



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
*«Εργαστήριο Διαχείρισης Επικίνδυνων & Τοξικών
Αποβλήτων»*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός των επικίνδυνων και τοξικών ουσιών
από το ναυάγιο του Sea Diamond – Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και
επικινδυνότητα – Μία προκαταρκτική εξέταση»



Νομικός Γιώργος

Εξεταστική Επιτροπή: Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων καθηγητής),
Αλέξανδρος Κατσαούνης,
Ευάγγελος Παλαιολόγος

**Χανιά,
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2009**

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα μπορούσε να είχε υλοποιηθεί χωρίς την πολύτιμη βοήθεια, συμπαράσταση και επίβλεψη του Καθηγητή μου, κ. Ευάγγελου Γιδάρáκου.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταπτυχιακό φοιτητή και μηχανικό κ. Αλέξανδρο Νάκο, για τις πολύτιμες συμβουλές του, την βοήθειά του, το χρόνο που διέθεσε για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας και τέλος, για την άριστη συνεργασία που είχαμε. Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κύριο Λουκά Λιγνό για το τεράστιο ενδιαφέρον του στο συγκεκριμένο θέμα και την πολύτιμη βοήθειά του, ακόμη και εξ αποστάσεως.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος για την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την διάρκεια των σπουδών μου, καθώς επίσης την οικογένειά μου για τη συμπαράσταση και τη στήριξή τους στην προσπάθειά μου και όλους όσους συνέβαλλαν με οποιοδήποτε τρόπο στην αποπεράτωση της εργασίας αυτής.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία η οποία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, αποτελεί μέρος του ερευνητικού προγράμματος «Ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός των επικινδύνων και τοξικών ουσιών από το ναυάγιο του Sea Diamond-Μεσοπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες περιβαλλοντικές επιπτώσεις».

Πραγματοποιήθηκε αρχικά μια καταγραφή όλων των τοξικών και επικινδύνων ουσιών που εικάζεται ότι υπάρχουν μέσα στο βυθισμένο πλοίο Sea Diamond. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των εν λόγω ουσιών με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα και λαμβάνοντας υπόψη τους μηχανισμούς απελευθέρωσης αυτών στο θαλάσσιο περιβάλλον. Εξετάστηκαν οι κυριότεροι παράμετροι, η τύχη τους στο θαλάσσιο περιβάλλον (συμπλοκοποίηση, μετασχηματισμός, κλπ), οι πιθανές οδοί έκθεσης σε αυτές, καθώς και η δυνατότητα βιοσυσσώρευσης και εισροής στην τροφική αλυσίδα με κατάληξη βέβαια στον άνθρωπο.

Επίσης, ποσοτικά έγινε προσδιορισμός των κυριότερων καταγεγραμμένων επικινδύνων ουσιών. Στη συνέχεια, για μία πρώτη εκτίμηση της υφιστάμενης κατάστασης στη θαλάσσια περιοχή, κρίθηκε απαραίτητη η στατιστική επεξεργασία των υπαρχόντων δειγματοληπτικών μετρήσεων, με σκοπό να διαπιστωθεί εάν και κατά πόσο υφίσταται επιβάρυνση στο θαλάσσιο περιβάλλον και κατά πόσο αυτή αποδίδεται σε μια σημειακή πηγή ρύπανσης που ταυτίζεται με το ναυάγιο. Ο βαθμός επιβάρυνσης εκτιμήθηκε από τη σύγκριση των επιπέδων των τιμών επιλεγμένων ρύπων με καταγεγραμμένες τιμές άλλων περιοχών ανά τον κόσμο.

Τέλος, αξιολογήθηκαν τα πρώτα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων του Ελ.Κε.Θ.Ε (Ελληνικού Κέντρου Θαλάσσιων Ερευνών) τα οποία πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια του ναυαγίου και έγιναν προτάσεις για μελλοντικές δειγματοληψίες και πειραματικές μετρήσεις και αναλύσεις.

Abstract

This dissertation was fulfilled in the Laboratory of Toxic and Hazardous Waste Management at the Department of Environmental Engineering of the Technical University of Crete. It is a part of the research project "Qualitative and quantitative characterization of hazardous and toxic substances from the shipwreck of the C/S Sea Diamond-Short-term and long –term environmental impact evaluation".

Initially, an inventory of all toxic and hazardous substances which are believed to be contained into the shipwreck was held. Then, these toxic and hazardous materials were characterized in accordance to their potential ecotoxic effect.

Moreover, for some of these substances under appropriate admissions an attempt was made to quantify their potential environmental impact. A statistical analysis was held in order to assess the present level of contamination of the study's area. The degree of burden was estimated by comparing the contamination levels of selected pollutants with values recorded in other regions all over the world.

Finally, the first conclusions and experimental results of the study held by the Laboratory were demonstrated and discussed.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	8
1.1. Εισαγωγή–Ιστορικό	8
1.2. Σκοπός της εργασίας	11
1.3. Μεθοδολογία	12
1.4. Πηγές	12
1.5. Νομοθετικό πλαίσιο περί ναυαγίων	13
1.6. Υφιστάμενη κατάσταση	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	18
ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ - ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΜΕ ΤΟ ΝΑΥΑΓΙΟ	18
2.1. Πετρελαιοειδή	18
2.1.1. Γενικά	18
2.1.2. Διασπορά – μετασχηματισμός	18
2.1.3. Οικοτοξικότητα – βιοσυσσώρευση	20
2.1.4. Επιπτώσεις – Τοξικότητα	22
2.1.4.1. Αμμόδεις ακτές	23
2.1.4.2. Παράκτια βλάστηση	24
2.1.4.3. Πλαγκτόν	24
2.1.5. Κίνδυνοι για τη δημόσια υγεία	25
2.2. Ψυκτικά Υγρά – Χλωροφθοράνθρακες	26
2.2.1. Γενικά	26
2.2.2. Χρήσεις	26
2.2.3. Τοξικότητα για τον άνθρωπο	28
2.2.4. Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι των CFCs	28
2.3. Υδραυλικά λάδια – Μηχανικά λάδια	31
2.3.1. Γενικά	31
2.3.2. Τοξικότητα	32
2.4. Ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές συσκευές	33
2.4.1. Γενικά	33
2.4.2. Τηλεοράσεις – Ψηφιακές οθόνες	34
2.4.3. Ηλεκτρονικοί υπολογιστές	34
2.4.4. Μπαταρίες	35
2.4.5. Λαμπτήρες φθορισμού	35
2.4.5.1. Γενικά	35
2.4.5.2. Περιεχόμενη ποσότητα Υδραργύρου	37
2.4.5.3. Επικινδυνότητα	39
2.4.5.4. Ο Υδράργυρος στο θαλάσσιο περιβάλλον: Βιοσυσσώρευση – Μεθυλίωση – Βιομεγένθυση	40
2.5. Βρωμιούχοι Επιβραδυντές Φλόγας	44
2.5.1. Γενικά	44
2.5.2. Χρήσεις των βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας	45
2.5.3. Τοξικότητα – Επιπτώσεις	46
2.6. Μονωτικά Υλικά	51
2.6.1. Γενικά	51
2.6.2. Υαλοβάμβακας	53

2.6.2.1. Γενικά	53
2.6.2.2. Παραγωγή – Χρήση	53
2.6.2.3. Τοξικότητα	54
2.6.3. Πετροβάμβακας	55
2.6.3.1. Γενικά	55
2.6.3.2. Ιδιότητες	55
2.6.3.3. Παραγωγή – Χρήσεις	56
2.6.3.4. Τοξικότητα	57
2.6.4. Αμίαντος	57
2.6.4.1. Γενικά	57
2.6.4.2. Ιδιότητες	58
2.6.4.3. Χρήσεις αμιάντου	58
2.6.4.4. Τοξικότητα-Επικινδυνότητα	59
2.7. Βαρέα μέταλλα	60
2.7.1. Γενικά	60
2.7.2. Τοξικότητα	60
2.7.3. Υδράργυρος	62
2.7.3.1. Γενικά	62
2.7.3.2. Τοξικότητα	62
2.7.4. Βηρύλλιο	63
2.7.4.1. Γενικά	63
2.7.4.2. Χρήσεις	64
2.7.4.3. Τοξικότητα	64
2.7.5. Χρώμιο	65
2.7.5.1. Γενικά	65
2.7.5.2. Τοξικότητα και θαλάσσιο περιβάλλον	66
2.7.6. Ψευδάργυρος	67
2.7.6.1. Γενικά	67
2.7.6.2. Τοξικότητα και θαλάσσιο περιβάλλον	68
2.7.7. Κάδμιο	69
2.7.7.1. Γενικά	69
2.7.7.2. Τοξικότητα	69
2.7.7.3. Τοξικότητα σε υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς	71
2.7.7.4. Βιοσυσσωρευση και συγκεντρώσεις σε οργανισμούς	71
2.7.8. Μόλυβδος	72
2.7.8.1. Γενικά	72
2.7.8.2. Τοξικότητα και θαλάσσιο περιβάλλον	72
2.8. Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	74
2.8.1. Γενικά	74
2.8.2. Πηγές και πιθανή έκθεση	74
2.8.3. Τοξικότητα	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	77
ΑΛΛΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΤΟΥ SEA	
DIAMOND	77
3.1. Υφαλοχρώματα (Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου - Οξείδια χαλκού)	77
3.1.1. Γενικά	77
3.1.2. Βιοκτόνες ουσίες Υφαλοχρωμάτων	79

3.1.3. Οικοτοξικότητα Υφαλοχρωμάτων	84
3.2. Άνοδοι – Καθοδική προστασία	90
3.2.1. Γενικά	90
3.2.2. Επικινδυνότητα	92
3.3. Ανιχνευτές Καπνού	93
3.3.1. Γενικά	93
3.3.2. Επικινδυνότητα	94
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	 98
ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ – ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	98
4.1. Γενικά	98
4.2. Λαμπτήρες Φθορισμού	100
4.3. Ανιχνευτές Καπνού	103
4.4. Υφαλοχρώματα	105
4.4.1. Εισαγωγή	105
4.4.2. Μεθοδολογία	106
4.4.2.1. Τεστ οικοτοξικότητας (ARCOXKIT M™) – Οργανισμός ελέγχου	107
4.4.3. Αποτελέσματα – Σχολιασμός	113
4.4.4. Αναγωγή στις συνθήκες μελέτης	124
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	 128
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΝ ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΞΕΛΙΞΗ	128
5.1. Εισαγωγή	128
5.2. Πετρελαϊκοί και οργανικοί ρύποι	130
5.2.1. Θαλάσσια στήλη – Διαγράμματα	131
5.2.2. Επιφανειακά Ιζήματα	138
5.2.2.1. Σύγκριση με άλλες τιμές	139
5.3. Βαρέα Μέταλλα	142
5.3.1. Γενικά	142
5.3.2. Θαλάσσια στήλη – Διαγράμματα	143
5.3.3. Σύγκριση με άλλες τιμές	148
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	 154
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	154
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	157
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	156
7.1. Ελληνική Βιβλιογραφία	156
7.2. Ξένη Βιβλιογραφία	157
7.3. Διαδίκτυο	163

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. Εισαγωγή

Όπως είναι γνωστό στις 5 Απριλίου του 2007 το κρουαζιερόπλοιο *Sea Diamond* της εταιρείας Luis Cruises Co. βυθίστηκε στη θαλάσσια περιοχή της Καλντέρας στη Σαντορίνη και συγκεκριμένα στον όρμο Αθηνιός. Εικάζεται, με μεγάλο βαθμό βεβαιότητας, ότι ανάμεσα στον εξοπλισμό του πλοίου περιλαμβάνονται πλήθος τοξικών και επικινδύνων ουσιών, οι οποίες δύνανται να αποτελέσουν σημαντική πηγή κινδύνου για το οικοσύστημα αλλά και για τη δημόσια υγεία, μέσω της σταδιακής απελευθέρωσης και μετασχηματισμού τους στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του δυστυχήματος-ναυαγίου δεν είναι ακόμη γνωστές, ενώ είναι δύσκολο να εκτιμηθούν και να προβλεφθούν επακριβώς οι μεσοπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στο θαλάσσιο οικοσύστημα της περιοχής. Το Πολυτεχνείο της Κρήτης, και συγκεκριμένα το Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, διαθέτοντας την απαραίτητη τεχνογνωσία και εμπειρία στη διαχείριση τέτοιων επικίνδυνων ουσιών με έγκυρη και αξιόπιστη επιστημονική προσέγγιση, εξέφρασε το ενδιαφέρον του για την όσο το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση αυτού του σημαντικού περιβαλλοντικού προβλήματος.

Υστερα από εισηγήσεις και διαβουλεύσεις με τοπικούς αρμόδιους φορείς, ανατέθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων η διεξαγωγή μιας πλήρους και εμπεριστατωμένης μελέτης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, βραχυπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων, μέσω της καταγραφής και ποιοτικής αξιολόγησης των τοξικών και επικίνδυνων ουσιών που περιείχε το πλοίο κατά τη βύθισή του.

Η παρούσα μελέτη αποτελεί ένα πρώτο τμήμα της συνολικής μελέτης που θα ακολουθήσει, κατά την οποία καταβλήθηκε κάθε δυνατή προσπάθεια για να αποφευχθεί κάθε είδους αβάσιμη και μη επιστημονικά τεκμηριωμένη κινδυνολογία, καθώς και να μην αποσιωπηθεί καμία απολύτως πτυχή της πιθανής περιβαλλοντικής επίπτωσης από το ναυάγιο.

Ιστορικό

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το κρουαζιερόπλοιο *Sea Diamond* προσέκρουσε το μεσημέρι της Μ.Πέμπτης, 5 Απριλίου 2007, κοντά στις ακτές του νησιού σε χαρτογραφημένο ύφαλο, και έπειτα από αρκετές ώρες βυθίστηκε στον όρμο Αθηνιός στην θαλάσσια περιοχή της Καλντέρας της Σαντορίνης.



Εικόνα 1.1.1. Το σημείο στο οποίο βυθίστηκε το πλοίο Sea Diamond (Google earth).

Σαν άμεση συνέπεια του δυστυχήματος αποτέλεσε η σταδιακή διαρροή στο θαλάσσιο περιβάλλον ενός μέρους από τη συνολική ποσότητα των καυσίμων τα οποία υπολογίζονται στους 450 τόνους, ενώ πλήθος άλλων ρυπογόνων και επικίνδυνων ουσιών περιλαμβάνονται στο κουφάρι του πλοίου. Το ναυάγιο βρίσκεται βυθισμένο σε βάθος 150 μέτρων με την πλώρη προς τα κάτω με κλίση 16° και πλευρική κλίση 40° προς τα δεξιά.



Εικόνα 1.1.2. Το πλοίο Sea Diamond λίγο μετά την πρόσκρουση σε ύφαλο.

