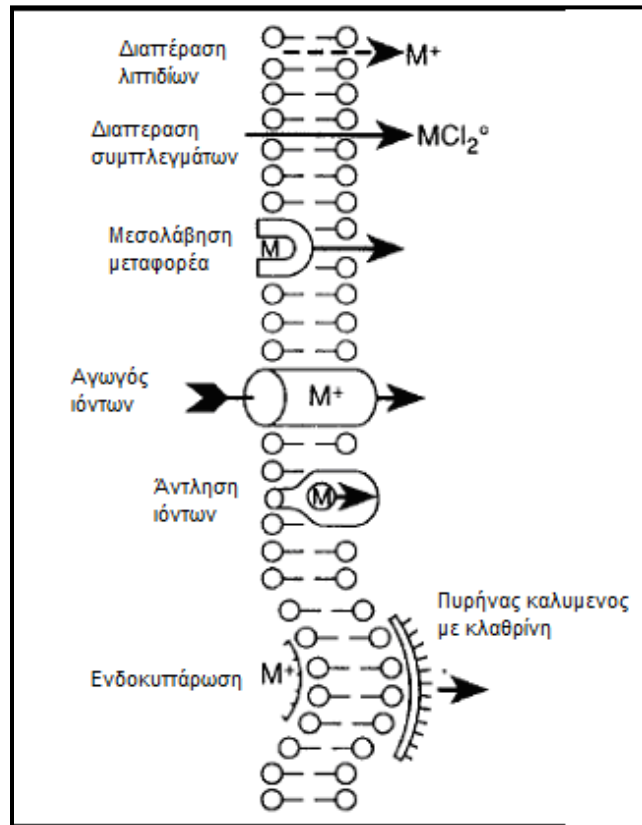
Κατόπιν διεξαγωγής αρκετών εργαστηριακών πειραμάτων τόσο προσομοίωσης όσο και ανάλυσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος όσον αφορά στην επίδραση των διαφόρων βιοκτόνων ουσιών των υφαλοχρωμάτων διαπιστώθηκε ότι η τοξικότητα των ουσιών αυτών δεν έχει αρνητική επίδραση μόνο στους οργανισμούς τους οποίους στοχεύει αλλά και σε πλήθος άλλων όπως μακρόφυτα και ψάρια.

Ο χαλκός χρησιμοποιείται ευρέως ως κυρίαρχο συστατικό στα υφαλοχρώματα νέας γενιάς μετά την απαγόρευση των οργανοκασσιτερικών ενώσεων. Αποτελεί βασικό συστατικό για την φυσιολογική ανάπτυξη της θαλάσσιας χλωρίδας και πανίδας. Ωστόσο, σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορεί να αποτελέσει κατασταλτικό παράγοντα για ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς.

Σε εργαστηριακές μελέτες οικοτοξικότητας με δείγμα υφαλοχρώματος με βάση τον χαλκό, διαπιστώθηκε υψηλή οξεία τοξικότητα, αλλά και ενδείξεις χρόνιας τοξικότητας του οργανισμού ελέγχου *Artemia salina* (Katranitsas et al., 2003). Εκτός από την θανάτωση μέρους των οργανισμών κατά την τυποποιημένη δοκιμή τοξικότητας, παρατηρήθηκε και μείωση της ενζυματικής τους δραστηριότητας. Τα ένζυμα μεμβράνης, όπως είναι οι ΑΤΡάσες που πραγματοποιούν την μεταφορά ιόντων με παράλληλη παραγωγή ενέργειας, θεωρούνται ως καλός δείκτης μέτρησης της τοξικότητας των χημικών ουσιών στους οργανισμούς. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν μια άμεση συσχέτιση του ποσοστού της θνησιμότητας των οργανισμών ελέγχου σε σχέση με την επιφάνεια της βαφής στην οποία εκτέθηκαν, γεγονός που αποδεικνύει σθεναρά την τοξικότητα της ανάλογης ουσίας.

Η τοξικότητα αυτού του είδους των βαφών οφείλεται στην συνεχή απελευθέρωση ιόντων χαλκού Cu^+ στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται εύκολα σε Cu^{2+} το οποίο αποτελεί την πλέον κοινή μορφή διαλυμένου χαλκού στο θαλάσσιο περιβάλλον (Hall and Anderson, 1999). Το ιόν του χαλκού Cu^{2+} θεωρείται ιδιαίτερα τοξικό είδος (Νικολαΐδης, 2005). Η είσοδος των ιόντων Cu^{2+} στα κύτταρα συνοδεύεται από αναγωγή τους σε ιόντα Cu^+ τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια με τις ομάδες

σουλφιδριλίων. Στην Εικόνα 2.5 παρουσιάζονται οι διάφοροι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την ροή των μεταλλικών ιόντων διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης.



Εικόνα 2.5. Μηχανισμοί εισδοχής μεταλλικών ιόντων διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης (Phillips, 1995).

Τα ATP ένζυμα περιέχουν τέτοια σύμπλοκα και έτσι εξηγείται η ανάσχεση της δραστηριότητάς τους που παρατηρήθηκε από τις πειραματικές δοκιμές. Εξάλλου, η δέσμευση των ιόντων του χαλκού στις ομάδες σουλφιδριλίων των ενζύμων προκαλεί αλλαγές στη δομή τους που εμποδίζουν την μεταφορά ιόντων απαραίτητων για τη λειτουργία των κυττάρων (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , κλπ).

Η χρήση του Irgarol 1051 έχει ήδη απαγορευτεί στις Βερμούδες εξαιτίας της οξείας τοξικότητας στα κοράλια (Carbery et al. 2006). Έχει αποδειχθεί μετά από δοκιμές σε θαλάσσιους οργανισμούς ότι η πυριθειόνη του ψευδαργύρου αποτελεί βιοκτόνο ουσία ιδιαίτερα τοξική (Turley et al., 2000). Από μελέτη με έμβρυα ψαριών (Goka, 1999) που εκτέθηκαν σε πυριθειόνη ψευδαργύρου, παρατηρήθηκαν σημαντικές τερατογενετικές επιδράσεις σε οργανισμούς που βρίσκονταν στο στάδιο της προνύμφης, για συγκεντρώσεις της τάξης των 3-10 $\mu\text{g/l}$ (9-31 nM), τη στιγμή που σε παρόμοια μελέτη με

TBT (Bentivegna and Piatkowski, 1998), η κρίσιμη συγκέντρωση ήταν της τάξης των 71 nM TBT.

Επιπλέον, ο συνδυασμός της πυριθειόνης του χαλκού και ψευδαργύρου διαπιστώθηκε να έχει συνεργιστικό ρόλο όσον αφορά στην τοξικότητα επί του οργανισμού ελέγχου *Artemia salina* (Koutsaftis and Aoyama, 2007). Επίσης, ερευνητές που μελέτησαν τη συνεργιστική δράση της πυριθειόνης του ψευδαργύρου με το χαλκό αναφορικά με την οικοτοξικότητά του, με τη χρήση δειγμάτων θαλάσσιων οργανισμών (διάτομα *Thalassiosira pseudonana*, προνύμφες πολυχαιτών *Hydroides elegans* και αμφίποδα *Elasmopus rapax*), διαπίστωσαν ότι ο συνδυασμός αυτών των δυο συστατικών είναι ιδιαίτερα οικοτοξικός (Bao et al., 2008).

Επίσης, επειδή η πυριθειόνη του ψευδαργύρου και του χαλκού εύκολα μπορούν να φωτολυθούν, ο κίνδυνος από τις εν λόγω ουσίες για τους θαλάσσιους οργανισμούς είναι μικρός. Ωστόσο, είναι ανάγκη να μελετηθεί η τοξικότητα και ο ρυθμός θνησιμότητας των μεταβολιτών τους σε περιοχές όπου η ηλιακή ακτινοβολία είναι περιορισμένη (Maraldo and Dahllöf, 2004).

Αξίζει να σημειωθεί και ο μετασχηματισμός της πυριθειόνης του ψευδαργύρου σε πυριθειόνη του χαλκού όταν απελευθερωθεί σε θαλάσσιο περιβάλλον (Nakajima and Yasuda, 1990; Maraldo and Dahllöf, 2004).

3. ΑΡΧΕΣ ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΑΣ

3.1 Δείκτες τοξικότητας

Προκειμένου να εκτιμηθεί η τοξικότητα μιας χημικής ουσίας απαιτείται η διενέργεια μιας σειράς βιοδοκιμών. Στα χερσαία οικοσυστήματα χρησιμοποιούνται ποντίκια ή αρουραίοι και η χορήγηση της ουσίας πραγματοποιείται συνήθως από το στόμα. Άλλες οδοί έκθεσης σε χημικές ουσίες των πειραματόζων, είναι το αναπνευστικό σύστημα, επιδερμικά, στοματικά και ενέσιμα. Η τοξική ουσία εμφανίζει το μεγαλύτερο τοξικό αποτέλεσμα όταν εισαχθεί ενδοφλέβια.

Χρησιμοποιούνται τουλάχιστον δέκα ζώα για κάθε δόση, ενώ το εύρος των δόσεων είναι μεγάλο. Η χαμηλότερη δόση σκοτώνει το 1% των ζώων ενώ η ψηλότερη λιγότερο του 100%. Η καμπύλη που παριστάνει τον % αριθμό των θανάτων ως προς τη δόση είναι κανονική. Η διάμεσος τιμή της δίνει την Lethal Dose LD50 (Klaasen 1986).

Στα υδατικά οικοσυστήματα χρησιμοποιούνται μέθοδοι ανάλογες με αυτές που χρησιμοποιούνται και στα χερσαία οικοσυστήματα. Μια βασική διαφορά αποτελεί το γεγονός ότι στο υδατικό σύστημα οι οργανισμοί εν γένει εκτίθενται κυρίως μέσω της επαφής του οργανισμού με το νερό και λιγότερο μέσω της τροφής. Κατά συνέπεια η τοξικότητα εκφράζεται συνήθως ως LC50 (συγκέντρωση στο νερό) παρά ως δόση από το στόμα ή συγκέντρωση στην τροφή.

LD50 (Lethal Dose)

Είναι η δόση της τοξικής ουσίας (σε mg τοξικής ουσίας / Kgr σωματικού βάρους), που προκαλεί το θάνατο στο 50% του πληθυσμού που έρχεται σε επαφή με την τοξική ουσία.

ED50 (Effective Dose)

Είναι η δόση μιας ουσίας που προκαλεί κάποιο επιθυμητό αποτέλεσμα (πχ. Αναισθησία), στο 50% των ζώων που εκτίθενται σ' αυτήν.