Την αμέσως επόμενη μέρα του ναυαγίου τα πρώτα σημάδια θαλάσσιας ρύπανσης ήταν ορατά με πολυάριθμες πετρελαιοκηλίδες να κάνουν την εμφάνισή τους στην θαλάσσια περιοχή της Καλντέρας στον συγκεκριμένο όρμο. Άμεση ήταν και η προσπάθεια απορρύπανσης των ακτών, καθώς ειδικά απορρυπαντικά σκάφη με διαχωριστές θαλάσσιου νερού από πετρελαιοειδή και δίκτυα περίφραξης πετρελαιοκηλίδων, άρχισαν τις εργασίες στον τόπο του ναυαγίου.



Εικόνα 1.1.3. Το πλοίο Sea Diamond στον βυθό της Καλντέρας.

Οι διαδικασίες αυτές συνεχίζονται μέχρι και σήμερα, με την συλλογή σε καθημερινή βάση επιπλέοντων πετρελαιοειδών με χρήση ειδικών απορροφητικών σφουγγαριών και σακουλών, χωρίς όμως αυτό να αποτελεί κάποια ουσιαστική λύση στο πρόβλημα της θαλάσσιας ρύπανσης και μόλυνσης του θαλάσσιου οικοσυστήματος. Τέλος, τον Μάιο του 2009 και για ένα διάστημα μικρότερο από 20 ημέρες, πηγές αναφέρουν την άντληση άγνωστης ποσότητας καυσίμων και ελαιωδών.



Εικόνα 1.1.4. Ειδικό σκάφος για την απάντληση καυσίμων.

1.2. Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας, η οποία εκπονείται στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός των επικίνδυνων και τοξικών ουσιών από το ναυάγιο του Sea Diamond-Περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Παρούσες και Μελλοντικές)», είναι η προκαταρκτική εξέταση του περιβαλλοντικού κινδύνου από το ναυάγιο, μέσω της καταγραφής του ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των τοξικών και επικινδύνων ουσιών που βρίσκονται μέσα στο κουφάρι του πλοίου, καθώς και κάποια πρώτη αξιολόγηση των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων τόσο σε μεσοπρόθεσμο όσο και σε μακροπρόθεσμο ορίζοντα στο θαλάσσιο οικοσύστημα της περιοχής της Καλντέρας και ευρύτερα.

Ύστερα από ενδελεχή έρευνα, διαπιστώθηκε πως δεν υπάρχει διαθέσιμη καμία παρόμοια μελέτη. Οι μόνες σχετικά συγγενικές προσεγγίσεις αφορούν ατυχήματα πετρελαιοφόρων, περιπτώσεις που όμως διαφέρουν από την παρούσα σε μεγάλο βαθμό για δυο κυρίως λόγους:

- Στην περίπτωση ατυχημάτων πετρελαιοφόρων οι διαρρέουσες ποσότητες των πετρελαϊκών προϊόντων και παραπροϊόντων είναι πολλαπλάσιες από την εξεταζόμενη περίπτωση.
- Στην περίπτωση τέτοιων ατυχημάτων ο περιβαλλοντικός κίνδυνος ουσιαστικά προέρχεται στο μεγαλύτερο βαθμό του (ή τουλάχιστον επισκιάζει τους δευτερεύοντες) από τη διαρροή των πετρελαιοειδών κάτι που δεν ισχύει αποκλειστικά στην περίπτωση που εξετάζουμε.

Πράγματι, στην περίπτωση του ναυαγίου του Sea Diamond οι περιβαλλοντικές πιέσεις προέρχονται από μια πληθώρα πηγών και ουσιών που σχετίζονται με τον λειτουργικό εξοπλισμό του πλοίου.

Η μελέτη αρχικά βασίστηκε στη συλλογή στοιχείων και πληροφοριών σχετικά με την περιβαλλοντική επίπτωση που θα παρουσίαζαν οι επικίνδυνες ουσίες που εκτιμήθηκε ή υποτέθηκε (μέχρι να αποκτηθούν έγκυρα στοιχεία, ήτοι σε κατασκευαστικά σχέδια του πλοίου και εγχειρίδια λειτουργίας των συσκευών/ μηχανημάτων του) ότι υπήρχαν στο πλοίο, καθώς επίσης και στο Green Passport (Πράσινο Διαβατήριο) το οποίο όμως συντάχθηκε *εκ των υστέρων* (2008). Σκοπός λοιπόν ήταν να δοθεί αρχικά μια ποιοτική εκτίμηση του δυνητικού κινδύνου από τις ουσίες του ναυαγίου, ώστε μετά την πλήρη καταγραφή και πραγματιστική αξιολόγησή τους να δοθεί και ακριβής ποσοτική εκτίμηση συγκεκριμένων κατηγοριών επικίνδυνων ουσιών (υφαλοχρώματα, λαμπτήρες φθορισμού και ανιχνευτές καπνού).

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης πραγματοποιήθηκαν επίσης πειραματικές δοκιμές για την προσομοίωση φυσικοχημικών φαινομένων σε εργαστηριακή κλίμακα. Συγκεκριμένα, έλαβαν χώρα δοκιμές οικοτοξικότητας της εξωτερικής βαφής του πλοίου (antifouling paint) με ενδεικτικούς τρόπους βαφών (που αντιπροσωπεύουν τον ακριβή τύπο βαφής του πλοίου) που περιέχουν βιοκτόνες ουσίες, όπως εξάλλου αναφέρονται στο Green Passport (ZP & Cu₂O), σε θαλάσσιους οργανισμούς *Artemia salina*.

1.3. Μεθοδολογία

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μιας ενδελεχής βιβλιογραφική ανασκόπηση της εν δυνάμει οικοτοξικότητας των διαφόρων συστατικών που εκτιμάται ότι περιέχονται στο πλοίο (με βάση τα στοιχεία του Green Passport), ώστε με κατάλληλη αναγωγή σε πραγματικές ποσότητες και στις δεδομένες συνθήκες, να εκτιμηθεί η επικινδυνότητά τους σε ορισμένο βάθος χρόνου.

Επίσης, έγινε στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν το διάστημα 05/2007-11/2008 από το ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε., ώστε να διαπιστωθεί αν και κατά πόσο υπάρχουν αντικειμενικές αποδείξεις ρύπανσης, προερχόμενης με βεβαιότητα από το ναυάγιο. Πράγματι, υπάρχει σαφής ένδειξη αύξησης ορισμένων ρύπων, καθώς και ισχυρές ενδείξεις (με τη βοήθεια κατάλληλης χωρικής αξιολόγησης των μετρήσεων) ότι οι παρατηρούμενες αυξητικές τάσεις αποδίδονται σε σημειακή πηγή η οποία συμπίπτει με τη θέση του ναυαγίου. Περαιτέρω επεξεργασία και μελέτη επικεντρώθηκε στην προσπάθεια ανίχνευσης της διαδικασίας ανταλλαγής ρύπων μεταξύ της θαλάσσιας στήλης και των επιφανειακών βενθικών ιζημάτων, καθώς και σε εργαστηριακές δοκιμές οικοτοξικότητας με δείγματα συστατικών που εικάζεται ότι περιέχονται στο βυθισμένο πλοίο.

Στην συνέχεια, όπου η διατριβή θα συνεχιστεί σε μεταπτυχιακό επίπεδο, θα αξιολογηθούν οι μετρήσεις που θα πραγματοποιήσει το Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων στα πλαίσια της ανάληψης του ερευνητικού έργου, ενώ ταυτόχρονα θα συνεχιστούν και εργαστηριακές δοκιμές προσομοίωσης της οικοτοξικότητας και επικινδυνότητας πολλών άλλων τοξικών ουσιών. Επίσης, θα λάβει χώρα μοντελοποίηση της πηγής ρύπανσης και της διασποράς των ρύπων.

1.4. Πηγές

Για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε και αξιοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός επιστημονικών άρθρων, μελετών, πτυχιακών εργασιών και διατριβών, εγγράφων (papers) και ιστοσελίδων, ιδιαίτερα για το κομμάτι που αφορά τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των επικίνδυνων και τοξικών ουσιών. Φυσικά, πρέπει να σημειωθεί ότι το πρώτο εργαλείο αυτής της μελέτης αποτέλεσε το Green Passport (Πράσινο Διαβατήριο), το οποίο περιλαμβάνει αναλυτική καταγραφή των ποσοτήτων αυτών των ουσιών, καθώς και μερικά χαρακτηριστικά τους όπως π.χ. τον βαθμό επικινδυνότητας.

Στην στατιστική επεξεργασία των δειγματοληπτικών μετρήσεων για την ποσοτική εκτίμηση της παρούσας περιβαλλοντικής επιβάρυνσης και την διαχρονική της εξέλιξη, αποκλειστικό ρόλο έπαιξαν οι τεχνικές εκθέσεις του Ελληνικού Κέντρου Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) για τα 2 πρώτα έτη από την μέρα της βύθισης του πλοίου. Με βάση τις δειγματοληπτικές μετρήσεις που έγιναν για τους πετρελαϊκούς και οργανικούς ρύπους και τα βαρέα μέταλλα, το χρονικό διάστημα 05/2007-11/2008, κατασκευάστηκαν συνολικά 25 διαγράμματα που αποδεικνύουν με βεβαιότητα την ύπαρξη ρύπανσης από σημειακή πηγή (ναυάγιο). Επίσης, υπάρχει σαφής ένδειξη αύξησης ορισμένων ρύπων, καθώς και ισχυρές ενδείξεις (με τη βοήθεια κατάλληλης χωρικής αξιολόγησης των μετρήσεων), ότι οι παρατηρούμενες αυξητικές τάσεις αποδίδονται στην συγκεκριμένη σημειακή πηγή, δηλαδή το ναυάγιο.

Τέλος, αξιοποιήθηκαν και αξιολογήθηκαν τα πρώτα πειραματικά αποτελέσματα μιας σειράς πειραματικών μετρήσεων στα πλαίσια της μελέτης. Συγκεκριμένα, τα πειραματικά αποτελέσματα αφορούν τις δοκιμές τοξικότητας με θαλάσσιους οργανισμούς του γένους *Artemia salina*, που πραγματοποιήθηκαν για δυο εμπορικούς τύπους υφαλοχρωμάτων. Σκοπός των εργαστηριακών αυτών μετρήσεων ήταν η όσο το δυνατόν καλύτερη εκτίμηση του βαθμού οικοτοξικότητας των εν λόγω υφαλοχρωμάτων για την αναγωγή σε πραγματικές συνθήκες του ναυαγίου.

1.5. Νομοθετικό πλαίσιο περί ναυαγίων

Ναυάγιο θεωρείται μια από τις παρακάτω περιπτώσεις:

- Ένα βυθισμένο ή προσαραγμένο πλοίο,
- Οποιοδήποτε μέρος ενός βυθισμένου ή προσαραγμένου πλοίου, συμπεριλαμβανομένου οποιουδήποτε αντικειμένου που είναι ή ήταν επί ενός τέτοιου πλοίου,
- Οποιοδήποτε αντικείμενο το οποίο είναι προσαραγμένο, βυθισμένο ή επιπλέει στη θάλασσα και έχει απωλεσθεί στη θάλασσα από ένα πλοίο,
- Ένα πλοίο που πρόκειται, ή πιθανώς αναμένεται, να βυθιστεί ή να προσαράξει και δεν έχουν ληφθεί αποτελεσματικά μέτρα για τη διάσωση του πλοίου ή οποιασδήποτε περιουσίας που βρίσκεται σε κίνδυνο,

Η διαχείριση των ναυαγίων σε ορισμένες χώρες αποτελεί προτεραιότητα για τους αρμόδιους φορείς, σε σημείο μάλιστα να υπάρχουν εξειδικευμένες δράσεις και θεσμοθετήσεις προς αυτή την κατεύθυνση (Βεντίκος, 2009, Ναυάγια: Εισαγωγή, Προβλήματα & Λύσεις).

Με βάση τις διατάξεις της **Ελληνικής, Ευρωπαϊκής και Διεθνούς** νομοθεσίας για το ναυάγιο, ισχύουν τα εξής συμπεράσματα, όπως αυτά εξάλλου έχουν καταγραφεί από το Επιμελητήριο Περιβάλλοντος & Βιοσιμότητας («Πρόληψη και Αποκατάσταση της Περιβαλλοντικής Ζημιάς εκ Ναυαγίων», Μαρία Καραμανώφ, 2008) :

1. Η αποκατάσταση της βλάβης του θαλάσσιου περιβάλλοντος αποτελεί θεμελιώδη υποχρέωση του Ελληνικού Κράτους, η οποία επιβάλλεται από το άρθρο 24 του Συντάγματος, το πρωτογενές και παράγωγο **Ευρωπαϊκό Δίκαιο** (Συνθήκες Μάαστριχτ και Άμστερνταμ και τις σχετικές Οδηγίες), καθώς επίσης και από σειρά διεθνών Συμβάσεων για την προστασία της θαλάσσης, τις οποίες έχει υπογράψει και κυρώσει το Ελληνικό Κράτος.
2. Όσο αφορά βλάβη θαλάσσιου περιβάλλοντος προκαλούμενη από ναυάγιο, τότε η αποκατάσταση συνίσταται: α) στην πλήρη εξουδετέρωση της ρύπανσης εκ της διαρροής πάσης φύσεως επιβλαβών ουσιών εκ του βυθισθέντος πλοίου στην θάλασσα, καθώς και στην πρόληψη του κινδύνου ρυπάνσεως για το μέλλον, και φυσικά β) στην ανέλκυση του ναυαγίου.

3. Η αποκατάσταση της περιβαλλοντικής βλάβης πρέπει να είναι άμεση και πλήρης εν όψει του σκοπού υψίστου δημόσιου συμφέροντος (προστασία θαλάσσιου περιβάλλοντος, ασφάλεια ναυσιπλοΐας), τον οποίο εξυπηρετεί και ο οποίος προέχει παντός άλλου δημόσιου σκοπού. Για αυτό τον λόγο, ο νόμος, ανεξαρτήτως των υποχρεώσεων των κυρίως υπευθύνων προσώπων (υπαίτιου ρυπάνσεως, κυρίου του ναυαγίου κτλ), ιδρύει παράλληλη και αυτοτελή υποχρέωση του Κράτους να προβεί στις αναγκαίες ενέργειες αποκαταστάσεως σε περίπτωση αδράνειας, κωλυσιεργίας ή εν γένει μη συμμορφώσεως των κυρίως υπευθύνων.
4. Σε περίπτωση αναλήψεως του έργου αποκατάστασης από το κράτος, όλες οι σχετικές δαπάνες βαρύνουν τους καταρχήν υπευθύνους σύμφωνα με την αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει». Πρέπει να σημειωθεί όμως, πως ο τελικός επιμερισμός και καταλογισμός των δαπανών ανάμεσα στα υπεύθυνα πρόσωπα, ο οποίος εκ φύσεως προϋποθέτει μακροχρόνιες δικαστικές και εξωδικές διαδικασίες, δεν δικαιολογεί σε καμία περίπτωση την καθυστέρηση ενάρξεως και ολοκληρώσεως της αποκατάστασης εκ μέρους του Κράτους σε περίπτωση αδράνειας των καταρχήν υπευθύνων.
5. Η άσκηση εποπτείας από το Κράτος των κυρίως υπευθύνων καθώς και η επιβολή εις βάρος τους διοικητικών μέτρων και ποινών δεν υποκαθιστά την ίδια αυτού υποχρέωση προς άρση του περιβαλλοντικού κινδύνου και αποκατάσταση της περιβαλλοντικής ζημιάς.
6. Σε περίπτωση τυχόν παράλειψης από το Κράτος να προβεί στην άμεση και πλήρη αποκατάσταση της περιβαλλοντικής βλάβης σημαίνει παράλειψη οφειλόμενης νομίμου ενέργειας, υποκείμενη σε προσβολή με αίτηση ακυρώσεως ενώπιον του Συμβουλίου της Επικρατείας. Τα αρμόδια όργανα υπόκεινται παραλλήλως, εφόσον συντρέχει περίπτωση, σε πειθαρχικές και/ή ποινικές κυρώσεις, υπέχουν δε και ευθύνη αποζημιώσεως.
7. Ο κυριότερος ρόλος του Κράτους στη διαδικασία εξουδετερώσεως περιβαλλοντικού κινδύνου και αποκαταστάσεως της βλάβης, εκδηλωμένος είτε ως εποπτεία των εκτελούντων τις σχετικές εργασίες προσώπων, είτε ως ευθεία υπ'αυτού ανάληψη του αντίστοιχου έργου, συνιστά παροχή δημόσιας υπηρεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος και τη ναυτική ασφάλεια. Η άσκηση αυτής της υπηρεσίας, προϋποθέτει τη δυνατότητα εκδόσεως εκτελεστών διοικητικών πράξεων και απαιτεί την υπαγωγή της σε ελέγχους ουσίας και νομιμότητας εκ μέρους της ηγεσίας του Υπουργείου Εμπορικής Ναυτιλίας και Νησιωτικής Πολιτικής. Με αυτά τα δεδομένα, οι μεν αρμοδιότητες που προβλέπονται από το ΠΔ 55/1998 και αφορούν τη ρύπανση του θαλάσσιου

περιβάλλοντος, ορθώς έχουν ανατεθεί στα Κεντρικά Λιμεναρχεία, Λιμεναρχεία και Υπολιμεναρχεία της Χώρας, τα οποία αποτελούν υπηρεσίες του Υπουργείου. Αντιθέτως, οι αρμοδιότητες του προβλεπόμενου από τον ν.2881/2001 «Οργανισμού», οι οποίες αφορούν την ανέλκυση ναυαγίου, πρέπει κατ'ορθή και σύμφωνη προς το Σύνταγμα ερμηνεία να θεωρηθεί ότι ουδέποτε περιήλθαν στα Δημοτικά Λιμενικά Ταμεία ή στους υπό μορφή ν.π.ι.δ(ανώνυμες εταιρίες) λειτουργούντες Οργανισμούς Λιμένος, αλλά εξακολουθούν να ανήκουν στο Υπουργείο Εμπορικής Ναυτιλίας και Νησιωτικής Πολιτικής.

1.6. Υφιστάμενη κατάσταση

Ακολουθεί μία σύντομη αναφορά της κατάστασης που επικρατεί την παρούσα φάση στην ευρύτερη περιοχή του ναυαγίου και στο θαλάσσιο οικοσύστημα της συγκεκριμένης περιοχής. Το Green Passport (Πράσινο Διαβατήριο) του πλοίου αναφέρει ένα πλήθος επικίνδυνων και τοξικών ουσιών που υπάρχουν μέσα σε αυτό. Όπως είναι λογικό, κάθε μία από αυτές τις ουσίες παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά στο θαλάσσιο περιβάλλον. Το νερό είναι ένας πολύ καλός διαλύτης, συνεπώς πολλά είδη ουσιών διαλύονται σε αυτό. Υπάρχουν βέβαια και άλλα είδη ουσιών, οι οποίες είτε είναι δυσδιάλυτες είτε δεν διαλύονται καθόλου. Σε κάθε περίπτωση, η διαρροή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι δεδομένη.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, παρατηρείται αυτά τα 2,5 χρόνια, δηλαδή από την στιγμή της βύθισης του πλοίου μέχρι σήμερα, έντονη διαρροή κυρίως πετρελαιοειδών, άλλα και άλλων ουσιών, πιθανώς υδραυλικών και μηχανικών λαδιών, ιδιαίτερα πάνω ακριβώς από το ναυάγιο. Αξίζει να σημειωθεί πως γίνεται συλλογή σε καθημερινή βάση των επιπλέοντων πετρελαιοειδών με χρήση ειδικών απορροφητικών σφουγγαριών και σακουλών, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ουσιαστική λύση στο πρόβλημα της θαλάσσιας ρύπανσης και μόλυνσης του θαλάσσιου οικοσυστήματος. Εκτός από τα πετρελαιοειδή όμως, υπάρχουν και άλλες επικίνδυνες ουσίες όπως τα βαρέα μέταλλα, οι χλωροφθοράνθρακες (φρέον), τα ψυκτικά υγρά, το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και αρκετές άλλες, των οποίων η τύχη τους μέχρι στιγμής στον βυθό της Καλντέρας είναι άγνωστη.

Όσο αφορά τον ηλεκτρονικό εξοπλισμό, δηλαδή τηλεοράσεις, ψηφιακές οθόνες, υπολογιστές, λαμπτήρες φθορισμού κτλ, αυτός αφορά στερεές συσκευές σε σταθερή θέση μέσα στο πλοίο, οι οποίες όμως περιέχουν τοξικές και επικίνδυνες ουσίες όπως βαρέα μέταλλα (Μόλυβδος, Κάδμιο, Υδράργυρος, Ψευδάργυρος, Χαλκό και Επιβραδυντές φλόγας).

Εργαστήριο Διαχείρισης Επικίνδυνων & Τοξικών Αποβλήτων

Αυτές οι ουσίες μπορεί προς το παρόν να μην προκαλούν ανησυχία, διότι είναι στο εσωτερικό των συσκευών αυτών, όμως με την πάροδο του χρόνου και την δημιουργία παραγόντων όπως η διάβρωση, η οξείδωση και η πίεση του νερού, αυτές πρόκειται να απελευθερωθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον και να αποτελέσουν επικίνδυνη πηγή μόλυνσης, στο θαλάσσιο περιβάλλον και κατά συνέπεια στους ζώντες οργανισμούς.

Τα προηγούμενα που αναφέρθηκαν αφορούσαν κυρίως το εσωτερικό του ναυαγισμένου πλοίου. Όσο αφορά το εξωτερικό του, αξίζει να αναφερθεί το πρόβλημα με το υφαλόχρωμα του πλοίου. Τα υφαλοχρώματα γενικά, περιέχουν τοξικές ουσίες οι οποίες δεν προκαλούν τοξικότητα μόνο στους οργανισμούς τους οποίους στοχεύουν, αλλά και σε πλήθος άλλων. Η παραπάνω διαπίστωση προέρχεται από πλήθος εργαστηριακών αναλύσεων και προσομοιώσεων. 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+} , και αποτελούν την κύρια βιοκτόνο μορφή, προερχόμενη από το οξείδιο του χαλκού. Η συγκεκριμένη ουσία αναφέρεται στο Πράσινο Διαβατήριο. Συνεπώς περιέχεται στο υφαλόχρωμα του πλοίου, άρα θεωρείται επικίνδυνη για τα ψάρια και άλλους θαλάσσιους οργανισμούς του βυθού της Καλντέρας.

Τέλος, αξίζει να επισημανθεί ότι το Sea Diamond βρίσκεται βυθισμένο σε βάθος 150 μέτρων με την πλώρη προς τα κάτω με κλίση 16° και πλευρική κλίση 40° προς τα δεξιά. Επίσης, σύμφωνα με τελευταίες παρατηρήσεις που έγιναν πρόσφατα από δύτες στο ναυάγιο, υποστηρίζεται πως το πλοίο είναι επικαλυμμένο από ένα παχύ στρώμα λάσπης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ύπαρξη μεγάλων πληθυσμών ψαριών, γεγονός που συμβαίνει σε κάθε ναυάγιο (ύπαρξη τροφής).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ – ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΜΕ ΤΟ ΝΑΥΑΓΙΟ

2.1. Πετρελαιοειδή

2.1.1. Γενικά

Το Πετρέλαιο είναι ένα πολύπλοκο μίγμα υδρογονανθράκων, δηλαδή ουσιών που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο, (αλκανίων, αλκενίων, αρωματικών και πολυαρωματικών, ετεροκυκλικών ενώσεων κτλ). Το ακατέργαστο πετρέλαιο (crude oil) αποτελεί ένα σύνθετο μίγμα από υδρογονάνθρακες με 4 έως 26 ή και περισσότερα άτομα άνθρακα στο μόριό τους. Ανάμεσα στα μόρια που περιέχονται σε αυτό το μίγμα, περιλαμβάνονται μόρια με ευθείες αλυσίδες, διακλαδισμένες αλυσίδες, καθώς και κυκλικές αλυσίδες που περιλαμβάνουν αρωματικές ενώσεις. Μερικές από τις Πολυκυκλικές Αρωματικές Ενώσεις είναι γνωστές με την ονομασία PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) (Clark, 2002).

2.1.2. Διασπορά – μετασχηματισμός

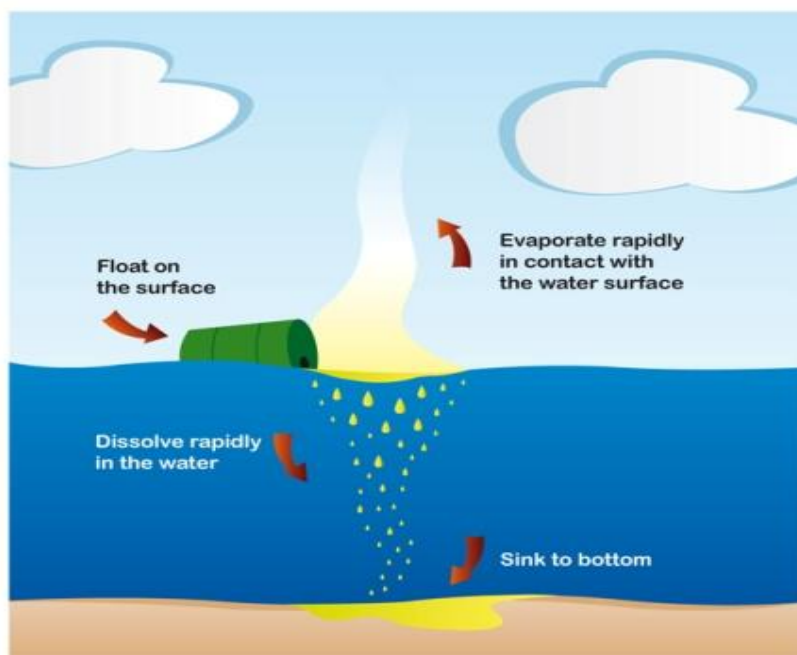
Όλα τα συστατικά του πετρελαίου έχουν τη δυνατότητα να αποδομηθούν από βακτηριδιακούς μικροοργανισμούς σε ποσοστό που εξαρτάται από το μέγεθος και το είδος των μορίων των υδρογονανθράκων. Έχει πράγματι παρατηρηθεί ότι τα μικρά μόρια με ευθείες αλυσίδες καθώς και τα μόρια με διακλαδιζόμενες αλυσίδες αποδομούνται πιο γρήγορα σε σχέση με τα μόρια κυκλικής αλυσίδας.

Στην περίπτωση διαρροής πετρελαϊκών προϊόντων και παραπροϊόντων στο θαλάσσιο οικοσύστημα, η εξάπλωση και ο μετασχηματισμός τους αποτελεί ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο φαινόμενο το οποίο εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Την ένταση και τη διάρκεια της ηλιακής ακτινοβολίας
- Την θερμοκρασία τόσο του αέρα όσο και του θαλάσσιου περιβάλλοντος
- Το είδος και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του διαρρέοντος πετρελαίου (πχ ιξώδες, πτητικότητα, ειδικό βάρος, περιεκτικότητα σε επιμέρους κλάσματα, κλπ).

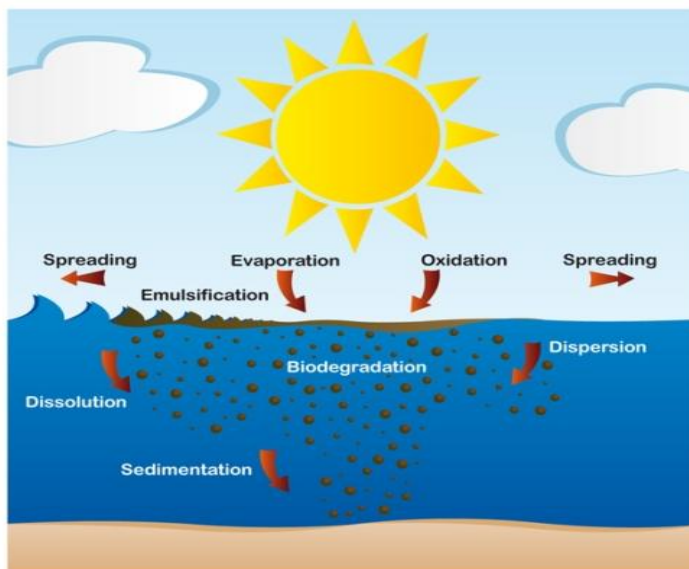
Συνήθως, τα ελαφρύτερα κλάσματα του πετρελαίου τα οποία είναι και τα πιο πτητικά εξατμίζονται σε μικρό χρονικό διάστημα. Άλλα κλάσματα διαλύονται στη στήλη του νερού,

άλλα γαλακτωματοποιούνται σε μικρά σταγονίδια μετατρέποντας τα σε βιοαποδομήσιμα από βακτηριακούς οργανισμούς (εξαιτίας του μεγάλου λόγου επιφάνειας προς όγκο), ενώ τα βαρύτερα κλάσματα δημιουργούν πηχώδη συσσωματώματα (tars) όπως και αυτά που συχνά συναντάμε στις ακτές. Στην εικόνα 2.1.2α απεικονίζεται η διασπορά των πετρελαιοειδών αμέσως μετά την διαρροή τους σε θαλάσσιο περιβάλλον.



Εικόνα 2.1.2α. Η διασπορά των πετρελαιοειδών κατόπιν διαρροής στο θαλάσσιο περιβάλλον (www.itopf.com/.../fate/weathering-process/).