TD 50 (Toxic Dose)

Είναι η δόση της ουσίας που προκαλεί κάποιο τοξικό αποτέλεσμα (π.χ. βλάβη στο συκώτι), στο 50% του πληθυσμού που εκτίθεται σε αυτή.

Είναι ένας δείκτης που δείχνει το χρόνο που απαιτείται για το θάνατο του 50% των ζώων που εκτέθηκαν σε τοξική ουσία. Η LT50 δείχνει το χρόνο δράσης μιας χημικής ουσίας αλλά δε δείχνει αν μια χημική ουσία είναι τοξικότερη μιας άλλης. Όταν τα ζώα εκτίθενται στις χημικές ουσίες μέσω του αέρα που αναπνέουν ή του νερού που διαβιώνουν (π.χ. ψάρια), η δόση που λαμβάνουν δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί. Στις περιπτώσεις αυτές καθορίζεται η συγκέντρωση του χημικού στο νερό ή στον αέρα.

LC50 (Lethal concentration)

Είναι η συγκέντρωση της τοξικής ουσίας (σε μονάδες συγκέντρωσης) που προκαλεί το θάνατο στο 50% του πληθυσμού που εκτίθεται στην τοξική ουσία.

EC50 (Effective concentration)

Η συγκέντρωση δραστικής ουσίας στην τροφή που προκαλεί ορατά συμπτώματα. Τα συμπτώματα που καταγράφονται είναι κυρίως βιοχημικά και ιστολογικά (νεκροψία επιζώντων).

3.2. Κατηγορίες τοξικότητας

Υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες τοξικότητας (Klassen 1986):

Οξεία: Έκθεση στην χημική ουσία για χρονικό διάστημα από 24 - 48h. Η χορήγηση γίνεται μόνο μια φορά ή και περισσότερες όταν η τοξική ουσία είναι ελαφρά τοξική. Όταν η έκθεση γίνεται μέσω του αναπνευστικού συστήματος, διαρκεί λιγότερο από 24 h και συνηθέστερα 4 h.

Υποξεία: Επαναλαμβανόμενη έκθεση στη χημική ουσία για ένα μήνα ή λιγότερο.

Υποχρόνια: Επαναλαμβανόμενη έκθεση στη χημική ουσία για ένα έως τρεις μήνες.

Χρόνια: Επαναλαμβανόμενη έκθεση στη χημική ουσία για περισσότερο των τριών μηνών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι παραπάνω δείκτες δεν είναι σταθεροί αλλά εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως το είδος, το φύλλο και η ηλικία του πειραματόζωου, αλλά και από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η έκθεση σε άλλες χημικές ουσίες, κ.τ.λ.

3.3. Επιλογή μεθόδου δοκιμής τοξικότητας αναλόγως του πειραματικού περιβάλλοντος

Προκειμένου να ελεγχθεί η το μέγεθος της τοξικότητας ενός δείγματος προερχόμενο από ρυπασμένο περιβάλλον όπως υγρά και στερεά απόβλητα, έχει προβλεφθεί και η ανάλογη προτυποποίηση ανά περίπτωση.

Μια χαρακτηριστική κατηγορία δοκιμών τοξικότητας αποτελεί η παρακολούθηση της ενζυματικής δραστηριότητας (ATPase and Mg^{2+} -ATPase activity) οργανισμών που εκτίθενται σε τοξική συγκέντρωση μικρότερη της LC_{50} . Η μείωση ή ανάσχεση της ενζυματικής δραστηριότητας αποτελεί ισχυρή ένδειξη χρόνιας τοξικότητας. Από μελέτη με συνδυασμό παρατήρησης οξείας και χρόνιας τοξικότητας (Katranitsas et al., 2003), φαίνεται να υπάρχει άμεση συσχέτιση οξείας και χρόνιας τοξικότητας. Πράγματι, η μέτρηση της ανάσχεσης της ενζυματικής δραστηριότητας πραγματοποιείται σε συνέχεια της δοκιμής οξείας τοξικότητας στα δείγματα των οργανισμών που παρουσιάζουν ποσοστό θανάτωσης μικρότερο του 50% και δείχνει ότι οι οργανισμοί που δεν υφίστανται οξεία τοξικότητα, θα υποφέρουν από χρόνια τοξικότητα όπως αποδεικνύεται από την ανάσχεση της ενζυματικής τους δραστηριότητας.

Στους κάτωθι πίνακες παρατίθενται όλες οι περιπτώσεις οι οποίες αφορούν στους ενδεικνυόμενους ανά κατηγορία ελέγχους με τη χρήση ανάλογων βιοδεικτών για θαλάσσιο περιβάλλον.

ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

Trophic level	Group of organismss	Toxcit	Type of test	Test criterion	Test duration	Test species
Producers	Micro-algae	Marine Algaltoxkit	Short-chronic	Growth inhibition	72h	<i>Phaedactylum tricornutum</i>
Consumers	Rotifers Crustaceans	Rotoxkti M Artoxkit M	Acute Acute	Mortality Mortality	24-48h 24h	<i>Brachionus plicatilis</i> <i>Artemia salina</i>
Decomposers	Bacteria	Toxi-Screening Kit	Acute	Inhibition of luminescence	30min	<i>Vibrio fischeri</i>

ΣΤΕΡΕΟ ΙΖΗΜΑ

Trophic level	Group of organismss	Toxcit	Type of test	Test criterion	Test duration	Test species
Producers		No specific Toxkit available				
Consumers	Crustaceans	Ostracodtoxkit	Short-chronic	Mortality Growth inhibition	6 days	<i>Heterocypris incongruens</i>
Decomposers	Bacteria	No specific Toxkit available		Inhibition of luminescence		

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Οργανισμός ελέγχου

Για την μέτρηση της οικοτοξικότητας των δύο υφαλοχρωμάτων Intersmooth 360 και Ecomar AF 3000 χρησιμοποιήθηκαν ως οργανισμοί ελέγχου οι καρκινοειδείς οργανισμοί *Artemia salina* (*Artemia franciscana*) που διακρίνονται στην **Εικόνα 4.1** που ακολουθεί. Τα δείγματα του οργανισμού παραλαμβάνονται στη μορφή αυγών σε κατάλληλη συσκευασία ARCOXKIT MTM, και ύστερα από κατάλληλη περίοδο εκκόλαψης των αυγών προκύπτει ο βιοδείκτης *Artemia salina*.



Εικόνα 4.1. Ο βιοδείκτης *Artemia salina* σε πλήρη ανάπτυξη (αριστερά) μετά την εκκόλαψη και σε μορφή αυγών (δεξιά) όπως παραλαμβάνονται. (ARCOXKIT MTM).

Οι ανωτέρω οργανισμοί εντοπίζονται σε αλμυρά νερά λιμνών ενώ δεν είναι δυνατή η επιβίωσή τους σε γλυκά νερά όπου και πεθαίνουν περίπου μέσα σε μία ώρα (http://en.wikipedia.org/wiki/Artemia_salina). Απαντώνται σε διάφορους τύπους όπως η *Artemia salina* (Μεσογειακή), *Artemia franciscana* (Αμερικάνικη), καθώς και δυο ποικιλίες παρθενογεννητικών (διπλοειδή και τετραπλοειδή). Τρέφονται με μικροοργανισμούς όπως άλγη και βακτήρια. Υπάρχουν δυο τύποι αυγών, ένας τύπος με λεπτό κέλυφος ο οποίος αναπαράγεται άμεσα και ένας τύπος με χοντρό κέλυφος. Το είδος αυτό των αυγών μπορεί να παραμείνει σε αδρανή κατάσταση σε κύστες ακόμη και για αρκετά χρόνια, μέχρι να εισέλθει σε θαλάσσιο περιβάλλον οπότε και ενεργοποιείται.

Το πλεονέκτημα αυτού του είδους βιοδεικτών είναι εμφανές, αφού δεν απαιτείται συνεχής δαπανηρή και χρονοβόρα διατήρηση ζώντων οργανισμών (Kanwar, 2007).

Επίσης σημαντική ιδιότητα των συγκεκριμένων οργανισμών αποτελεί η προσαρμοστικότητά τους σε ένα ιδιαίτερα πλατύ εύρος συνθηκών θερμοκρασίας (6-35 °C) και αλατότητας (5-250 g/L) (Koutsaftis and Aoyama, 2008).

Η προσαρμοστικότητα και ανθεκτικότητα αυτών των οργανισμών, τα καθιστά ιδανικούς βιοδείκτες για πειράματα οικοτοξικότητας σε θαλάσσιο περιβάλλον.

4.2 Μεθοδολογία

Οι οργανισμοί αρχικά όπως αναφέρθηκε ανωτέρω βρίσκονται υπό τη μορφή αυγών μέσα σε kit και σε συνθήκες διατήρησης στους περίπου 4°C. Προκειμένου να εκκολαφθούν απαιτείται η παρέλευση μιας ημέρας πριν τη διεξαγωγή του πειράματος. Σκοπός του πειράματος ήταν η εύρεση της θανάσιμης συγκέντρωσης που θανατώνει το 50% των οργανισμών (24 or 48 h Lethal Concentration, LC₅₀).

Επιλέχθηκαν δυο αντιπροσωπευτικοί τύποι υφαλοχρωμάτων με την ονομασία Intersmooth 360 και Ecomar AF 3000 των εταιρειών International S.A. και Wilckens S.A. αντίστοιχα που κυκλοφορούν στο εμπόριο προκειμένου να εκτιμηθεί η οικοτοξικότητα τους.

Με αυτούς τους τύπους υφαλοχρωμάτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές οικοτοξικότητας με χρήση του θαλάσσιου οργανισμού *Artemia salina*, οργανισμός που θεωρείται πρότυπος για δοκιμές οξείας τοξικότητας (24-48 h).

Η μεθοδολογία της εργαστηριακής δοκιμής οικοτοξικότητας είναι αυτή που προτείνεται από τους Persoone και Castritsi-Catharios (Persoone and Castritsi-Catharios, 1989) και βασίζεται στην εύρεση του λόγου της βαμμένης επιφάνειας (mm²) προς τον όγκο θαλασσινού νερού (ml) που προκαλεί τη θανάτωση του 50% των δειγμάτων των οργανισμών (S/V-LC₅₀). Η συγκεκριμένη διαδικασία αν και είναι σχετικά απλή, ωστόσο δίνει αξιόλογα στοιχεία σχετικά με την τοξικότητα του δείγματος και κατά συνέπεια δύνανται να προκύψουν πολύ χρήσιμα συμπεράσματα.