Το πετρέλαιο που διαρρέει στη θάλασσα υφίσταται μια αργή αποικοδόμηση, η οποία εξαρτάται από διάφορους παράγοντες μεταξύ των οποίων η ποσότητα του διαθέσιμου οξυγόνου καθώς και η ηλιακή ακτινοβολία. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως «γήρανση» (aging). Επίσης, σχηματίζει επιφανειακό στρώμα και αυτό υπόκειται σε μια σειρά από φυσικοχημικές διεργασίες (εξάτμιση, γαλακτωματοποίηση, φωτοχημική οξείδωση, διάλυση, προσρόφηση, μικροβιακή αποικοδόμηση κτλ, βλέπε εικόνα 2.1.2β). Οι διεργασίες αυτές καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την τοξικότητα του. Όσο αφορά την τελευταία φυσικοχημική διεργασία, αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία, όπου για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 25 °C έχει υπολογιστεί ότι αποικοδομείται μικροβιακά πετρέλαιο ποσότητας μέχρι και 1 g ανά m² θάλασσας ανά ημέρα, την διαθεσιμότητα θρεπτικών αλάτων και την ποσότητα του οξυγόνου (Ελ.Κε.Θ.Ε, 2008).



Εικόνα 2.1.2β. Οι φυσικοχημικές διεργασίες που υπόκεινται το Πετρέλαιο στο θαλάσσιο περιβάλλον (www.itopf.com/.../fate/weathering-process/).

Επίσης, αξιόλογη ποσότητα πετρελαιοειδών μπορεί να κατακαθίσει στο βυθό της θάλασσας – διαδικασία γνωστή ως ιζηματοαπόθεση (sedimentation) και να μετρηθεί στα δείγματα του θαλάσσιου νερού. Παρ'όλα αυτά, η ιζηματοαπόθεση δεν εξασφαλίζει ότι η ποσότητα αυτή δεν θα επιστρέψει στο νερό ή ότι δεν θα βιοσυσσωρευτεί μέσω οργανισμών του βυθού.

Ένας άλλος τρόπος εναπόθεσης των πετρελαιοειδών είναι η προσκόλλησή τους στα βράχια, εξαιτίας του μεγάλου τους ιξώδους και της κολλοειδούς φύσης τους. Η ανακύκλωση τους στην υδατική φάση είναι αρκετά πιθανή με τη συνέργεια ευνοϊκών παραγόντων (πχ έντονος κυματισμός), όπως επίσης και η βιοσυσσώρευσή τους μέσω οστρακοειδών που προσκολλώνται στα βράχια.

2.1.3. Οικοτοξικότητα – βιοσυσσώρευση

Η ρύπανση της θάλασσας αλλά και του εδάφους με πετρελαιοειδή έχει τεράστιες συνέπειες στο φυσικό περιβάλλον. Το πετρέλαιο είναι ελαφρύτερο από το νερό και γι' αυτό επιπλέει στην επιφάνειά του. Από τη στιγμή που το πετρέλαιο θα βρεθεί στη θάλασσα, αρχίζει μια αργή, φυσική διαδικασία οξείδωσης και βιοδιάσπασής του από μικροοργανισμούς που έχουν την ικανότητα να διασπούν υδρογονάνθρακες.

Είναι γεγονός ότι οι περισσότερες μελέτες μέχρι σήμερα, οι οποίες αναφέρονται στις επιπτώσεις των ναυαγίων στο θαλάσσιο οικοσύστημα, αναφέρονται σε ατυχήματα πετρελαιοφόρων πλοίων. Έτσι τα περισσότερα στοιχεία που υπάρχουν αφορούν την μέτρηση της βιοσυσσώρευσης πετρελαϊκών προϊόντων και παραπροϊόντων σε θαλάσσιους οργανισμούς, καθώς και τη χρονική εξέλιξη της βιωσιμότητας του πληθυσμού επιλεγμένων ειδών σε περιοχές κοντά σε ατυχήματα με πετρελαιοκηλίδες.

Για παράδειγμα οι Banks et al.(2008), μελέτησαν την επίδραση της πετρελαιοκηλίδας που προκλήθηκε από το ναυάγιο του πετρελαιοφόρου **Sea Empress** στα ανοιχτά της Ουαλίας το 1996 στον πληθυσμό της μαυρόπαπιας (*Melanitta nigra*), και σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι 72.000 τόνοι αργού πετρελαίου που διέρρευσαν στη θαλάσσια περιοχή της Ουαλίας, μακροπρόθεσμα δεν επηρέασαν τον πληθυσμό της, παρά μόνο βραχυπρόθεσμα.

Το φαινόμενο της βιοσυσσώρευσης αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα, και η μέτρηση της σε θαλάσσιους οργανισμούς προσφέρει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος και την εξέλιξη της μόλυνσης.

Οι Laffon et. al (2006), για να μετρήσουν την επίδραση της μόλυνσης από τη βύθιση του πετρελαιοφόρου **Prestige** στα ανοιχτά της ακτής της Γαλικίας στην Ισπανία το Νοέμβριο του 2002, χρησιμοποίησαν ως βιοδείκτη έκθεσης το περιεχόμενο σε Ολικούς Πολυκυκλικούς Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες (Total Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-TPAH) που μετρήσαν στους ιστούς των μυδιών (*Mytilus galloprovincialis*).

Τα μύδια έχουν χρησιμοποιηθεί σε αρκετές περιπτώσεις ως βιοδείκτης για τη μελέτη της επίδρασης ρύπανσης, όπως και στην περίπτωση της πετρελαιοκηλίδας του πλοίου *Sea Empress* στην Ουαλία το 1996 (Dyrynda et. al 1997). Οι λόγοι που κάνουν τα μύδια ιδιαίτερα κατάλληλο οργανισμό για τη μέτρηση και την παρακολούθηση της θαλάσσιας ρύπανσης, είναι ότι βρίσκονται σε αφθονία στην πλειοψηφία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων και το σημαντικότερο ότι η διατροφική τους δραστηριότητα στηρίζεται στο φιλτράρισμα του νερού. Αυτό ευνοεί την βιοσυσσώρευση των μολυσματικών και ρυπογόνων παραγόντων.

Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από Ιταλούς ερευνητές (D'Adamo et al., 1997) σε εργαστηριακή κλίμακα σχετικά με την πρόσληψη και την βιοαποικοδόμηση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων σε μια προσομοίωση διατροφικής αλυσίδας, που συνίστατο από μικροάλγη (*Dunalliella tertiolecta*), μύδια (*Mytilus galloprovincialis*) και ψάρια (*Dicentrarchus labrax*), έδειξαν ότι αντίθετα με τα μύδια που

βιοσυσσωρεύουν σε μεγάλο βαθμό, τα ψάρια που μελετήθηκαν, διαθέτουν ένα ισχυρό σύστημα ενζυματικής προστασίας στο ήπαρ τους, το οποίο τα προστατεύει από τη βιοσυσσώρευση.

2.1.4. Επιπτώσεις – Τοξικότητα

Οι επιπτώσεις της ρύπανσης από πετρελαιοειδή στο θαλάσσιο περιβάλλον εξαρτώνται από την ποσότητα, τον τύπο και την συγκέντρωση των υδρογονανθράκων που έχει διαχυθεί, τον ρυθμό αποικοδόμησης των πετρελαιοειδών και τον χρόνο που έχει μεσολαβήσει ανάμεσα στην περίοδο του ατυχήματος (ναυαγίου) και την διεκπεραίωση της μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Οι επιπτώσεις μπορούν να συνοψιστούν στις εξής:

- Πιθανή ύπαρξη ανοξικών συνθηκών και συνεπώς πρόκληση ασφυξίας μέχρι θανάτου σε θαλάσσιους οργανισμούς.
- Παρεμπόδιση στην ανάπτυξη – αναπαραγωγή των θαλάσσιων οργανισμών και συνεπώς πρόωρος θάνατος.
- Διατάραξη της φυσιολογίας και της συμπεριφοράς των οργανισμών.
- Τοξικές επιδράσεις σε πλαγκτικούς και βενθικούς οργανισμούς.
- Βιοσυσσώρευση κάποιων υδρογονανθράκων μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Επίσης, τα υδατοδιαλυτά συστατικά του αργού πετρελαίου και των διυλισμένων προϊόντων του, περιέχουν μια ποικιλία ενώσεων που είναι τοξικές για ένα ευρύ φάσμα θαλασσιών οργανισμών, όπως π.χ τα αυγά, οι προνύμφες των ψαριών και τα νεαρά άτομα τα οποία είναι γενικά πιο ευαίσθητα στη ρύπανση από πετρελαιοειδή.

Έχει υπολογισθεί ότι ακόμη και συγκεντρώσεις της τάξης του 1 $\mu\text{g/l}$ (1ppb) πετρελαίου στη θάλασσα μπορεί να βλάψει τους πιο ευαίσθητους οργανισμούς (UNEP, 1988). Ίχνη πετρελαίου στο νερό επηρεάζουν τη αναπαραγωγή των θαλασσιών οργανισμών, τη δυνατότητα προσανατολισμού τους και τους ρυθμούς αφομοίωσης της τροφής. Μόλις 0,2 $\mu\text{g/l}$ πετρελαίου στο θαλασσίνο νερό μπορούν να επηρεάσουν την αναπαραγωγή ορισμένων αλγών (Steele, 1977). Μερικές από τις συνέπειες αυτές ενισχύονται από τη χαμηλή αλατότητα και τις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ υπάρχει συνεργιστική δράση ανάμεσα στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και κάποιων μετάλλων (UNEP, 1988).

Σε συγκεντρώσεις 20-40 $\mu\text{g/l}$ το πετρέλαιο μπορεί να επιφέρει αλλαγές στη σύσταση του φυτοπλαγκτού, ευνοώντας πχ. τα μικρότερα είδη, ανατρέποντας κατ' αυτό τον τρόπο τις ισορροπίες ολόκληρης της τροφικής αλυσίδας (Lee, 1977).

Συγκεντρώσεις της τάξης των 0,1 g/Kg στα ιζήματα μπορούν να επιφέρουν δυσμενείς επιπτώσεις στους βενθικούς οργανισμούς (Elmgren & Frithsen, 1982).

2.1.4.1. Αμμώδεις ακτές

Το πετρέλαιο δεν αποκολλάται εύκολα από τις αμμώδεις ακτές. Όταν μάλιστα βρίσκεται ακόμα σε υγρή μορφή, τότε απορροφάται σε μεγαλύτερο βάθος. Εκεί, λόγω χαμηλότερης διαθεσιμότητας οξυγόνου, δεν ευνοείται η αποδόμηση του πετρελαίου, το οποίο διατηρεί έτσι τις τοξικές του ιδιότητες για μεγαλύτερο διάστημα (Rostron, 1990). .

Στο ατύχημα του **Amoco Cadiz** έξω από τις ακτές της Βρετάνης τον Μάρτιο του 1978, κατά το οποίο διέρρευσαν 223.000 τόνοι αργού πετρελαίου, ένα μεγάλο μέρος του πετρελαίου μεταφέρθηκε στις εκβολές των παρακείμενων ποταμών (Gundlach et.al., 1983). Πέρα από τις άμεσες επιπτώσεις στην πανίδα, οι χαμηλοί ρυθμοί αποδόμησης, που όπως αναφέρθηκε, καθιστούν το πετρέλαιο τοξικό για μεγαλύτερο διάστημα, εμπόδισαν την επανάκαμψη των οικοσυστημάτων της περιοχής. Επιπλέον, πετρέλαιο που προέρχονταν από τα ιζήματα συνέχιζε να ρυπαίνει την περιοχή και μακροπρόθεσμα (Clark, 1986). Τα συστατικά του πετρελαίου μπορούν να παραμείνουν στα ιζήματα ακόμη και για δεκάδες ή εκατοντάδες χρόνια, αν βέβαια επικρατούν αναερόβιες συνθήκες (Howarth & Marino, 1991). Στην επόμενη εικόνα 2.1.4.1, φαίνεται η ρύπανση που προκαλούν τα πετρελαιοειδή στις ακτές.



Εικόνα 2.1.4.1. Ρύπανση ακτών από πετρελαιοειδή (oil-evolution.blogspot.com)

2.1.4.2. Παράκτια βλάστηση

Το πετρέλαιο προσκολλάται στα παράκτια φυτά και δεν ξεπλένεται εύκολα με την παλίρροια. Τα φύλλα κιτρινίζουν και τελικά νεκρώνονται μετά από μερικές μέρες. Σε περίπτωση σοβαρής ρύπανσης τα φύλλα νεκρώνονται τελείως, διαφορετικά σε μικρής έκτασης μόλυνση, τα φύλλα ξαναβγαίνουν μετά από ένα διάστημα. Τα πολυετή φυτά δείχνουν μια ποικιλία από αντιδράσεις, από ανθεκτικότητα μέχρι νέκρωση, ανάλογα με τις συνθήκες και τις ποσότητες του πετρελαίου. Κάποια φυτά εκδηλώνουν επίσης προβλήματα ανθοφορίας (Rostrom, 1990).

Το πετρέλαιο επηρεάζει το έδαφος στις ακτές με δύο τρόπους:

1. Διαπερνά το χώμα και επηρεάζει το ριζικό σύστημα των φυτών, τους μικροβιακούς πληθυσμούς και τη διαθεσιμότητα του οξυγόνου.
2. Όταν επικαθίσει πετρέλαιο στους βλαστούς των φυτών επηρεάζεται η διάχυση του οξυγόνου προς το ριζικό σύστημα και εμποδίζεται έτσι η οξυγόνωση των ριζών και των μικροοργανισμών του εδάφους.

2.1.4.3. Πλαγκτόν

Το πλαγκτόν σαν μικροοργανισμός είναι ιδιαίτερα ευπαθές στις πετρελαιοκηλίδες και μια συνολική εκτίμηση των επιπτώσεων του πετρελαίου σε αυτό είναι συχνά δύσκολο να πραγματοποιηθεί λόγω κάποιων παραγόντων, όπως τη σύσταση του πετρελαίου, τα προϊόντα αποικοδόμησής του στο περιβάλλον, καθώς επίσης και από την ευαισθησία της κάθε πλαγκτονικής ομάδας.

Οι κυριότερες επιπτώσεις του πετρελαίου στους πλαγκτονικούς οργανισμούς συνοψίζονται στις εξής:

- Αλλαγή στη σύνθεση των ειδών που αποτελούν το πλαγκτόν. Συνεπώς αυτό μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση ή μείωση ενός ή περισσότερων ειδών. Επομένως, άμεση διαταραχή του οικοσυστήματος. Το ζωοπλαγκτόν καταναλώνει μικρά σταγονίδια πετρελαίου και μ' αυτόν τον τρόπο οι υδρογονάνθρακες περνούν σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα.
- Σε υψηλές συγκεντρώσεις πετρελαιοειδών υπάρχει μία σταδιακή ελάττωση των ρυθμών της φωτοσύνθεσης και οι διατροφικές συνήθειες και λειτουργίες κάποιων οργανισμών μεταβάλλονται.

- Το πετρέλαιο δρα ως δηλητήριο για το πλαγκτόν, παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό του και οδηγώντας έτσι στον πρόωρο θάνατο πολλών οργανισμών.

2.1.5. Κίνδυνοι για τη δημόσια υγεία

Αν και οι άμεσες επιπτώσεις του πετρελαίου στις τροφικές αλυσίδες και δίκτυα θεωρούνται συχνά μικρής κλίμακας, δεν αποκλείονται μακροχρόνιες επιπτώσεις καθώς και φαινόμενα βιοσυσσώρευσης, κυρίως καρκινογόνων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Οι βενθικοί οργανισμοί που φιλτράρουν την τροφή τους (π.χ μύδια, στρείδια) συσσωρεύουν υδρογονάνθρακες με γοργούς ρυθμούς. Τα στρείδια αποκτούν δυσάρεστη γεύση όταν οι συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων φτάνουν τα 10 ppb. Για τα ψάρια και τα καρκινοειδή οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 4-300 ppm (Rostron, 1990). Τα θαλασσινά περιέχουν γενικά μικρές ποσότητες καρκινογόνων πολυκυκλικών υδρογονανθράκων (PAH). Η κατανάλωση θαλασσινών εκτιμάται ότι συνεισφέρει 2-3% της συνολικής κατανάλωσης PAH από τρόφιμα. Ακόμη κι αν οι συγκεντρώσεις αυτές των PAH δεν αποτελούν άμεσο κίνδυνο για τον άνθρωπο, οι καρκινογόνες αυτές ουσίες ευθύνονται για όγκους και απολεπίσεις ψαριών από περιοχές με χρόνια ρύπανση με πετρελαιοειδή και όγκους και προκαρκινικές καταστάσεις σε όστρακα αυτών των περιοχών (Clark, 1986).

2.2. Ψυκτικά Υγρά – Χλωροφθοράνθρακες

2.2.1. Γενικά

Τα ψυκτικά υγρά βρίσκονται στο εκτεταμένο ψυκτικό σύστημα των πλοίων, το οποίο καλύπτει όλα τα καταστρώματα και περιέχουν τους Χλωροφθοράνθρακες (φρέον) , χημικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ως προωθητικά αέρια σε σπρέι και ως ψυκτικά αέρια σε ψυγεία και κλιματιστικά, αέρια καταστολής πυρκαγιάς στην πυροπροστασία, αφρώδη πλαστικά, διαλυτικές ουσίες και μέσα καθαρισμού κτλ.. Στα «ελληνικά» οι CFCs είναι περισσότερο γνωστοί ως Freon από το εμπορικό όνομα που τους έδωσε η εταιρεία Du Pont. Οι Χλωροφθοράνθρακες (Chlorofluorocarbons, CFCs) είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν άνθρακα, χλώριο, και φθόριο. Όταν ανακαλύφθηκαν, θεωρήθηκαν «θαυματουργά υλικά», που ήταν φιλικά προς το περιβάλλον, δίχως να δημιουργούν προβλήματα στην υγεία του ανθρώπου.

Αν και είναι αδρανείς και ακίνδunami για τον άνθρωπο (τουλάχιστον άμεσα) , παρόλα αυτά εκλυόμενοι στην ατμόσφαιρα, έμμεσα, δρουν ως καταλύτες στα ανώτερα τμήματα της ατμόσφαιρας, εκεί που βρίσκεται το όζον και το καταστρέφουν (Θεωρία Molina & Rowland, 1974).

Οι Υδροφθοράνθρακες (HFC's) χρησιμοποιούνται ως αντικαταστατικές ουσίες των Χλωροφθορανθράκων (CFC's) και Υδροχλωροφθορανθράκων (HCFC's), λόγω παρόμοιων φυσικών και θερμοχημικών ιδιοτήτων, οι οποίοι συμβάλλουν στην μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος και στην παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου.

2.2.2. Χρήσεις

A. Ψυκτικά και Κλιματισμός

Οι CFC's είναι τα ιδανικά υλικά για ψύξη. Εκείνοι με τις περισσότερες εφαρμογές είναι τα Freon11 (CFC-11), Freon12 (CFC-12) και Freon22 (CFC-22), όπως π.χ. ψυγεία για χρήση οικιακή, εμπορική, βιομηχανική και σε μεταφορές . Επίσης, χρησιμοποιούνται και σε εγκαταστάσεις κλιματισμού, τόσο σε κτήρια, όσο και σε μεταφορικά μέσα. Πριν από το 1990, τα περισσότερα εσωτερικά ψυγεία, οι ψυκτήρες και τα κλιματιστικά λειτουργούσαν

χρησιμοποιώντας Freon11 και Freon12, λόγω των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων τους, όπως η χημική σταθερότητα, η πολύ χαμηλή ευφλεξιμότητα και η χαμηλή τοξικότητα.

Μέχρι να απαγορευθεί η παραγωγή των CFC's και HCFC's (Πρωτόκολλο Μόντρεαλ, 1987), και οι υπάρχουσες συσκευές και οι εξοπλισμοί να αντικατασταθούν, αναμένεται εκείνο το HFC που θα χρησιμοποιηθεί ευρύτερα όπως ελπιδοφόρα εναλλακτική ψυκτική ουσία. Επίσης, σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Κιότο, οι HFC's έχουν θεωρηθεί ως σημαντικά αέρια θερμοκηπίου (GHG's).

B. Προωθητικά Αέρια

Όταν ένα αέριο έχει τις ιδιότητες των CFC's, είναι ό,τι καλύτερο για προωθητικό αέριο ουσιών, που χρησιμοποιούνται σε σπρέι για τη σωματική υγιεινή, στα νοικοκυριά, στην περιποίηση των αυτοκινήτων κ.λπ. Έτσι χρησιμοποιήθηκαν σε εκατοντάδες χιλιάδες τόνους τα Freon11, Freon12 και Freon114. Πριν από το 1996, οι CFC's (ESP CFC- 11) χρησιμοποιήθηκαν ευρέως σαν προωθητικά αέρια στις συσκευασίες εύκαμπτων και άκαμπτων πλαστικών αφρού που εφαρμόστηκαν στη θερμική μόνωση και σε συσκευασίες (Kjeldsen & Scheutz, 2003).

Μετά τις προειδοποιήσεις των Molina και Rowland το 1974, για τις αρνητικές επιπτώσεις που έχουν οι CFCs στο O₃ της στρατόσφαιρας, σε πολλές χώρες (π.χ. ΗΠΑ, Καναδάς, Σουηδία κ.α.), έπαψαν να χρησιμοποιούνται οι παραπάνω CFCs. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι μειώθηκε η παραγωγή τους, αντίθετα αυξήθηκε, διότι χρησιμοποιήθηκαν σε άλλους τομείς. Όταν οι CFCs χρησιμοποιούνται σαν προωθητικά αέρια, έχουν το αρνητικό χαρακτηριστικό, ότι όλη η χρησιμοποιούμενη ποσότητα καταλήγει απευθείας στην ατμόσφαιρα (Μπινιάρης, 2004).

Με την εφαρμογή του πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ, οι εναλλακτικές λύσεις στην χρήση και στην παραγωγή των CFC's είναι εξαιρετικά επείγουσες. Προς το παρόν, οι HCFC's εξετάζονται σαν προσωρινοί αντικαταστάτες επειδή κατέχουν πολλές παρόμοιες ιδιότητες με τους CFC's (W.T. Tsai, 2005). Αν και οι HCFC's έχουν χρησιμοποιηθεί σαν προωθητικά αέρια αντί των CFC's στην παραγωγή συσκευών (π.χ., ψυγεία και ψυκτήρες) και στη μόνωση, αυτοί καταργούνται σταδιακά λόγω της σημαντικής συμβολής στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στην παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας.

Γ. Διαλυτικές Ουσίες και Μέσα Καθαρισμού

Το Freon 113 χρησιμοποιήθηκε σαν διαλυτικό στην επεξεργασία επιφανειών σε διάφορους τομείς και κυρίως στην ηλεκτρονική, στην ηλεκτρολογία και στην οπτική. Κατ' αυτή τη χρήση σχεδόν όλο το Freon113 καταλήγει στην ατμόσφαιρα. Το Freon11 και Freon113 χρησιμοποιήθηκαν στον καθαρισμό ρούχων (Μπινιάρης, 2004).

Δ. Αφρώδη Πλαστικά

Οι CFCs χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή αφρωδών πλαστικών, όπως π.χ. πολυουρεθάνη και πολυστηρόλη. Το Freon11 χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή τόσο σκληρής πολυουρεθάνης (π.χ. για θερμική μόνωση στην κατασκευή κτηρίων), όσο και μαλακής (π.χ. για ταπετσαρίες στη βιομηχανία επίπλων, στρωμάτων και αυτοκινήτων). Στην πρώτη περίπτωση το Freon11 μένει μέσα στο υλικό και στη δεύτερη ελευθερώνεται γρήγορα στην ατμόσφαιρα. Το Freon12 χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή σκληρής πολυστηρόλης (Styrodur). Περίπου το ένα τρίτο του Freon12 ελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της παραγωγής στην ατμόσφαιρα (Μπινιάρης, 2004).

2.2.3. Τοξικότητα για τον άνθρωπο

Λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των CFC, υπάρχει μικρή πιθανότητα για την τοξικότητα στον άνθρωπο από τα αποτελέσματα δοκιμών που έγιναν σε θηλαστικά (π.χ. αρουραίο) και δεν υπάρχουν σημαντικοί κίνδυνοι για την υγεία (Dekant, 1996). Όσο αφορά τους HFC, δεν υπάρχουν αποδεικτικά στοιχεία για τυχόν καρκινογένεσεις ή επιπτώσεις στο αναπαραγωγικό και ορμονικό σύστημα του ανθρώπου (Rush, 2001). Σε περίπτωση υπερβολικής έκθεσης του ανθρώπου σε HFC's, τότε μπορεί να υπάρξουν επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα (CNS) (κατάθλιψη) που σχετίζονται με τις αναισθητικές ιδιότητες των HFC's (Mitchell et al., 2004).

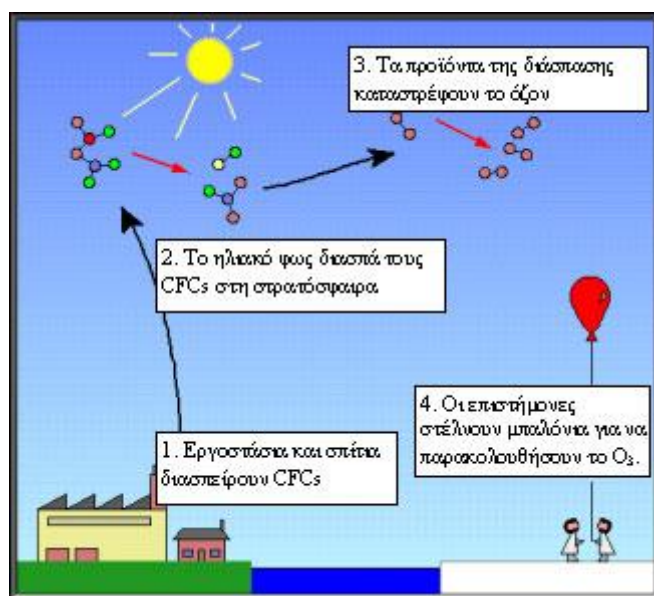
2.2.4. Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι των CFC's

Οι Χλωροφθοράνθρακες (CFCs), αποτελούν τη σημαντικότερη απειλή για το Όζον, αφού τα άτομα του χλωρίου μπορούν καταλυτικά να καταστρέψουν τα μόρια του Όζοντος.

Όταν απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα δεν είναι τοξικά αλλά άοσμα και άγευστα, ενώ παραμένουν για πολλά χρόνια ανέπαφα και προχωρούν από την τροπόσφαιρα στην στρατόσφαιρα, όπου εκεί με την παρουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας του ηλίου διασπώνται, απελευθερώνοντας το χλώριο.

Η δράση του χλωρίου είναι τρομακτική και υπολογίζεται ότι ένα και μόνο μόριο χλωρίου είναι ικανό να προκαλέσει τη διάσπαση χιλίων μορίων Όζοντος. Δηλαδή, μπορούν να καταστραφούν περισσότερα από 100.000 μόρια Όζοντος από ένα και μόνο μόριο χλωροφθοράνθρακα (Μπάλασης, 2008). Στην εικόνα 2.2.4 που ακολουθεί, φαίνεται η διάσπαση των Χλωροφθορανθράκων.

Η επικινδυνότητα των ψυκτικών υγρών έγκειται και στο γεγονός ότι σε αντίθεση με τα πετρελαιοειδή και τα λάδια, είναι ουσίες υδατοδιαλυτές, δηλαδή όταν ελευθερώνονται στα οικοσυστήματα είναι μη ορατές, δύσκολα ανιχνεύσιμες και καθώς εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα δύνανται να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και τη δημόσια υγεία (Αρχιπέλαγος Ι.ΘΑ.ΠΕ.Α, 2008).



Εικόνα 2.2.4. Διάσπαση των CFCs (<http://users.att.sch.gr/xtsamis/OkosmosMas/Ozon.htm>)

Το γεγονός ότι κάθε οργανική χημική ουσία έχει επιπτώσεις στο περιβάλλον και συμβάλλει στην ρύπανσή του, είναι γνωστό εδώ και πολλά χρόνια. Οι CFC's, θεωρούνται επίσης πτητικές οργανικές ενώσεις (ΠΟΕ), οι οποίες έχουν εξαιρετικά ελκυστικές ιδιότητες, όπως η υψηλή μεταβλητότητα σε σύγκριση με άλλα διάφορα χημικά (Tsai, 2004).

Σύμφωνα με το Πρωτόκολλο του Κιότο, έχει συμφωνηθεί η έκκληση για εθελοντική μείωση της παραγωγής και εκπομπής των υδροχλωροφθορανθράκων, ενώ παράλληλα θα πρέπει να έχουν αντικατασταθεί μέχρι το 2010. Για την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας, η εκπομπή οργανικών ρύπων που περιέχουν HFC στο εργασιακό περιβάλλον είναι αναγκαίο να περιοριστεί με σκοπό να μειωθεί ο κίνδυνος υπερβολικής έκθεσης. Μια από τις πλέον διαθέσιμες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη αυτών των μέτρων, είναι η υιοθέτηση νέων, φιλικών προς το περιβάλλον εναλλακτικών λύσεων, όπως η χρήση hydrofluoroethers (HFEs) και hydrofluoropolyethers (HFPEs).

2.3. Υδραυλικά λάδια – Μηχανικά λάδια

2.3.1. Γενικά

Μια ακόμη πιθανή πηγή οικοτοξικότητας αποτελούν τα διάφορα υγρά (υδραυλικά – μηχανικά υγρά και λιπαντικά έλαια) των μηχανολογικών εξοπλισμών του πλοίου.