Η ανωτέρω εργαστηριακή δοκιμή εκτιμά την οξεία τοξικότητα του δείγματος ενώ για την μέτρηση της χρόνιας τοξικότητας προτείνονται διάφορες πρότυπες μέθοδοι από την EPA (U.S. Environmental Protection Agency, 1986).

Οι δυο τύποι υφαλοχρωμάτων που δοκιμάστηκαν, περιέχουν τέσσερις από τις πιο κοινές βιοκτόνες ουσίες:

- Οξείδιο του χαλκού (Cu_2O), που αποτελεί όπως έχει ήδη αναφερθεί την κύρια βιοκτόνο ουσία σχεδόν όλων των τύπων υφαλοχρωμάτων
- Πυριθειόνη του ψευδαργύρου (zinc pyithione-ZP)
- Diuron (Di)
- Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)

Στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί αναφέρονται τα συστατικά που περιέχουν οι δυο τύποι υφαλοχρωμάτων όπως ορίζονται από τους κατασκευαστές τους. Το ειδικό βάρος αναφέρεται στο λόγο της πυκνότητας του εν λόγω υγρού προς την πυκνότητα του νερού ($\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$).

Πίνακας 4.1. Συστατικά των δυο τύπων υφαλοχρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν όπως ορίζονται από τους κατασκευαστές.

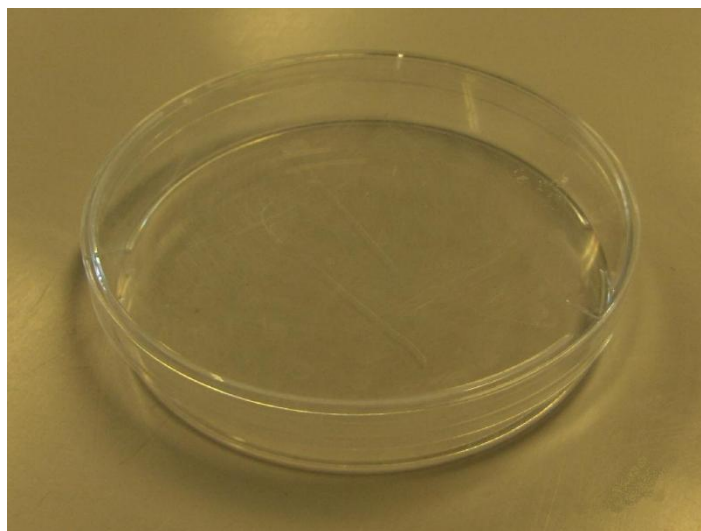
1ος τύπος υφαλοχρώματος		2ος τύπος υφαλοχρώματος	
Συστατικό	Περιεκτικότητα (% όπως ορίζει ο κατασκευαστής)	Συστατικό	Περιεκτικότητα (% όπως ορίζει ο κατασκευαστής)
4-μέθυλπενταν-2-όνη	2.5-10	4-μέθυλπεντα-2-όνη	2.5-5
Αιθυλ-βενζένιο	2.5-10	Αιθυλ-βενζένιο	2.5-5
Οξείδιο του χαλκού (Cu_2O)	25-50	Οξείδιο του χαλκού (Cu_2O)	25-50
Ξυλένιο	10-25	Ξυλένιο	20-25
Μεθανόλη	0-1	Diuron	0.5-1
Βούταν-1-όλη	2.5-10	Ρητίνη	10-12.5
Πυριθειόνη του ψευδαργύρου	2.5-10	Οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)	2.5-5
Ειδικό βάρος	1.529	Ειδικό βάρος	1.68

4.3 Πειραματικός σχεδιασμός

Αρχικά, προκειμένου να εκτιμηθεί η βαμμένη επιφάνεια ανά όγκο θαλασσινού νερού η οποία θα δώσει αποτελέσματα θνησιμότητας του βιοδείκτη εύρους πλησίον του 50 πραγματοποιήθηκε η διενέργεια προπαρασκευαστικών πειραμάτων, διαδικασία η οποία είναι αρκετά σημαντική προκειμένου να εκτιμηθούν οι συνθήκες των πειραμάτων τα οποία θα ακολουθήσουν.

Έπειτα από αυτό το προπαρασκευαστικό βήμα, ετοιμάστηκαν τα δοκίμια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία. Συγκεκριμένα, για τη δοκιμή τοξικότητας των υφαλοχρωμάτων, βάφτηκαν 4x3 (3 ανά κλάση επιφάνειας) τεμάχια PVC, διαφορετικής επιφάνειας με τιμές από 400 mm² (20x20 mm) έως 1600 mm² (40x40 mm), αντίστοιχα. Τα βαμμένα δοκίμια αφέθηκαν σε σκοτεινό μέρος να στεγνώσουν για 24 ώρες, ενώ παράλληλα ξεκίνησε η διαδικασία της επώασης των οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*).

Οι οργανισμοί ελέγχου πρέπει να εκκολαφθούν περίπου 24 - 30 ώρες πριν την διεξαγωγή του πειράματος οικότοξικότητας. Παραλαμβάνονται σε μορφή αυγών και τοποθετούνται σε πλαστικό δίσκο petri (petri dish, Εικόνα 4.2) και στη συνέχεια προστίθεται θαλασσινό νερό. Στη συνέχεια, ο δίσκος petri τοποθετείται κάτω από πηγή φωτός (1000-4000 lux) και αρχίζει η διαδικασία της επώασης. Η επώαση αρχίζει μετά από 18-20 ώρες, ενώ μετά από 30 ώρες οι περισσότεροι οργανισμοί έχουν αποκτήσει πλήρη κινητικότητα. Η επώαση των οργανισμών ελέγχου έγινε με θαλασσινό νερό το οποίο συλλέγονταν την ίδια ημέρα από την παραλία του Καλαθά που βρίσκεται στο δημοτικό διαμέρισμα του Δήμου Ακρωτηρίου στα Χανιά. Αξίζει να σημειωθεί ότι η εν λόγω παραλία έχει επανειλημμένα ελεγχθεί από εργαστήριο του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος (Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας) και έχει διαπιστωθεί η καλή ποιότητα, των νερών της.



Εικόνα 4.2. Πλαστικός δίσκος petri ή τριβλίο (www.labandscience.com)

Στη συνέχεια, τα τριβλία γεμίζονται με 20 ml θαλασσινού νερού και τοποθετούνται σε στήλες των τεσσάρων όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 4.3. Η πρώτη στήλη ονομάζεται στήλη ελέγχου (control) γιατί σε αυτήν τοποθετούνται μόνο οργανισμοί ελέγχου (*Artemia salina*) και όχι η προς εξέταση ουσία. Η στήλη ελέγχου χρησιμοποιείται για να επιβεβαιωθεί ότι η θνησιμότητα των οργανισμών ελέγχου οφείλεται αποκλειστικά στην τοξική ουσία και όχι σε τυχόν «αστάθμητους» παράγοντες (πχ μεγάλες αυξομειώσεις θερμοκρασίας, ελλιπής φωτισμός, έλλειψη θρεπτικού υλικού, κλ). Πράγματι, στην περίπτωση που μετά το πέρας της δοκιμής, το ποσοστό θνησιμότητας στη στήλη ελέγχου υπερβαίνει το 10%, η πειραματική διαδικασία θεωρείται αποτυχημένη και πρέπει να επαναληφθεί.

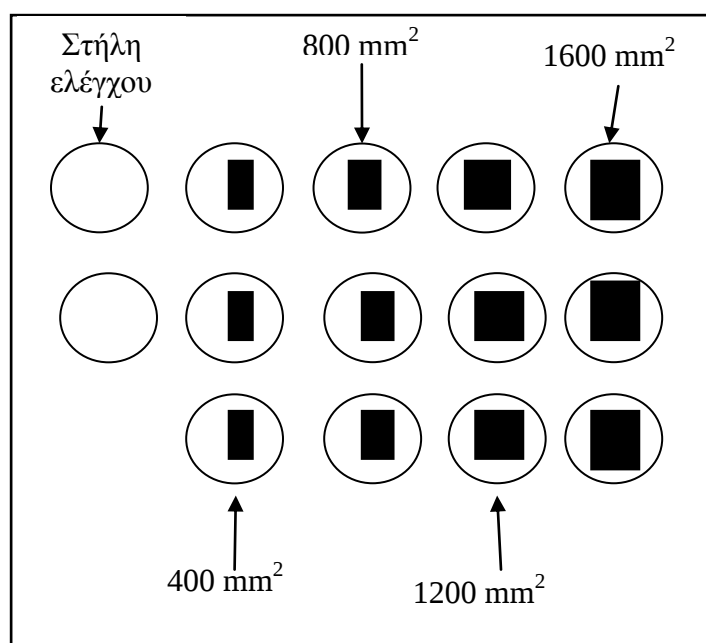
Μετά την πλήρωση των τριβλίων με θαλασσινό νερό, σε κάθε τριβλίο μεταφέρονται με την μικροπιπέτα περίπου 15 οργανισμοί ελέγχου από το τριβλίο της επώασης. Αφού μεταφερθούν οι οργανισμοί ελέγχου, τοποθετούνται τα βαμμένα δοκίμια κατά αύξουσες κλάσεις και αρχίζει η πειραματική διαδικασία η οποία συνίσταται στις κάτωθι περιπτώσεις:

- Πειράματα διάρκειας 48h σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε κάθε πείραμα
- Πειράματα διάρκειας 72h σε θερμοκρασία 25° C και εκχύλιση (leaching) 24h προ τοποθέτησης βιοδεικτών

- Πειράματα διάρκειας 96h σε θερμοκρασία 25° C και εκχύλιση (leaching) 48h προ τοποθέτησης βιοδεικτών
- Πειράματα διάρκειας 72h σε θερμοκρασία 25° C, εκχύλιση (leaching) 24h προ τοποθέτησης βιοδεικτών και ανάδευση καθόλη τη διάρκεια του πειράματος
- Πειράματα διάρκειας 96h σε θερμοκρασία 25° C, εκχύλιση (leaching) 48h προ τοποθέτησης βιοδεικτών και ανάδευση καθόλη τη διάρκεια του πειράματος.