Τα υδραυλικά υγρά και λιπαντικά έλαια χρησιμοποιούνται σε όλους τους κινητήρες (κιβώτια ταχυτήτων, έδρανα κυλίσεως, κλπ), καθώς και σε υδραυλικούς μηχανισμούς που διαθέτει το πλοίο για την κίνηση των βαρούλκων, των μηχανισμών καθέλκυσης αλλά και των υδραυλικών μηχανισμών στις διάφορες πόρτες.

Οι πιο κοινοί τύποι υδραυλικών υγρών είναι τα ορυκτέλαια (mineral oil), οι (όργανο)φωσφορικοί εστέρες (organophosphate ester) και οι α-πολυολεφίνες (polyalphaolefin). Τα ορυκτέλαια αποτελούνται κατά βάση από μείγμα υδρογονανθράκων, οι οποίοι προέρχονται από παραφινικό ή ναφθενικό αργό πετρέλαιο. Κατά την παρασκευή τους προστίθενται για βελτιωτικούς σκοπούς οργανομεταλλικές ενώσεις όπως Ba, Zn, Mg, Ca, P, οι οποίες βελτιώνουν τις μηχανικές και φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Σύμφωνα με το ΠΔ 82/2004 νοούνται απόβλητα λιπαντικών ελαίων «κάθε βιομηχανικό ή λιπαντικό έλαιο ορυκτής συνθετικής ή μικτής βάσης, το οποίο κατέστη κατάλληλο για τη χρήση για την οποία προοριζόταν αρχικά, και κυρίως τα χρησιμοποιημένα λάδια κινητήρων εσωτερικής καύσεως και κιβωτίων ταχυτήτων και τα λιπαντικά έλαια μηχανών, στροβίλων και υδραυλικών συστημάτων συμπεριλαμβανομένων και των αποβλήτων λιπαντικών ελαίων που προέρχονται από τα πλοία, άλλα μέσα μεταφοράς ή σταθερές εγκαταστάσεις».

Με τον όρο «αναγεννημένα ορυκτέλαια» θεωρούνται τα κλάσματα των βασικών ορυκτελαίων που έχουν ανακτηθεί και που μετά από μίξη με πρόσθετα, επανεισάγονται στην αγορά με τις ίδιες προδιαγραφές των αρχικών Π.Ο. Με βάση τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων, τα χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια ταξινομούνται στην κατηγορία με τον κωδικό 13 «Απόβλητα ελαίων και απόβλητα υγρών καυσίμων».

2.3.2. Τοξικότητα

Η τοξικότητα των ελαίων αυτών αυξάνεται με τη χρήση λόγω αλλαγής της σύνθεσής τους με την επίδραση της θερμοκρασίας, καθώς και εισροής στη μάζα τους προσμίξεων από τα διάφορα κράματα που λιπαίνουν λόγω μηχανικής φθοράς.

Ο Schmitz et al. (1998) μελέτησε την επίδραση της γήρανσης ορισμένων συνθετικών εστέρων στην τοξικότητά τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, κατά τη διαδικασία γήρανσης του ελαίου («aging»), παράγονται ορισμένα πτητικά όπως το βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, καθώς και διμεθυλοβενζόλιο.

Επίσης, βαρέα μέταλλα εισέρχονται στην μάζα του ελαίου λόγω της μηχανικής φθοράς που προκαλείται από την τριβή με την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Αξιόλογη αύξηση παρατηρήθηκε σε ορισμένα μέταλλα και συγκεκριμένα στον Κασσίτερο (Sn), στον Ψευδάργυρο (Zn), στο Χαλκό (Cu) και στον Σίδηρο (Fe).

Στην περίπτωση που τα υδραυλικά υγρά εισέλθουν στο περιβάλλον λόγω διαρροής, θα έχουν όπως είναι λογικό, διαφορετική περιβαλλοντική επίδραση ανάλογα με τον τελικό αποδέκτη της διαρροής (νερό, αέρας, έδαφος).

Στην περίπτωση που η διαρροή τους λαμβάνει χώρα σε υγρό αποδέκτη, όπως είναι η περίπτωση του Sea Diamond, δεδομένου ότι τα υδραυλικά υγρά αποτελούν κατά βάση μείγμα συστατικών (υδρογονάνθρακες και βαρέα μέταλλα, βλέπε επίσης κεφάλαια 2.1 και 2.7), ορισμένα από αυτά θα μεταφερθούν στο βυθό αποτιθέμενα, και θα παραμείνουν εκεί μεγάλο χρονικό διάστημα (U.S. Department of Health and Disease Registry, 1997).

2.4. Ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές συσκευές

2.4.1. Γενικά

Οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικό μέρος του εξοπλισμού του πλοίου. Αναφέρουμε ενδεικτικά:

- ηλεκτρονικούς υπολογιστές και τα περιφερειακά τους,
- οθόνες τηλεοράσεων,
- οθόνες πλοήγησης και αυτόματου ελέγχου συστημάτων πλοίου,
- ηλεκτρικοί πίνακες, κλπ.

Τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα περιέχουν πλήθος επικίνδυνων και τοξικών συστατικών. Αναφέρουμε μερικά από τα πλέον σημαντικά που απαντώνται σε αυτού του είδους τα συστήματα:

- Πυκνωτές ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, οι οποίοι περιέχουν πολυχλωριωμένα διαφαινύλια (polychlorinated biphenyls PCBs), τα οποία θεωρούνται πολύ ύποπτα για διάφορες μορφές καρκινογένεσης (Peiry, 2007).
- Καθοδικοί σωλήνες των οθονών τηλεοράσεων και ηλεκτρονικών υπολογιστών. Περιέχουν βαρέα μέταλλα με πιο σημαντικό το Μόλυβδο.
- Πλακέτες ηλεκτρονικών συσκευών, οι οποίοι περιέχουν μεταξύ άλλων βρωμιούχους επιβραδυντές φλόγας, Χαλκό, Νικέλιο, Μόλυβδο, Κασσίτερο, Παλλάδιο καθώς και εποξειδικές ίνες.
- Μονώσεις ηλεκτρικών συσκευών, οι οποίες περιέχουν αμιάντο και πυρίμαχες κεραμικές ίνες.
- Ηλεκτρονικές συνδέσεις, οι οποίες περιέχουν Βηρύλλιο (Be) σε μορφή κραμάτων και οξειδίου.
- Πολλαπλά συστήματα ψύξης (πχ στους H/Y), τα οποία περιέχουν Χρώμιο το οποίο δρα ως ανασταλτικός παράγοντας διάβρωσης.

Όσον αφορά τις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές στο τέλος του κύκλου ζωής τους, υπάρχει αυστηρό θεσμικό και νομοθετικό πλαίσιο που καθορίζει την διαδικασία απόσυρσης και αποσυναρμολόγησής τους, διαχωρισμού των μετάλλων κλπ.

Αναφέρεται ότι στις ηλεκτρονικές συσκευές περιέχονται έως 38 διαφορετικά χημικά στοιχεία, πολλά από τα οποία θεωρούνται πολύ επικίνδυνα.

Οι Li et al. (2009), πραγματοποίησαν πειράματα δυναμικής εκχύλισης (Dynamic Leaching Test) σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό για να διαπιστώσουν το είδος και την ποσότητα των τοξικών εκχυλισμάτων που απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Το συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν είναι πως ο ηλεκτρονικός εξοπλισμός (μητρικές κάρτες, σκληροί δίσκοι, δισκέτες κτλ) απελευθερώνει συνεχώς κατά την εκχύλιση του βαρέα μέταλλα, και ιδιαίτερα Μόλυβδο. Αυτό σημαίνει πως η απόρριψη τέτοιων υλικών στο περιβάλλον προκαλεί την επιβάρυνση του με βαρέα μέταλλα, ουσίες τοξικές και μη αποικοδομήσιμες.

2.4.2. Τηλεοράσεις – Ψηφιακές οθόνες

Το Green Passport του πλοίου αναφέρει ότι υπάρχουν 92 οθόνες τηλεοράσεων σε διάφορους χώρους του. Παρόλα αυτά, ο συγκεκριμένος αριθμός δεν θεωρείται αντιπροσωπευτικός για κρουαζιερόπλοια όπως το Sea Diamond. Οι τηλεοράσεις ανάλογα με την τεχνολογία τους διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, οι παλαιότερης τεχνολογίας τηλεοράσεις λειτουργούσαν με τους καθοδικούς σωλήνες ακτινοβολίας (cathode ray tubes), οι οποίοι περιέχουν ιδιαίτερα μεγάλη ποσότητα Μολύβδου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι καθοδικοί σωλήνες ακτινοβολίας περιέχουν περίπου 20% κατά βάρος Μόλυβδο, γεγονός που μεταφράζεται σε δυο με τέσσερα κιλά Μολύβδου ανά συσκευή (ανάλογα φυσικά με τον τύπο και το μέγεθος). Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τις πιο σύγχρονες τηλεοράσεις, οι γνωστές σε όλους LCD (Liquid Crystal Display-υγρών κρυστάλλων).

2.4.3. Ηλεκτρονικοί υπολογιστές

Ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής περιέχει στο εσωτερικό του ουσίες τοξικές και καρκινογόνες, όπως Μόλυβδο, Φώσφορο, Κάδμιο, Βάριο, Βηρύλλιο, εξασθενές Χρώμιο και Υδράργυρο. Μόνο μια έγχρωμη οθόνη περιέχει κατά μέσο όρο 1,8-3,6 κιλά Μόλυβδου που μπορούν να διοχετευτούν στο περιβάλλον. Οι οθόνες των υπολογιστών ανεξάρτητα από τι είδος είναι (LCD ή CRT), περιέχουν τα ίδια επικίνδυνα στοιχεία όπως αναφέρθηκαν ήδη για τις τηλεοράσεις. Ειδικότερα, η επικινδυνότητα των CRT τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχθεί οξεία.

2.4.4. Μπαταρίες

Η μπαταρία είναι μια συσκευή η οποία αποθηκεύει χημική ενέργεια, την οποία αποδεσμεύει με τη μορφή ηλεκτρισμού. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ηλεκτροχημικές διατάξεις όπως π.χ η γαλβανική στήλη. Οι μπαταρίες περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως Μόλυβδο, Υδράργυρο και Κάδμιο.

Σε όλες τις συσκευές που αναφέρθηκαν προηγουμένως, οι επικίνδυνες ουσίες που μπορεί να επιφέρουν τοξική επίδραση στο περιβάλλον και τον άνθρωπο, είναι: τα **Βαρέα Μέταλλα** και οι **Βρωμιούχοι Επιβραδυντές Φλόγας (ΒΕΦ)**.

2.4.5. Λαμπτήρες Φθορισμού

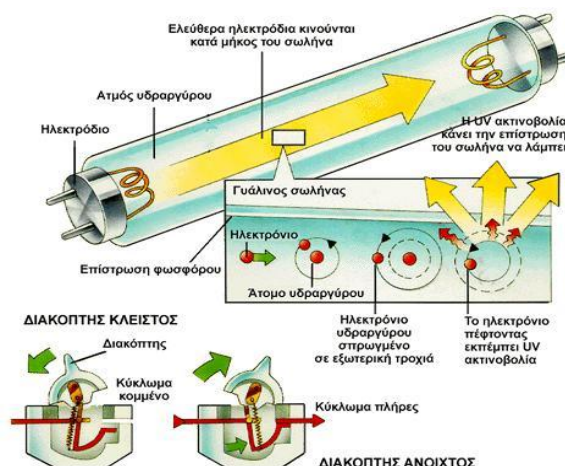
2.4.5.1. Γενικά

Οι λαμπτήρες φθορισμού είναι σωληνωτοί λαμπτήρες που χρησιμοποιούν την ηλεκτρική ενέργεια για να διεγείρουν τα άτομα του Υδραργύρου και να παράγουν φως. Χρησιμοποιούνται για τον φωτισμό γραφείων, καταστημάτων, οικιών και γενικά διάφορων χώρων. Ο χρόνος ζωής τους κυμαίνεται από 6.000 έως 15.000 ώρες λειτουργίας (Wikipedia). Τυπικοί λαμπτήρες φθορισμού διακρίνονται στην εικόνα 2.4.5α.



Εικόνα 2.4.5α. Λαμπτήρες Φθορισμού (www.google.gr).

Ένας λαμπτήρας φθορισμού αποτελείται από ένα στεγανό γυάλινο σωλήνα, με εσωτερική επικάλυψη από φθορίζουσες ουσίες και πλήρωση με ευγενή αέρια και μικρή ποσότητα ατμών Υδραργύρου, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 2.4.5β, τα οποία εκπέμπουν ακτινοβολία κυρίως στο υπεριώδες φάσμα συχνοτήτων. Αυτή η υπεριώδης ακτινοβολία μετατρέπεται σε ορατό φως μέσω των φθορίζουσων ουσιών.



Εικόνα 2.4.5β. Αναλυτική περιγραφή λειτουργίας ενός λαμπτήρα φθορισμού (www.google.gr).

Οι λαμπτήρες φθορισμού είναι διαθέσιμοι σε διάφορες διαμέτρους, με πλήρωση διαφορετικών ευγενών αερίων και με διάφορες φθορίζουσες ουσίες. Διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

Α. Γραμμικός λαμπτήρας φθορισμού (ή σωληνοειδής)

Λαμπτήρας φθορισμού ευθείας σωληνοειδούς μορφής που φέρει ένα ζεύγος ακίδων για ηλεκτρική τροφοδοσία σε κάθε άκρο του.

Β. Συμπαγής λαμπτήρας φθορισμού

Λαμπτήρας φθορισμού ενός άκρου με κυρτό σωλήνα εκκένωσης μικρής διαμέτρου, περίπου 10-16 mm, ο οποίος αποτελεί μία πολύ συμπαγή μονάδα.

Γ. Λαμπτήρας επαγωγής

Συμπαγής λαμπτήρας φθορισμού άνευ ηλεκτροδίου, όπου η εκκένωση προκαλείται από υψηλής συχνότητας ενεργειακή ροή.

Οι λαμπτήρες φθορισμού καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια από τις συνηθισμένες λάμπες, καθώς μετατρέπουν σχεδόν όλη την ηλεκτρική ενέργεια σε φωτεινή. Όπως φαίνεται λοιπόν, η βασική ουσία που τους χαρακτηρίζει επικίνδυνους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, είναι ο Υδράργυρος.

2.4.5.2. Περιεχόμενη ποσότητα Υδραργύρου

Σύμφωνα με την EPA (Environmental Protection Agency), η ποσότητα του Υδραργύρου που υπάρχει σε ένα λαμπτήρα φθορισμού κυμαίνεται από 3,5 έως 15 mg. Αυτή η ποσότητα διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του λαμπτήρα φθορισμού, την κατασκευαστική εταιρία και την ημερομηνία κατασκευής του λαμπτήρα. Παρόλα αυτά, οι κατασκευαστικές εταιρίες έχουν μειώσει σημαντικά την ποσότητα του Υδραργύρου που χρησιμοποιείται στους λαμπτήρες τα τελευταία 20 χρόνια, αλλά ακόμα δεν έχουν καταφέρει να σταματήσουν τελείως την χρήση του.

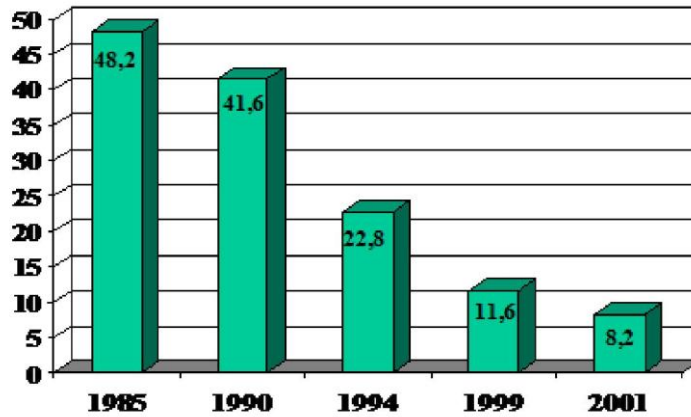
(<http://www.epa.gov/waste/hazard/wastetypes/universal/lamps/faqs.htm#6>)

Σύμφωνα με την NEMA (National Electrical Manufacturers Association), η ποσότητα του Υδραργύρου σε έναν τυπικό λαμπτήρα φθορισμού ανέρχεται περίπου σε 5 mg. Όσο αφορά άλλα είδη λαμπτήρων φθορισμού, διακρίνονται οι εξής μέσες ποσότητες Υδραργύρου σε mg:

- Τύπος Typical T8: **~4 to 5 mg** (Τυπικοί λαμπτήρες φθορισμού, οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι).
- Τύπος Low Mercury T8: **~3 mg** (Λαμπτήρες φθορισμού που περιέχουν μικρή ποσότητα Υδραργύρου).
- Τύπος CFL: **~4 to 5 mg** (Συμπαγείς λαμπτήρες φθορισμού υψηλής ενεργειακής αποδοτικότητας, οι οποίοι παράγουν το ίδιο επίπεδο φωτεινότητας με τους τυποποιημένους πυρακτωμένους λαμπτήρες χρησιμοποιώντας μέχρι 75% λιγότερη ενέργεια και έχοντας 10 φορές μεγαλύτερο χρόνο ζωής).

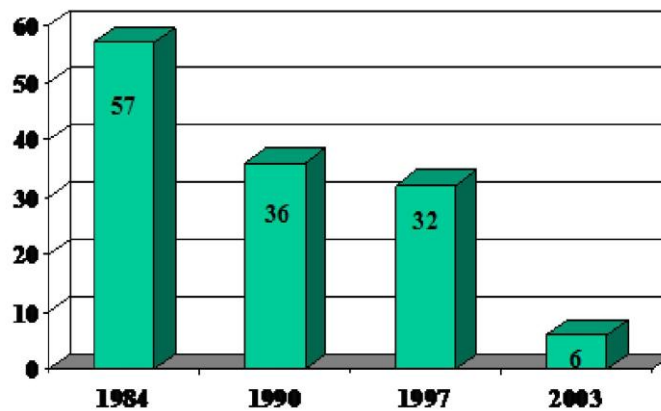
(www.lightingdesignlab.com)

Στην εικόνα 2.4.5γ παρουσιάζεται η σταδιακή μείωση της χρήσης του Υδραργύρου στην κατασκευή λαμπτήρων φθορισμού το χρονικό διάστημα 1985-2001.



Εικόνα 2.4.5γ. Οι ποσότητες του Υδραργύρου που χρησιμοποιήθηκαν σε λαμπτήρες φθορισμού το χρονικό διάστημα 1985-2001.
(Παπαγιαννόπουλος Φ., 2008)

Όπως προκύπτει από την εικόνα 2.4.5δ , το 2003 όλοι οι λαμπτήρες που πουλήθηκαν στις ΗΠΑ από μέλη της NEMA περιείχαν συνολικά μόνο 6 τόνους Υδράργυρο.



Εικόνα 2.4.5δ. Οι ποσότητες του Υδραργύρου που έχουν χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία φωτισμού το χρονικό διάστημα 1984-2003.
(Ανάπτυξη Λαμπτήρων Ηλεκτρικών Εκκενώσεων Φιλικών προς το Περιβάλλον, Παπαγιαννόπουλος Φ., 2008)

2.4.5.3. Επικινδυνότητα

Τοξικότητα

Ο Υδράργυρος και οι ενώσεις του είναι ιδιαίτερα τοξικές για τους ανθρώπους, τα οικοσυστήματα και τους άλλους οργανισμούς. Η ρύπανση που προκαλεί, ενώ αρχικά θεωρήθηκε πρόβλημα με οξύ αλλά τοπικό χαρακτήρα, έχει γίνει πλέον αντιληπτό ότι αποτελεί παγκόσμιο και χρόνιο πρόβλημα. Η μεγάλη έκθεση στην εν λόγω τοξική ουσία μπορεί να αποβεί θανατηφόρα για τον άνθρωπο, ενώ η έκθεση ακόμη και σε σχετικά χαμηλές δόσεις ενδέχεται να έχει σοβαρές αρνητικές νευροτοξικές επιπτώσεις. Υποστηρίζεται ότι επηρεάζει το καρδιαγγειακό, το ανοσολογικό και το αναπαραγωγικό σύστημα. Η συσσώρευση του υδραργύρου στον ανθρώπινο οργανισμό, εντοπίζεται κυρίως στο συκώτι με τη μορφή αλάτων και ατμών, ενώ ο Υδράργυρος σε οργανική μορφή εμφανίζει σημαντική συνάφεια με τον εγκεφαλικό φλοιό. Στην περίπτωση της μακροχρόνιας έκθεσης σε πηγή υδραργύρου, οι κύριες επιδράσεις της εντοπίζονται στο κεντρικό νευρικό σύστημα.

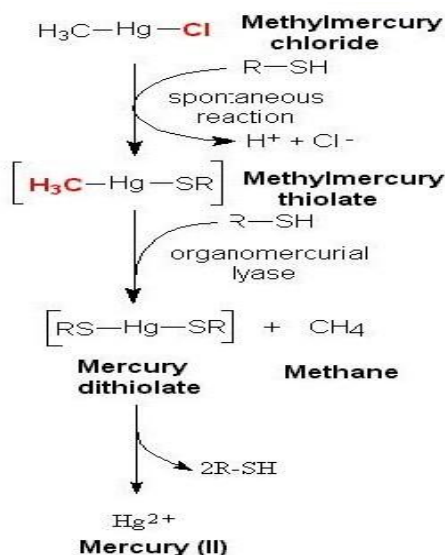
Είναι γνωστό ότι ο υδράργυρος χρησιμοποιείται σε πολλά μετρητικά όργανα και ειδικά σε θερμόμετρα, λόγω της χαρακτηριστικής ιδιότητάς του να διαστέλλεται εύκολα και να είναι διακριτός στους στενούς σωλήνες των οργάνων αυτών. (www.sigmalive.com, άρθρο: ``«Πέφτει» ο Υδράργυρος``).

Μερικές σημαντικές επιπτώσεις του υδραργύρου στην υγεία των ανθρώπων και του οικοσυστήματος, είναι οι εξής: (Παπαγιαννόπουλος Φ., www.physics.ntua.gr, 2008)

1. Βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα.
2. Εγκεφαλικές επιπλοκές.
3. Χρόνια προβλήματα στα νεφρά.
4. Σε έγκυες γυναίκες μπορεί να περάσει μέσω του πλακούντα, επηρεάζοντας την εμβρυϊκή ανάπτυξη.
5. Πολλές κατηγορίες ζώων παρουσιάζουν παρενέργειες λόγω δηλητηρίασης από Hg.

Τροφική αλυσίδα

Ο Υδράργυρος αποικοδομείται δύσκολα και στο περιβάλλον. Συχνά όμως μετατρέπεται σε μεθυλϋδράργυρο, που αποτελεί την πλέον τοξική μορφή του. Στην εικόνα 2.4.5ε που ακολουθεί, φαίνεται η χημική αντίδραση και ο σχηματισμός του μεθυλουδραργύρου.

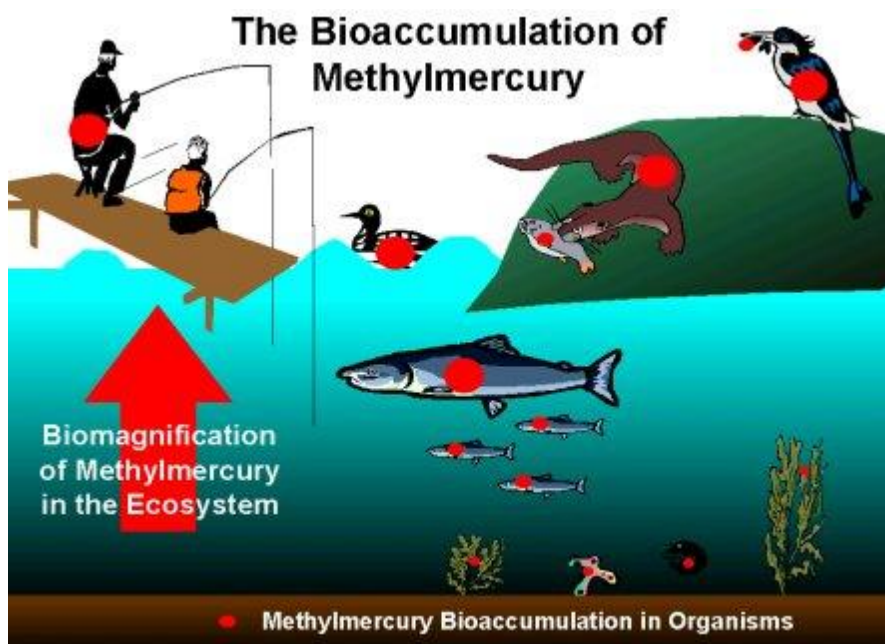


Εικόνα 2.4.5ε. Χημική αντίδραση και σχηματισμός μεθυλουδραργύρου (Jun OuYang, 2005).

Η έκθεση στο μεθυλδράργυρο συνήθως γίνεται μέσω της διατροφής. Μεγαλύτερο κίνδυνο διατρέχουν οι πληθυσμοί που τρέφονται σε μεγάλο ποσοστό με ψάρια και θαλασσινά (ιδίως στις παράκτιες περιοχές της Μεσογείου). Μολονότι κάποιες ποσότητες υδραργύρου εκλύονται από φυσικές πηγές, οι απελευθερώσεις του από anthropogenic δραστηριότητες, όπως είναι οι καύσεις, οδήγησαν σε σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων του στο περιβάλλον (www.sigmalive.com, άρθρο: ‘‘«Πέφτει» ο Υδράργυρος’’).

2.4.5.4. Ο Υδράργυρος στο θαλάσσιο περιβάλλον: Βιοσυσσώρευση — Μεθυλίωση – Βιομεγένθυση

Ο Υδράργυρος, είναι γνωστό πως βιοσυσσωρεύεται στους υδρόβιους οργανισμούς και βιομεγεθύνεται στις υδάτινες τροφικές αλυσίδες (ASTER 1997, EPA 1984b, Jackson 1991, Kohler *et al.* 1990, Mason *et al.* 1995, 1996, Porcella 1994, Watras και Bloom 1992). Στην εικόνα 2.4.5ζ περιγράφεται η βιοσυσσώρευση του μεθυλοϋδραργύρου CH_3Hg στο θαλάσσιο περιβάλλον.



Εικόνα 2.4.5ζ. Βιοσυσώρευση του CH_3Hg στο θαλάσσιο περιβάλλον (EPA, 2004).

Η μεθυλίωση του ανόργανου Hg(II) είναι η πιο σημαντική, από τοξικολογικής άποψης, επιφέρει μετατροπή στον περιβαλλοντικό κύκλο του Υδράργυρου διότι αυξάνει κατά πολύ τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητά του και αυξάνει κατά συνέπεια την έκθεση του ανθρώπου στον μεθυλοϋδράργυρο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα θαλάσσιας ρύπανσης από μεθυλοϋδράργυρο αποτελεί η περίπτωση της πόλης Μιναμάτα στην Ιαπωνία, όπου την δεκαετία του 1950 παρατηρήθηκε σε ανθρώπους μία περίεργη νευροπαραλυτική ασθένεια λόγω ρύπανσης της περιοχής με Υδράργυρο. Παρόμοια περίπτωση παρατηρήθηκε στην Niigata της Ιαπωνίας το 1965. Η Μιναμάτα ήταν μία μικρή παραθαλάσσια πόλη στο νησί Kyushu της Ιαπωνίας και στην περιοχή της επί αρκετά χρόνια η χημική εταιρία Chisso (εργοστάσιο παρασκευής πλαστικών και παραγωγής βινυλοχλωριδίου) έριχνε ακατέργαστα απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε Υδράργυρο στην θαλάσσια περιοχή (M.Kumagai et. al., 1978).

Η μεθυλίωση του Υδράργυρου μπορεί να γίνει μέσω βιοτικών και αβιοτικών «διόδων», αν και η μικροβιακή μεθυλίωση θεωρείται η βασικότερη (Compeau G.C., Bartha R., 1985). Ειδικότερα, τα βακτήρια αναγωγής θείου θεωρούνται οι πιο σημαντικοί παράγοντες μεθυλίωσης στο υδάτινο περιβάλλον (Gilmour, Henry, 1991) και οι αναερόβιες συνθήκες φαίνεται ότι ευνοούν τη δραστηριότητά τους (Regnell, Tunlid, 1991). Μεθυλίωση επίσης συμβαίνει σε αερόβιους οργανισμούς, θαλάσσιους και γλυκού νερού (Furutani A., Rudd J.W.M., 1980), σε επιπλέοντα φύκια (periphyton) και στις ρίζες υδρόβιων φυτών που

επιπλέον (Cleckner L.B., Gilmour C.C., Hurley J.P., Krabbenhoft D.P., 1999), στις βραγχιακές βλέννες, την κοιλιά και το ήπαρ ψαριών (IPCS, 1989).