Τα τριβλία τοποθετούνται σε κλίβανο ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ανά περίπτωση σταθερή θερμοκρασία ενώ να φωτίζονται συνεχώς με επαρκή πηγή φωτισμού η οποία έχει τοποθετηθεί εντός του κλιβάνου. Μετά το πέρας των 48 ωρών καταμετρώνται οι ζωντανοί και νεκροί οργανισμοί και με στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων υπολογίζεται η μέση θανάσιμη συγκέντρωση. Ως νεκροί θεωρούνται οι οργανισμοί που δεν παρουσιάζουν καμία ένδειξη κινητικότητας για πάνω από 10'' παρατήρησης.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών τοξικότητας των δυο τύπων υφαλοχρωμάτων και εκτιμάται ποσοτικά η τοξικότητάς τους.



Εικόνα 4.3. Διάταξη των τριβλίων για την πειραματική εκτίμηση της οικοτοξικότητας των υφαλοχρωμάτων (με μαύρα ορθογώνια οι βαμμένες επιφάνειες με αυξανόμενη βαμμένη επιφάνεια από αριστερά προς τα δεξιά).

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Μετρήσεις ανά κατηγορία πειράματος

Τα αποτελέσματα ανά κατηγορία πειράματος τα οποία διεξήχθησαν παρουσιάζονται κάτωθι:

Πειράματα διάρκειας 48h σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε κάθε πείραμα

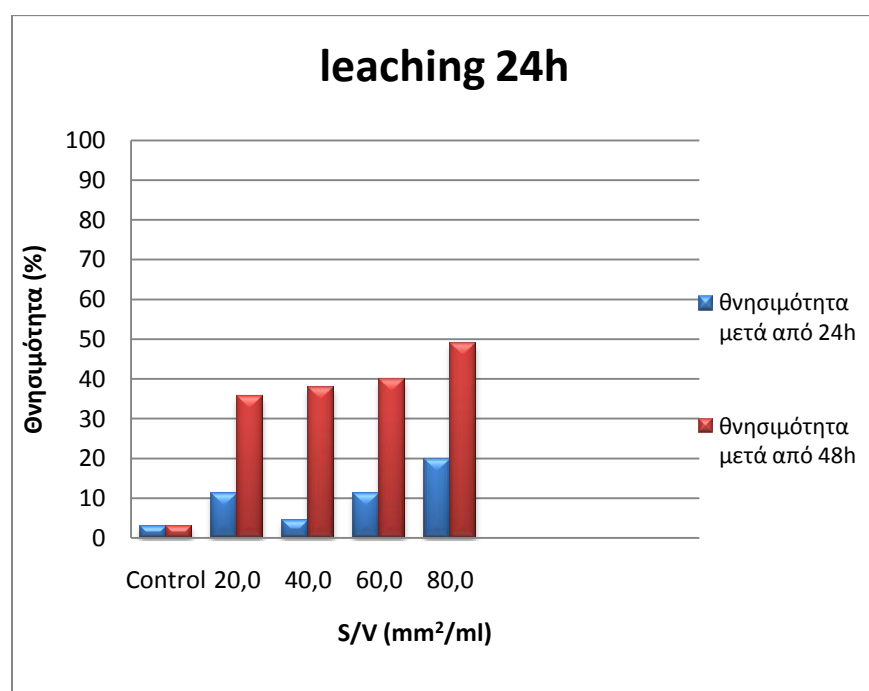
Στην υπόψη κατηγορία πειραμάτων πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων σε θερμοκρασίες 15° C, 25° C και 35° C. Σκοπός ήταν έλεγχος της επίδρασης της θερμοκρασίας στην θνησιμότητα των οργανισμών ελέγχου. Τα αποτελέσματα της καταμέτρησης των πεθαμένων βιοδεικτών έδειξε ότι η θερμοκρασία δεν επιδρά στην θνησιμότητα των τελευταίων. Συγκεκριμένα σε όλες τις κλάσεις διαπιστώθηκε θνησιμότητα παρόμοια των κλάσεων ελέγχου γεγονός το οποίο καταδεικνύει ότι σε στατικές συνθήκες (απουσία υδροδυναμικών φαινομένων) η θνησιμότητα των οργανισμών *Artemia salina* είναι ασήμαντη.

Πειράματα διάρκειας 72h σε θερμοκρασία 25° C και εκχύλιση (leaching) 24h προ τοποθέτησης βιοδεικτών

Στη συγκεκριμένη κατηγορία δοκιμών η τοποθέτηση των βιοδεικτών στα τριβλία πραγματοποιήθηκε αφού είχε προηγηθεί η τοποθέτηση των βαμμένων επιφανειών σε όλα τα τριβλία το γέμισμα των τελευταίων με θαλασσινό νερό 20 ml και η παρέλευση 24h. Σκοπός του συγκεκριμένου πειραματικού σχεδιασμού ήταν ο έλεγχος της επίδρασης του χρόνου της εκχύλισης υπό στατικές συνθήκες.

Πίνακας 5.1. Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας του υφαλοχρώματος Intersmooth 360.

	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί μετά 24h	Νεκροί οργανισμοί μετά 48h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 24h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 48h
Στήλη						
ελέγχου	Control	32	1	1	3.12	3.12
400 mm ²	20	45	5	16	11.11	35.55
800 mm ²	40	45	2	17	4.44	37.77
1200 mm ²	60	45	5	18	11.11	40
1600 mm ²	80	45	9	22	20	48.89

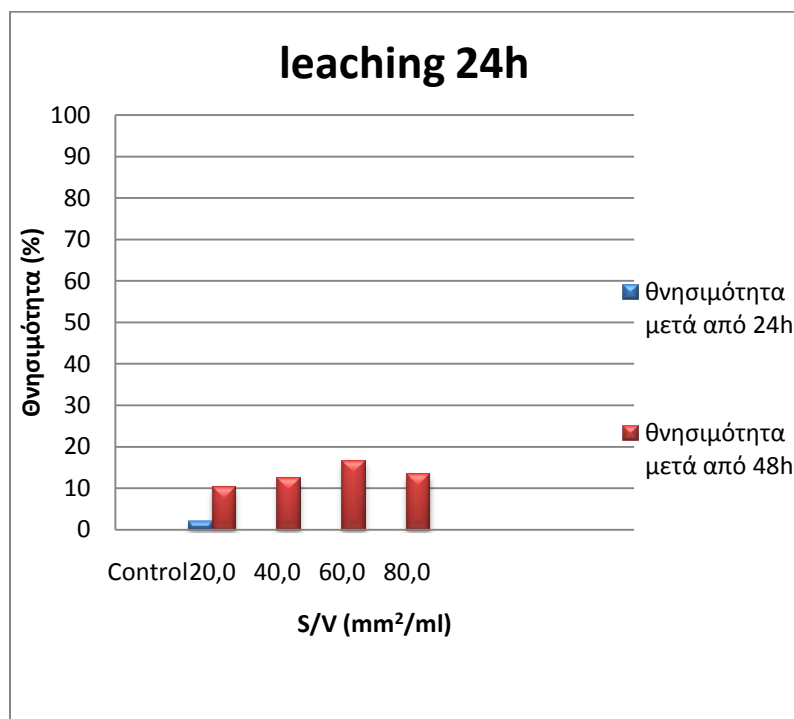


Διάγραμμα 5.1. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του υφαλοχρώματος INTERSMOOTH 369 συναρτήσει του λόγου S/V αφού έχει προηγηθεί του πειράματος εκχύλιση (leaching) 24h .

Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας του υφαλοχρώματος Ecomar AF3000.

	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί μετά 24h	Νεκροί οργανισμοί μετά 48h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 24h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 48h
Στήλη	Control	32	0	0	0	0

ελέγχου						
400 mm ²	20	48	0	5	2	10.41
800 mm ²	40	48	1	5	0	12.5
1200 mm ²	60	48	0	8	0	16.67
1600 mm ²	80	45	0	6	0	13.33



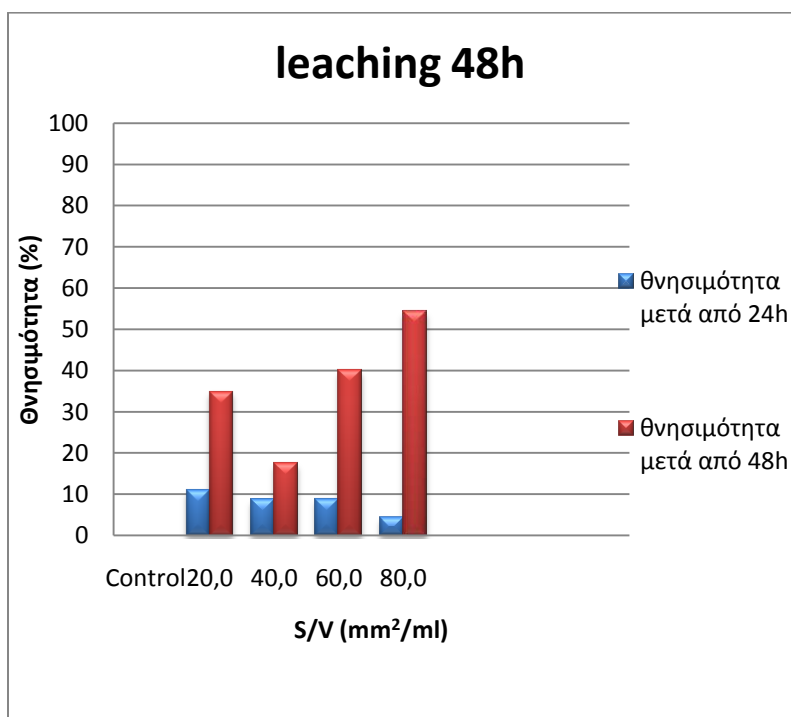
Διάγραμμα 5.2. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του υφαλοχρώματος Ecomar AF3000 συναρτήσει του λόγου S/V αφού έχει προηγηθεί του πειράματος εκχύλιση (leaching) 24h .

Πειράματα διάρκειας 96h σε θερμοκρασία 25° C και εκχύλιση (leaching) 48h προ τοποθέτησης βιοδεικτών

Όπως και στην προηγούμενη κατηγορία δοκιμών η τοποθέτηση των βιοδεικτών στα τριβλία πραγματοποιήθηκε αφού είχε προηγηθεί η τοποθέτηση των βαμμένων επιφανειών σε όλα τα τριβλία το γέμισμα των τελευταίων με θαλασσινό νερό 20 ml και η παρέλευση 48h. Σκοπός του συγκεκριμένου πειραματικού σχεδιασμού ήταν ο έλεγχος της επίδρασης του χρόνου της εκχύλισης υπό στατικές συνθήκες

Πίνακας 5.3. Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας του υφαλοχρώματος Intersmooth 360.

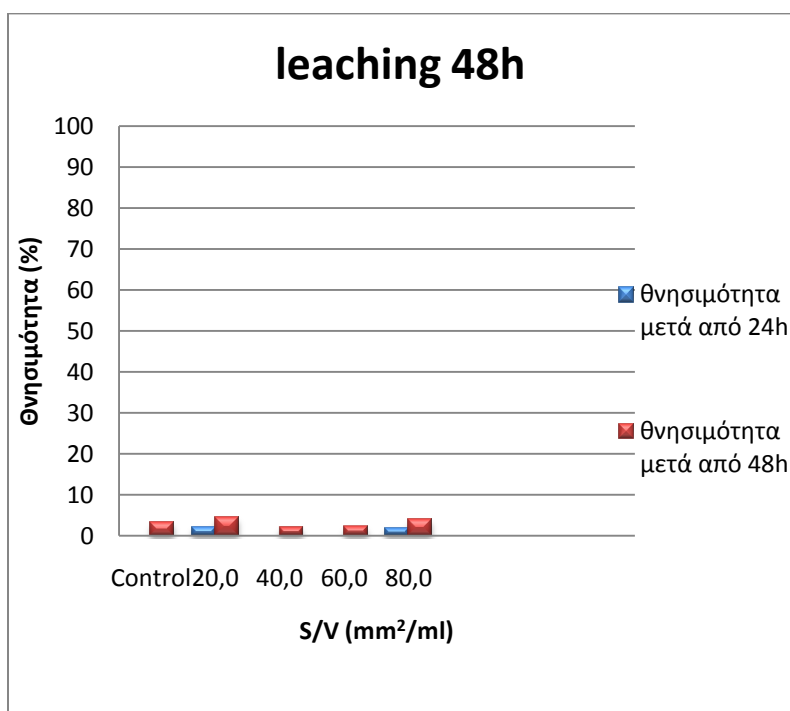
	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί μετά 24h	Νεκροί οργανισμοί μετά 48h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 24h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 48h
Στήλη						
ελέγχου	Control	30	0	0	0	0
400 mm ²	20	46	5	16	10.87	34.78
800 mm ²	40	46	4	8	8.7	17.39
1200 mm ²	60	45	4	18	8.89	40
1600 mm ²	80	46	2	25	4.35	54.35



Διάγραμμα 5.3. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του υφαλοχρώματος Intersmooth 360 συναρτήσει του λόγου S/V αφού έχει προηγηθεί του πειράματος εκχύλιση (leaching) 48h .

Πίνακας 5.4. Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας του υφαλοχρώματος Ecomar AF3000.

	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί μετά 24h	Νεκροί οργανισμοί μετά 48h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 24h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 48h
Στήλη						
ελέγχου	Control	32	0	1	0	3.33
400 mm ²	20	48	1	2	2.22	4.44
800 mm ²	40	48	0	1	0	2.08
1200 mm ²	60	48	0	1	0	2.27
1600 mm ²	80	45	1	2	1.96	3.92



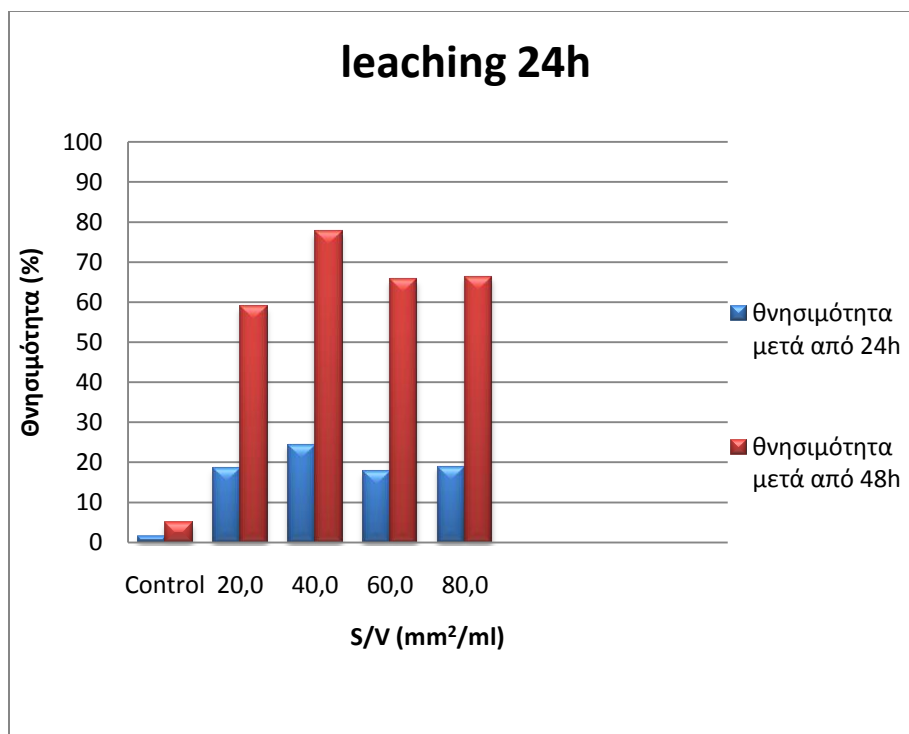
Διάγραμμα 5.4. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του υφαλοχρώματος Ecomar AF3000 συναρτήσει του λόγου S/V αφού έχει προηγηθεί του πειράματος εκχύλιση (leaching) 48h .

Πειράματα διάρκειας 72h σε θερμοκρασία 25°C, εκχύλιση (leaching) 24h προ τοποθέτησης βιοδεικτών και ανάδευση καθόλη τη διάρκεια του πειράματος

Ομοίως ως άνω ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία όσον αφορά στην τοποθέτηση των βιοδεικτών στα τριβλία αφού είχε προηγηθεί η τοποθέτηση των βαμμένων επιφανειών σε όλα τα τριβλία το γέμισμα των τελευταίων με θαλασσινό νερό 20 ml και η παρέλευση 24h. Η διαφορετικότητα των εν λόγω δοκιμών σε σχέση με τις ανωτέρω δοκιμές έγκειται στο γεγονός της χρησιμοποίησης συσκευής ανάδευσης πάνω στην οποία τοποθετήθηκαν τα τριβλία καθόλη τη διάρκεια του πειράματος. Η ρύθμιση πραγματοποιήθηκε στα 45RPM (45 στροφές το λεπτό). Σκοπός του συγκεκριμένου πειραματικού σχεδιασμού ήταν ο έλεγχος της επίδρασης του χρόνου της εκχύλισης υπό την επικράτηση υδροδυναμικών συνθηκών.

Πίνακας 5.5. Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας του υφαλοχρώματος Intersmooth 360.

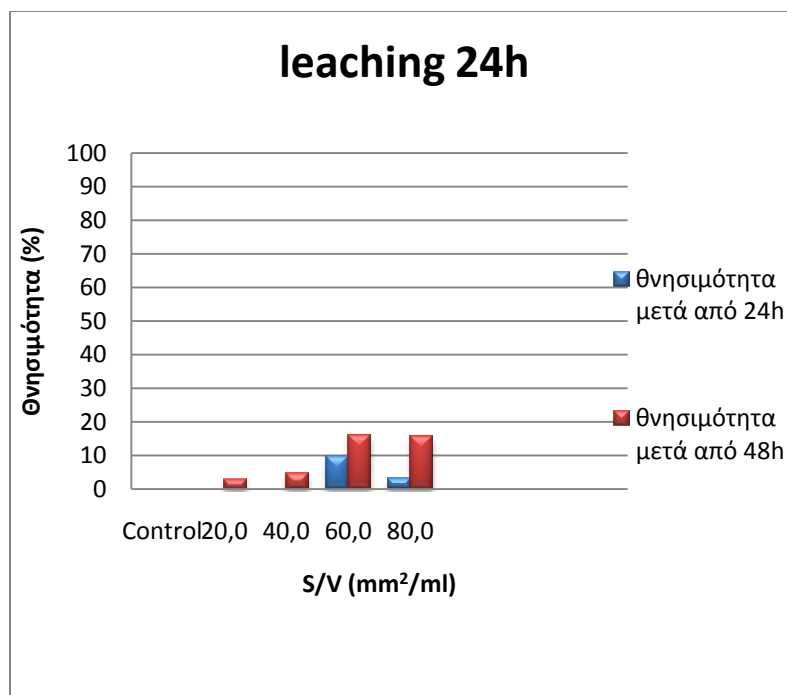
	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί μετά 24h	Νεκροί οργανισμοί μετά 48h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 24h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 48h
Στήλη ελέγχου	Control	62	1	3	1.61	4.84
400 mm ²	20	97	18	57	18.56	58.76
800 mm ²	40	94	23	73	24.47	77.66
1200 mm ²	60	96	17	63	17.71	65.63
1600 mm ²	80	95	18	63	18.95	66.32



Διάγραμμα 5.5. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του υφαλοχρώματος Intersmooth 360 συναρτήσει του λόγου S/V αφού έχει προηγηθεί του πειράματος εκχύλιση (leaching) 24h .

Πίνακας 5.6. Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας του υφαλοχρώματος Ecomar AF3000.

	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί μετά 24h	Νεκροί οργανισμοί μετά 48h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 24h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 48h
Στήλη						
ελέγχου	Control	31	0	0	0	0
400 mm ²	20	49	0	1	0	2.94
800 mm ²	40	44	0	2	0	4.54
1200 mm ²	60	44	3	5	9.67	16.13
1600 mm ²	80	46	1	5	3.12	15.62



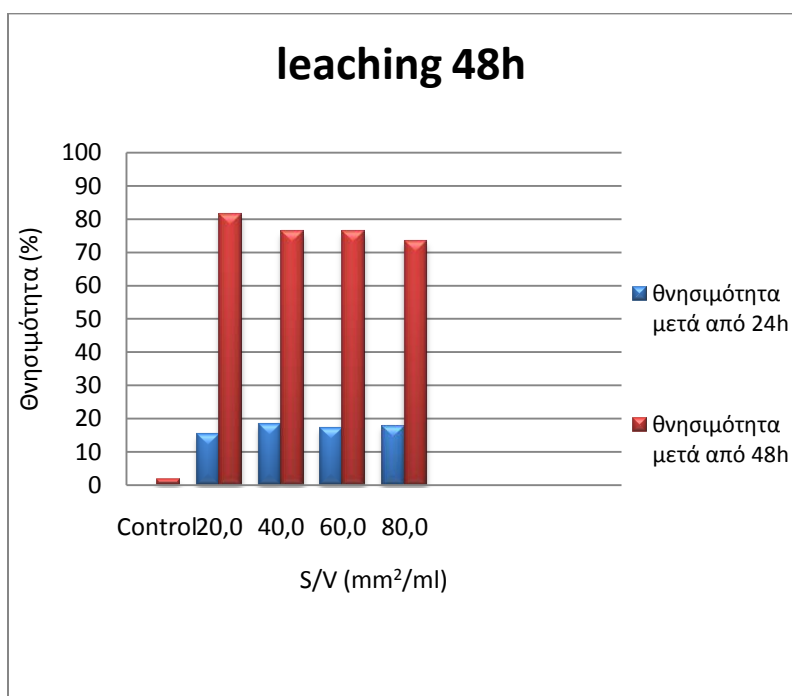
Διάγραμμα 5.6. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του υφαλοχρώματος Ecomar AF3000 συναρτήσει του λόγου S/V αφού έχει προηγηθεί του πειράματος εκχύλιση (leaching) 24h .

Πειράματα διάρκειας 96h σε θερμοκρασία 25ο C, εκχύλιση (leaching) 48h προ τοποθέτησης βιοδεικτών και ανάδευση καθόλη τη διάρκεια του πειράματος.

Ομοίως ως άνω ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία όσον αφορά στην τοποθέτηση των βιοδεικτών στα τριβλία αφού είχε προηγηθεί η τοποθέτηση των βαμμένων επιφανειών σε όλα τα τριβλία το γέμισμα των τελευταίων με θαλασσινό νερό 20 ml και η παρέλευση 48h. Η διαφορετικότητα των εν λόγω δοκιμών σε σχέση με τις ανωτέρω δοκιμές έγκειται στο γεγονός της χρησιμοποίησης συσκευής ανάδευσης πάνω στην οποία τοποθετήθηκαν τα τριβλία καθόλη τη διάρκεια του πειράματος. Η ρύθμιση πραγματοποιήθηκε στα 45RPM (45 στροφές το λεπτό). Σκοπός του συγκεκριμένου πειραματικού σχεδιασμού ήταν ο έλεγχος της επίδρασης του χρόνου της εκχύλισης υπό την επικράτηση υδροδυναμικών συνθηκών.

Πίνακας 5.7. Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας του υφαλοχρώματος Intersmooth 360.

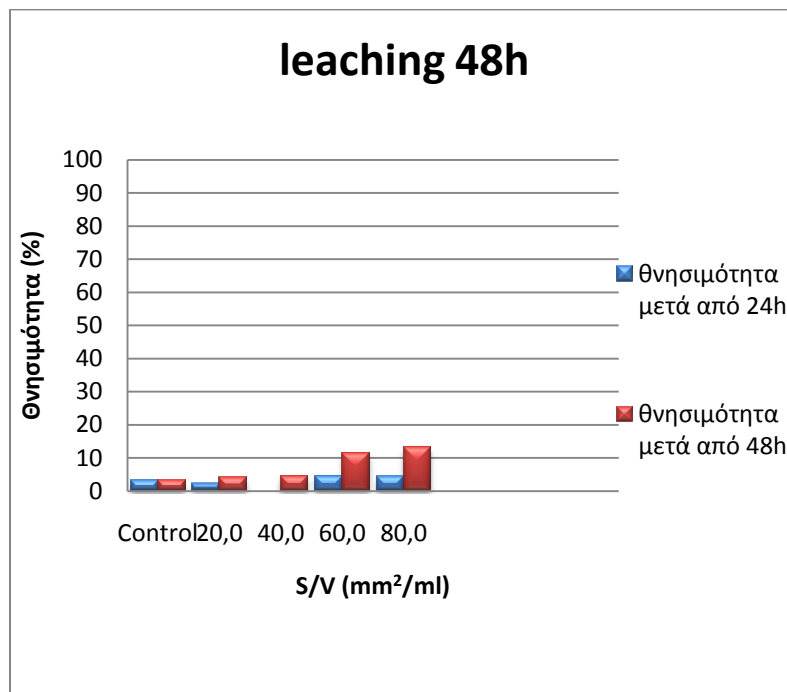
	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί μετά 24h	Νεκροί οργανισμοί μετά 48h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 24h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 48h
Στήλη						
ελέγχου	Control	60	0	1	0	1.67
400 mm ²	20	92	14	75	15.22	81.52
800 mm ²	40	93	17	71	18.28	76.35
1200 mm ²	60	93	16	71	17.20	76.35
1600 mm ²	80	79	14	58	17.72	73.42



Διάγραμμα 5.7. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του υφαλοχρώματος Intersmooth 360 συναρτήσει του λόγου S/V αφού έχει προηγηθεί του πειράματος εκχύλιση (leaching) 48h .

Πίνακας 5.8. Αποτελέσματα δοκιμής τοξικότητας του υφαλοχρώματος Ecomar AF3000.

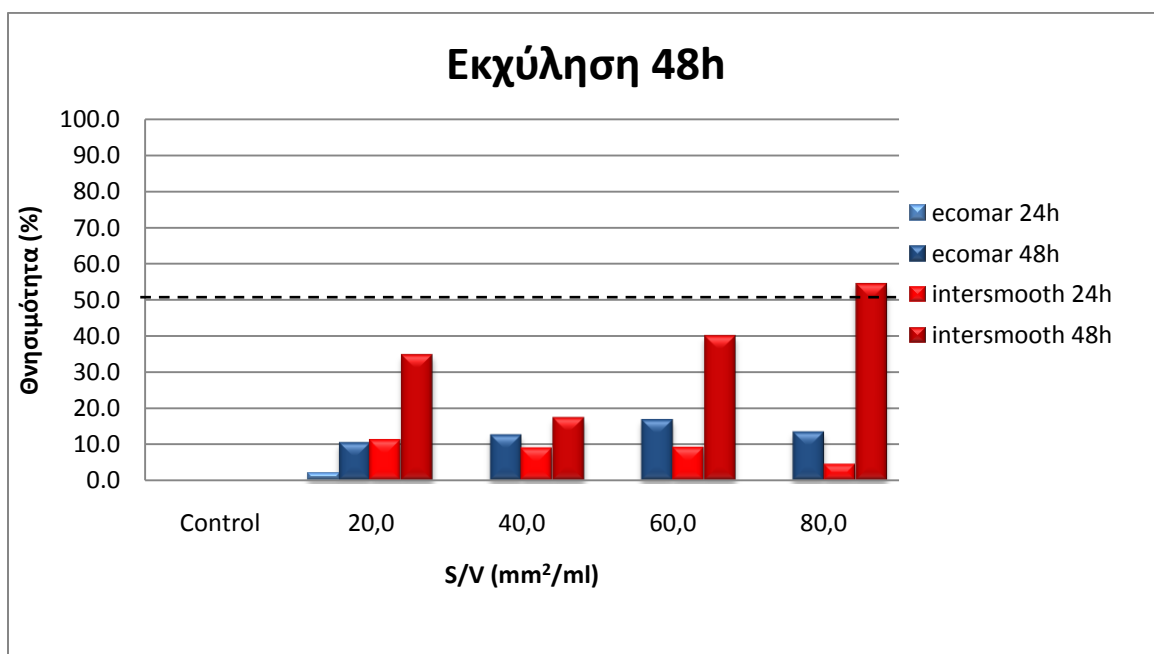
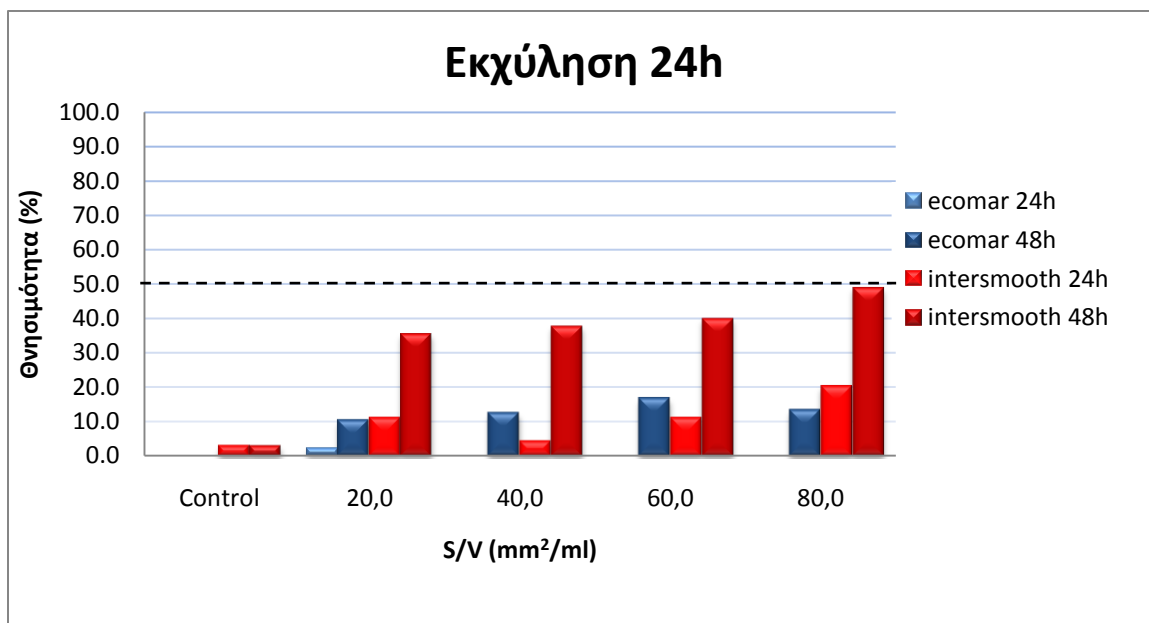
	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί μετά 24h	Νεκροί οργανισμοί μετά 48h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 24h	Θνησιμότητα οργανισμών (%) μετά 48h
Στήλη						
ελέγχου	Control	31	1	1	3.23	3.23
400 mm ²	20	49	1	2	2.04	4.08
800 mm ²	40	44	0	2	0	4.55
1200 mm ²	60	44	2	5	4.55	11.36
1600 mm ²	80	46	2	6	4.35	13.04



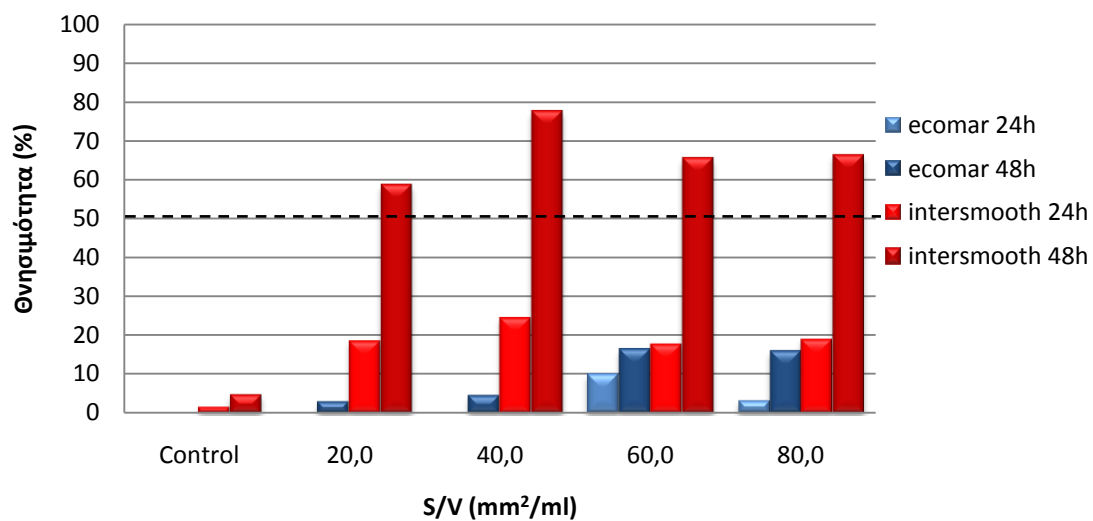
Διάγραμμα 5.8. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του υφαλοχρώματος Ecomar AF3000 συναρτήσει του λόγου S/V αφού έχει προηγηθεί του πειράματος εκχύλιση (leaching) 48h .

5.2 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

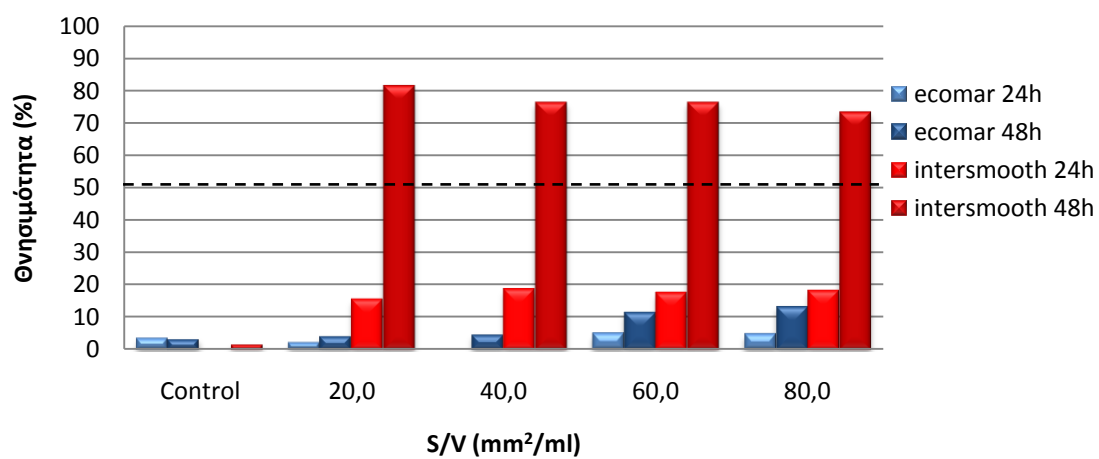
Τα ακόλουθα διαγράμματα παρατίθενται προκειμένου να γίνει εμφανής άμεσα η διαφορά των δύο εξεταζόμενων υφαλοχρωμάτων όσον αφορά στην τοξικότητά τους.



Εκχύληση 24h με ανάδευση



Εκχύληση 48h με ανάδευση



6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως βιοδείκτης ο οργανισμός ελέγχου *Artemia salina* οργανισμός ο οποίος θεωρείται πρότυπος για δοκιμές οξείας τοξικότητας (24-48 h). Η μεθοδολογία της εργαστηριακής δοκιμής οικοτοξικότητας είναι αυτή που προτείνεται από τους Persoone και Castritsi-Catharios (Persoone and Castritsi-Catharios, 1989) και βασίζεται στην εύρεση του λόγου της βαμμένης επιφάνειας (mm^2) προς τον όγκο θαλασσινού νερού (ml) που προκαλεί τη θανάτωση του 50% των δειγμάτων των οργανισμών (S/V-LC₅₀). Με γνώμονα την ανωτέρω μεθοδολογία πραγματοποιήθηκαν πειράματα τροποποιώντας κάθε φορά τις επικρατούσες συνθήκες οι οποίες συνίστανται στην θερμοκρασία, την προϋπαρξη εκχύλισης και τέλος της επιβολής υδροδυναμικών καταστάσεων κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών. Παράλληλα, δεδομένη υπήρξε η προσπάθεια για επίτευξη ίδιων επικρατουσών συνθηκών κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων όσον αφορά στην ποιότητα του θαλασσινού νερού και την παροχή φωτισμού.

Τα συμπεράσματα όσον αφορά στην παρατηρούμενη θνησιμότητα των οργανισμών ελέγχου και κατά συνέπεια και στην τοξικότητα των υφαλοχρωμάτων τα οποία προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- Οι αρχικές δοκιμές οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 15 και 25 °C κατέδειξαν ότι τουλάχιστον σε στατικές συνθήκες χωρίς προϋπαρξη εκχύλισης των ουσιών από τις βαμμένες επιφάνειες και των δυο υφαλοχρωμάτων αλλά με ταυτόχρονη εισαγωγή των οργανισμών ελέγχου και των βαμμένων επιφανειών, η θερμοκρασία δεν επιδρά στην θνησιμότητα των οργανισμών *Artemia salina*. Εν συνεχεία δοκιμή η οποία πραγματοποιήθηκε με τις ανωτέρω συνθήκες αλλά στους 35°C είχε μεγάλα ποσοστά θνησιμότητας σε όλες τις κλάσεις συμπεριλαμβανομένης και εκείνης με τα τριβλία ελέγχου γεγονός το οποίο οφείλεται στην αδυναμία του οργανισμού να αντεπεξέλθει σε τοξικό περιβάλλον στην εν λόγω θερμοκρασία. Η προηγούμενη διαπίστωση αν και φαινομενικά δεν συνάδει με την προαναφερθείσα ιδιότητα των συγκεκριμένων οργανισμών να προσαρμόζονται σε ένα ιδιαίτερα πλατύ εύρος συνθηκών θερμοκρασίας (6-35 °C) και αλατότητας (5-250 g/L) (Koutsaftis and Aoyama, 2008) ωστόσο όταν οι

συνθήκες της θερμοκρασίας και της επιβάρυνσης της ποιότητας του θαλασσινού νερού είναι ακραίες τότε η εν λόγω ιδιότητα παύει να ισχύει. Αξίζει να σημειωθεί ότι το εγχειρίδιο προτυποποίησης ως αναφέρεται στην συσκευασία ARCOXKIT MTM αφορά σε θερμοκρασία γύρω από τους 25°C.

- Η τοξικότητα του υφαλοχρώματος Intersmooth 360 είναι μακράν μεγαλύτερη σε όλες τις κατηγορίες των πειραμάτων (στατικές συνθήκες, χρόνος εκχύλισης, υδροδυναμικές συνθήκες). Παραθέτοντας μερικές μετρήσεις διαπιστώνεται ότι για το υφαλόχρωμα Intersmooth 360 το LC₅₀ είναι περίπου 80 mm²/ml στην περίπτωση της προϋπαρξής εκχύλισης 24h αλλά και σε κάθε άλλη κατηγορία πειράματος έδωσε ευδιάκριτο νούμερο LC₅₀ ενώ το ανάλογο αποτέλεσμα για το χρώμα Ecomar AF3000 δεν κατέστη δυνατόν.

- Η προϋπαρξη εκχύλισης των ουσιών των υφαλοχρωμάτων αυξάνει τη θνησιμότητα των βιοδεικτών *Artemia salina*. όπως προκύπτει και από τη μελέτη των διαγραμμάτων της παραγράφου 5.2.

- Η δημιουργία υδροδυναμικών συνθηκών μέσω ανάδευσης δρα επικουρικά στην περαιτέρω αύξηση της θνησιμότητας των οργανισμών ελέγχου όπως φαίνεται και στα διαγράμματα της παραγράφου 5.2.

- Η μεγάλη διαφορά όσον αφορά στην τοξικότητα του υφαλοχρώματος INTERSMOOTH 360 έναντι του ECOMAR AF3000 έγκειται στο γεγονός της συνεργιστικής δράσης κατά την ταυτόχρονη παρουσίας της πυριθειόνης του χαλκού και ψευδαργύρου. Η τελευταία διαπίστωση έχει αναφερθεί κατόπιν δοκιμών επί του οργανισμού ελέγχου *Artemia salina* (Koutsaftis and Aoyama, 2007) αλλά και με τη χρήση δειγμάτων θαλάσσιων οργανισμών (διάτομα *Thalassiosira pseudonana*, προνύμφες πολυχαιτών *Hydroides elegans* και αμφίποδα *Elasmopus rapax*) όπως αναφέρθηκε ανωτέρω (Bao et al., 2008).

- Από τη μελέτη των διαγραμμάτων της παραγράφου 5.1 προκύπτει ότι ο λόγος S/V όσο αυξάνεται τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η θνησιμότητα των βιοδεικτών. Η ανωτέρω διαπίστωση εξηγείται από το γεγονός ότι όσο αυξάνεται η βαμμένη επιφάνεια θα αυξάνεται και η απαιτούμενη προς βαφή ποσότητα του υφαλοχρώματος και κατά συνέπεια θα είναι αντίστοιχα μεγαλύτερη και η απελευθέρωση των βιοκτόνων ουσιών στο θαλασσινό νερό.

Τέλος μια ποιοτική παρατήρηση όσον αφορά τις δοκιμές με τη χρήση βιοδεικτών *Artemia salina* αποτελεί το γεγονός του σχετικά μικρού χρόνου επώασης και διάρκειας των δοκιμών το οποίο οδηγεί αναπόφευκτα στην ύπαρξη εντός των τριβλίων εκτιθέμενων οργανισμών οι οποίοι δεν βρίσκονται στο ίδιο στάδιο ανάπτυξης. Έχει αναφερθεί ότι, η τοξική επίδραση μιας ουσίας εξαρτάται, ακόμη και για οργανισμούς του ίδιου είδους, από πλήθος παραγόντων όπως το φύλο, το στάδιο ανάπτυξης στο οποίο βρίσκονται οι οργανισμοί, το διαφορετικό γονότυπο κ.α. (Clark, 2001). Κατά συνέπεια η συγκεκριμένη αναφορά μπορεί να επιδρά στη διαμόρφωση των αποτελεσμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Γατίδου Γ. ,2001 , «Μελέτη του φαινομένου της προσρόφησης στα συστατικά των υφαλοχρωμάτων irgalor 1051 και diuron και ανίχνευση τους στο θαλάσσιο περιβάλλον» ,Πρόταση διδακτορικής διατριβής, Πανεπιστήμιο Αιγαίου , Τμήμα Περιβάλλοντος ,Μυτιλήνη.
- Γατίδου Γ: "Ανάπτυξη μεθόδων προσδιορισμού βιοκτόνων ουσιών των υφαλοχρωμάτων, μελέτη της τοξικότητάς τους και ανίχνευσή τους στο περιβάλλον", Διδακτορική Διατριβή, Παν. Αιγαίου, Μυτιλήνη, 2005.
- Φυτιάνος Κ. (1996), "Η Ρύπανση των Θαλασσών", University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Ελευθεροχωρινός Η.Γ.,(1996), «Ζιζανιολογία», Αγροτύπος Α.Ε., Αθήνα
- Αμπαρτζάκη Γ.Ε. και Βαγιάννη Σ.Ε., (1998), «Φυτοπροστασία στη Λέσβο: Καταγραφή και Παρουσίαση των Ευρέως Διακινούμενων Γεωργικών Φαρμάκων», Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος
- Νικολαΐδης Νικόλαος, Υδατική Χημεία, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 2000.
- Albanis T.A., Readman J.W.,Hattum B.van.,Barcelo D., Riemann B., Blank H., Gustarson K., Tronczynski J., Jacobson A.(2002) Assesment of antifouling Agents in coastal Environments (ACE) (MAS3-CT98-0178).
- Almeida, Diamantino, de Sousa (2007), "*Marine paints: The particular case of antifouling paints*", Progress in organic coatings (59), 2-20.
- Anderson C.D., "*Self-polishing antifoulings: a scientific perspective*", Proc. Ship Repair Conv., 93 (1993).

- ARTOXKIT MTM Microbiotests, Estuarine/Marine toxicity screening test, Bench Protocol.
- Bao V., Leung K., Kwok K., Zhang A. and Lui G. (2008), “Synergistic toxic effects of zinc pyrithione and copper to three marine species: implications on setting appropriate water quality criteria”, *Marine Pollution Bulletin* (57), 616-623.
- Bentivegna C.S. and Piatkowski T. (1998), “Effects of tributyltin on medaka (*Oryzias latipes*) embryos at different stages of development”, *Aquatic Toxicology* (44), 117–128.
- Brownlee BG, Garey JH, MacLinnis GA, Pellizzari IT (1992) Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethyl)benzothiazole and related benzothiazoles, *Environ Toxicol Chem* 11:1153-1168.
- Candries M: "Paint systems for the marine industry, Notes to complement the external seminar on antifouling", Department of Marine Technology, University of Newcastle-upon-Tyne, 12 December 2000
- Carbery K, Owen R, Frickers T et al. (2006) Contamination of Caribbean coastal waters by the antifouling herbicide Irgarol 1051. *Mar Poll Bull* 52:635–644.
- Champ and Seligman, Organotin: Environmental Fate and Effects, Chapman & Hall, New York, 1996.
- Champ M.A. (2000), “A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits”, *Science of the Total Environment* (28), 21-71.
- Ciba Geigy (1995) Irgarol 1051 Material Safety Data Sheet 638/9501. Ciba Geigy Limited, Additives Division, Basel, Switzerland

- Ciba specialty Chemicals Inc.(2001)
- Cima F, Craig PJ, Harrington C: "Organometallic compounds in the environment", eds Craig PJ, 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd, Sussex, 2003
- Claisse D. and Alzieu Cl. (1993), "Copper Contamination as a Result of Antifouling Paint Regulations", Mar. Pollut. Bull., 26: 395-397.
- Cockburn Sound Management Council Community Summary Paper (February 2006): "Investigation into tributyltin (TBT) contamination in Cockburn Sound", Summary Report 2006.
- Dahl B, Blank H (1996) Toxic effectw or the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms. Mar Pollut Bull 32 :342-350.
- EXTOXNET (Accessed 2000) www.ace.ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/ thiram and Irgarol 1051 used in antifouling paints Mar Pollut Bull 32:335-341
- Eyres D. J., “*Ship Construction*”, Sixth edition, Butterworth-Heinemann, 2007.
- Fernández-Alba, Hernando, Piedra and Chisti (2002), “Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays”, *Analytica Chimica Acta* (456), 303-312.
- Ferrer I, Barcelo D (1999) Simultaneous determination of antifouling herbicides in marina water samples by on line SPE followed by LC/MS. *J Chromatog A*854:197-206.
- Ferry J. D. and Carritt D. E. (1946), “*Action of antifouling paints. I. Solubility and rate of solution of cuprous oxide paints*”, *Industrial and Engineering Chemistry* (38), 612-617.

- Goka K. (1999), “Embryotoxicity of zinc pyrithione, an antidandruff chemical, in fish”, *Environmental Research* (81), 81–83.
- Health and safety Database (1997) (HSDB-US National Library of Medicine) (database). Silver Platter Information, Norwood, MA, USA.
- Health and safety Executive (HSE) Environmental modelling of antifoulents, Contract Research Report 342/2001.
- Hunter JE, Evans LV (1991) Degradation of the biocide Zineb in marine culture medium. *Biofouling* 3:113-137.
- IMO-MEPC 38 (1996) (v), Terms of reference for a corresponding group on the reduction of harmful effects of the use of antifouling paints for ships, IMO-MEPC Paper MEPC 38/WP.6, 1996.
- Interlux (1999), "What is Fouling": www.yuachtpaint.com
- Katranitsas, Castritsi-Catharios and Persoone (2003), “The effects of a copper- based antifouling paint on mortality and enzymatic activity of a non-target marine organism”, *Marine Pollution Bulletin* (46), 1491-1494.
- Kiil S., Weinell C.E., Pedersen M.S., Dam-Johansen K. (2001), *Industrial Engineering and Chemical Research* (40), 3906-3920.
- Klaasen C., 1986, Principles of toxicology, in: Klaasen C., Ambur M., Doull J., (eds), «Toxicology The basic Science of poisons», Mac Millan, New York, p.p 11-32.
- Koutsaftis A. and Aoyama I. (2008), “Toxicity of Diuron and copper pyrithione on the brine shrimp, *Artemia franciscana*: The effects of temperature and salinity”, *Journal of Environmental Science and Health Part A* (43), 1581-1585.

- Koutsaftis A. and Aoyama I. (2007), “Toxicity of four antifouling biocides and their mixtures on the brine shrimp *Artemia salina*”, *Science of the Total Environment* (387), 166-174.
- Lewis John A. and Gillham Angela C., “*Antifouling Paint Patch Trial Project, Final Report*”, Australian Government, Department of Defence, Defence Science and Technology Organisation, March 2007.
- Maraldo and Dahllöf (2004), “Indirect estimation of degradation time for zinc pyrethrin and copper pyrethrin in seawater”, *Marine Pollution Bulletin* (48), 894-901.
- Meister Publishing Company, (1987), *Farm Chemical Handbook*, Meister Publishing Company (ed), Willoughby, O.H.
- Nakajima K and Yasuda T (1990) High-performance liquid chromatographic determination of zinc pyrethrin in antidandruff preparations based on copper chelate formation. *J Chromatogr* 502:379–384
- Persoone G. and Castritsi-Catharios J. (1989), “A simple bioassay with *Artemia* larvae to determine the acute toxicity of antifouling paints”, *Water Research* (23), 893–897.
- Phillips David (1995), “The chemistries and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems”, *Marine Pollution Bulletin* (31), 4-12.
- Readman JW, Kwong LLW, Grondin D, Bartocci J, Villeneuve JP, Mee LD (1993) Coastal water contamination for triazine herbicide used in antifouling paints, *Environ Sci Technol* 27:1940-1942.

- Takaomi Arai, Hiroya Harino, Madoka Ohji & William John Langston, *Ecotoxicology of Antifouling Biocides*, Springer, Japan, 2009
- Thomas KV, Walkom MJ, Readman J, Fileman TW (1999) Monitoring of antifouling paint booster biocides and tributyltin in UK marinas, estuaries and coastal waters. A final Report for the Department of Environment, Transport and the Regions and the Environment Agency (EPG 1/5/90 & P2-118). This report also constitutes the Environment Agency's Technical Report No P313.
- Thomas KV, Blake S, Waldock M (2000) Antifouling paint booster biocide contamination in UK marine sediments *Mar Pollut Bull* 40: 739-745.
- Thomas KV, Fileman TW, Readman J, Waldock MJ (2001) Antifouling paint booster biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects. *Mar Pollut Bull* (in press).
- Tóth S, Becker-van Slooten K, Spack L, de Alencastro LF, Terradellas J (1996) Irgarol 1051, an antifouling compound in fresh water sediment and biota of lake Geneva. *Bull Environ Contam Toxicol* 57: 426-433.
- Turley P.A., Fenn R.J., Ritter J.C. (2000), "Pyrrithiones as antifoulants: environmental chemistry and preliminary risk assessment", *Biofouling* (15), 175–182.
- U.S. EPA, "Short-Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms", November 1986.
- Valkirs, Selingman, Haslbeck and Caso (2003), "Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: implications for loading estimation to marine water bodies", *Marine Pollution Bulletin* (46), 763-779.

- Verschueren K (1996) Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand & Reinhold, New York, USA.
- Voulvoulis N., Scrimshaw M.D., Lester J.N. (1999), “Alternative antifouling biocides”, *Applied Organometallic Chemistry* (13), 135-143.
- Willingham GL, Jacobson AH (1996) Designing an environmentally safe marine Antifoulant. In: Devito SC, Garrett RL (eds) Designing Safer Chemicals, American Chemical Society, pp 224-223.
- Woods Hole Oceanographic Institute (1952) “Marine Fouling and Its Prevention”, p.287, US Naval Institute Press, Annapolis, MD
- Yebra, Kiil, Dam-Johansen (2004), “Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings”, *Progress in organic coatings* (50), 75-104.

Ηλεκτρονικές πηγές

http://en.wikipedia.org/wiki/Artemia_salina

http://en.wikipedia.org/wiki/Copper_oxide

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ «Ισχύουσες Νομοθεσίες»