Η είσοδος του μεθυλοϋδράργυρου στη βάση της υδάτινης τροφικής αλυσίδας και η ακόλουθη τροφική μεταφορά του στα υψηλότερα επίπεδα δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Οι υδάτινοι οργανισμοί λαμβάνουν μεθυλοϋδράργυρο από την τροφή, το νερό και το ίζημα, και αυτός αυξάνεται με συνεχιζόμενη έκθεση, διότι η απέκκριση είναι πολύ αργή σε σχέση με το ρυθμό λήψης. Αυτός διαπερνά γρήγορα τις βιολογικές μεμβράνες (Φυτιάνος, 1996) και μπορεί να βιομεγεθυνθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις στην τροφική αλυσίδα (εικόνα 2.4.5η), παρά τις φαινομενικά χαμηλές συγκεντρώσεις ($< 1 \text{ ng Hg/L}$) στα περισσότερα επιφανειακά νερά (Kim L.P., Burggraag S., 1999). Οι συγκεντρώσεις μεθυλοϋδράργυρου σε ψάρια, για παράδειγμα, είναι $10^6 - 10^7$ φορές υψηλότερες εκείνων του νερού της επιφάνειας (Boudou A., Ribeyre F., 1997).



Εικόνα 2.4.5η. Βιομεγέθυνση του MeHg κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας (EPA, 2004).

Ο Υδράργυρος στα επιφανειακά νερά και ιζήματα βρίσκεται κυρίως στη μορφή του ανόργανου Hg(II) , ενώ εκείνος που είναι συσσωρευμένος στα ψάρια και στα υψηλότερα επίπεδα της υδάτινης τροφικής αλυσίδας βρίσκεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στη μεθυλιωμένη μορφή του. Η βιομεγέθυνση, που ορίζεται ως η αύξηση της συγκέντρωσης ενός ρύπου με την αύξηση του επιπέδου μιας τροφικής αλυσίδας, έχει καταγραφεί ευρέως για τον μεθυλοϋδράργυρο στα υδάτινα οικοσυστήματα (Francesconi *et al.* 1992, Bowles *et al.* 2001). Τα πρότυπα βιομεγέθυνσης του μεθυλοϋδράργυρου είναι παρόμοια, ακόμα και μεταξύ υδάτινων συστημάτων που διαφέρουν ως προς τον τύπο οικοσυστήματος, την πηγή Υδράργυρου και την ένταση της ρύπανσης (Παπαποστόλου Μ., 2007).

Σε έρευνα που έγινε σε ψάρια, οστρακοειδή και κεφαλόποδα στην Ιταλία και συγκεκριμένα στην Αδριατική θάλασσα, εξετάστηκε η παρουσία και το ποσοστό συγκέντρωσης του Υδραργύρου στους παρακάτω θαλάσσιους οργανισμούς.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν κατά φθίνουσα αριθμηση στα εξής είδη: Αστακογαρίδα (**0,97 ± 0,24 mg/kg**), Μπακαλιάρος (**0,59 ± 0,14 mg/kg**), Κόκκινο Κέφαλος (**0,48 ± 0,09 mg/kg**), Σκουμπρί (**0,36 ± 0,08 mg/kg**) και Καλαμάρι (**0,25 ± 0,03 mg/kg**). Μια σημαντική διαφορά βρέθηκε μεταξύ των επιπέδων συνολικού Υδραργύρου στην αστακογαρίδα και σε όλα τα άλλα είδη. Το 25% όλων των δειγμάτων υπερέβη το μέγιστο σταθερό όριο με βάση τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1881/2006 της Επιτροπής. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα προϊόντα ψαριών και αλιείας μπορούν να υπερβούν τα ανώτατα όρια και να τονίσουν την ανάγκη καλύτερης πληροφόρησης των καταναλωτών ειδικότερα για τους ανθρώπους που καταναλώνουν μεγάλη ποσότητα ψαριών.

Τα ποσοστά των δειγμάτων για κάθε είδος υπερέβησαν το όριο 0,50 mg/kg όπως αναφέρεται στον πίνακα 2.4.5. Μεταξύ των δειγμάτων, μόνο ο κόκκινος κέφαλος ανήκει στα είδη με ένα μέγιστο όριο 1 mg/kg (M. Perugini et. Al., 2009).

Species	Habitat	Feeding habits	Over limits ^a (%)
Norway lobster	Benthonic	Detritivore	46.2
Red mullet	Demersal	Detritivore	21.4
European hake	Demersal	Piscivore	42.9
Blue whiting	Benthopelagic	Piscivore	14.3
Atlantic mackerel	Pelagic	Piscivore	23.1
European squid	Neritic	Piscivore	7.1
Total			25.6

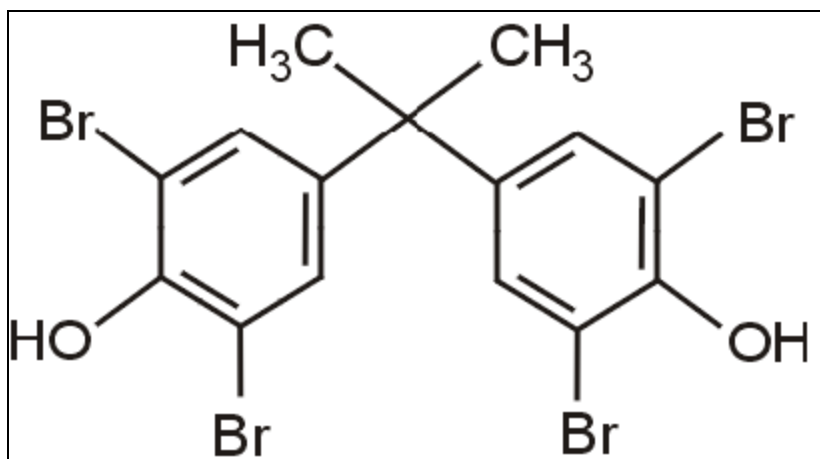
^a 0.50 mg/kg except for red mullet (1 mg/kg)

Πίνακας 2.4.5. Ποσοστά της συγκέντρωσης του Υδραργύρου για τα είδη που υπερβαίνουν τα ανώτατα όρια. (M. Perugini et. Al. 2009).

2.5. Βρωμιούχοι Επιβραδυντές Φλόγας

2.5.1. Γενικά

Οι Βρωμιούχοι Επιβραδυντές Φλόγας (Brominated Flame Retardants-BFR) αποτελούν μια μεγάλη ομάδα πολυβρωμιωμένων οργανικών ενώσεων, η πλέον αντιπροσωπευτική των οποίων είναι η τετραβρωμοδισφαινόλη-A (TBBPA), της οποίας ο μοριακός τύπος παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.5.1 που ακολουθεί. Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε πλήθος προϊόντων για τον περιορισμό της ταχύτητας διάδοσης της φλόγας σε εύφλεκτα υλικά και δρουν μέσω χημικών και φυσικών μηχανισμών.



Εικόνα 2.5.1. Το μόριο της τετραβρωμοδισφαινόλης-A (TBBPA) (sinoharvest.com).

Ως επιβραδυντές φλόγας χρησιμοποιούνται σε πλήθος χημικών ουσιών, τόσο ανόργανων όσο και οργανικών, ενώ από τους οργανικούς επιβραδυντές φλόγας, οι (πολυ)βρωμιωμένες ενώσεις αποτελούν την πολυπληθέστερη ομάδα.

Εκτιμάται μάλιστα ότι σήμερα το 90-95% των ηλεκτρολογικών και ηλεκτρονικών προϊόντων περιλαμβάνουν τμήματα στα οποία χρησιμοποιούνται βρωμιωμένοι επιβραδυντές φλόγας. Τυπικό παράδειγμα αποτελούν οι κάρτες τυπωμένων κυκλωμάτων των οποίων το υποξειδικό πολυμερές περιέχει τετραβρωμοδισφαινόλη-A και απαντώνται σε όλες σχεδόν τις τηλεοράσεις, οθόνες υπολογιστών, ολοκληρωμένα κυκλώματα υπολογιστών κτλ (Κολλάρου, 2009).

Στον πίνακα 2.5.1 που ακολουθεί φαίνεται η παγκόσμια παραγωγή βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας για το 2001 καθώς και η κατανομή της χρήσης τους, όπου φαίνεται η κυριαρχία της παραγωγής Τετραβρωμοδισφαινόλης-Α.

Πίνακας 2.5.1. Παγκόσμια παραγωγή βρωμιούχων επιβραδυντών φλόγας και η κατανομή των χρήσεών τους (Βαλαβανίδης και Ευσταθίου, 2007).



2.5.2. Χρήσεις των Βρωμιούχων Επιβραδυντών Φλόγας

Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές φλόγας HBCD, TBBPA, και οι PBDEs, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα ή δραστικά συστατικά σε ποικίλα πολυμερή σώματα, όπως οι αφροί πολυστυρενίου, το πολυστυρένιο υψηλής αντοχής και οι εποξικές ρητίνες [World Health Organization, 1994]. Αυτά τα πολυμερή χρησιμοποιούνται στη συνέχεια σε πληθώρα καταναλωτικών προϊόντων, όπως οι υπολογιστές, ο ηλεκτρονικός και ηλεκτρικός εξοπλισμός, οι τηλεοράσεις, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, οι αφροί επίπλων, οι μονωτικοί αφροί και άλλα οικοδομικά υλικά.

Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές καύσης (πέντε-, οκτα- και δέκα-BDE) χρησιμοποιούνται τακτικά πλέον κατά το σχεδιασμό ηλεκτρονικών προϊόντων ως μέσο πυροπροστασίας σε πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, σε κατασκευαστικά στοιχεία, όπως σε διατάξεις σύνδεσης, σε πλαστικά καλύμματα των συσκευών, καθώς και σε καλώδια.

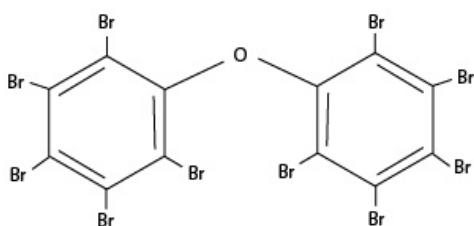
Οι κυριότεροι επιβραδυντές που χρησιμοποιούνται είναι οργανικές ουσίες που περιέχουν άτομα χλωρίου ή βρωμίου. Οι βρωμιούχοι επιβραδυντές αποτελούν το 75% όλων των επιβραδυντών. (Κολλάρου, 2009).

Οι πολυβρωμιωμένοι διφαινόλαιθρες έχουν χρησιμοποιηθεί ως επιβραδυντές φλόγας στα έπιπλα, στα πλαστικά και στην ηλεκτρονική.

Οι PBDEs δεν δεσμεύονται χημικά στα πλαστικά και στον αφρό και, επομένως, διηθούνται εύκολα. Όταν αντικείμενα που περιέχουν πολυβρωμιωμένους διφαινυλαιθέρους αποσυντίθενται ή αποτεφρώνονται για απόθεση, αυτοί οι PBDEs απελευθερώνονται στον αέρα ως σκόνη και έπειτα διαλύονται στο έδαφος και στα υδάτινα ρεύματα. Από τη στιγμή που διαλυθούν στα υδάτινα ρεύματα, τα ψάρια μολύνονται. Στον παρακάτω πίνακα 2.5.4.1. παρουσιάζονται οι κύριες χρήσεις των επιβραδυντών φλόγας σε ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές συσκευές.

Πίνακας 2.5.2. Κύριες χρήσεις BEΦ σε ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά (BSEF)

Βρωμιούχος επιβραδυντής φλόγας	Χρήση
TBBPA	Κυρίως τυπωμένοι πίνακες κυκλωμάτων όπως των PCs. Επίσης, σε πλαστικά περιβλήματα (π.χ. εξοπλισμός γραφείου)
Deca-BDE	Κυρίως σε πλαστικά περιβλήματα και μικρότερα εξαρτήματα (π.χ. PC, εξοπλισμός γραφείου)
Octa-BDE	Κυρίως σε πλαστικά περιβλήματα και μικρότερα εξαρτήματα (π.χ. εξοπλισμός γραφείου)

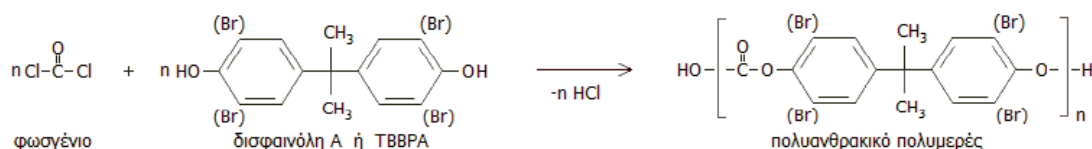


Εικόνα 2.5.2. Το μόριο της Deca-BDE (www.bsef.com).

2.5.3. Τοξικότητα – Επιπτώσεις

Η τοξικότητα των βρωμιωμένων επιβραδυντών φλόγας αποτελεί μεγάλη πηγή ανησυχίας. Σαν ουσίες είναι πρακτικά αδιάλυτες στο νερό (πολλές από αυτές είναι ελαιώδη υγρά) και χρησιμοποιούνται ως έχουν ή σε μίγμα με άλλες πλαστικοποιητικές ουσίες, ως πλαστικοποιητές στα διάφορα πολυμερή υλικά. Είναι σημαντικό να ειπωθεί σε αυτό το σημείο ότι οι BFR, όταν προστίθενται στα διάφορα πολυμερή, δεν συνδέονται άμεσα με το μοριακό σκελετό του πολυμερούς και επομένως απελευθερώνονται προς το περιβάλλον σχετικά εύκολα. Το πλεονέκτημα των BFR's από αυτή την άποψη, είναι ότι σε πολλούς τύπους πολυμερών υλικών μπορεί να ενσωματωθούν χημικά (ομοιοπολικά) στο σκελετό τους

μέσω των φαινολικών υδροξυλίων που διαθέτουν. Έτσι, π.χ. στα πολυανθρακικά πολυμερή (polycarbonates) που παρασκευάζονται με αντίδραση φωσγενίου (διχλωριδίου του ανθρακικού οξέος) και δισφαινόλης Α (μητρική ένωση της TBBPA), ποσοστό της τελευταίας μπορεί να αντικατασταθεί από TBBPA (εικόνα 2.5.3α.):



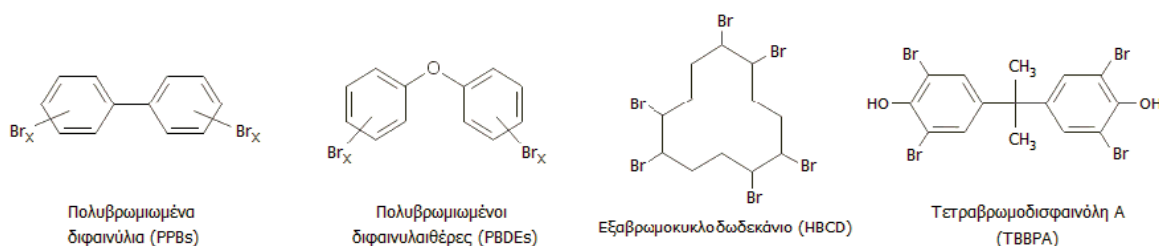
Εικόνα 2.5.3α. Αντίδραση φωσγενίου (Κολλάρου, 2008).

Η TBBPA ομοιοπολικά πλέον συνδεμένη με τον σκελετό των πολυμερών απελευθερώνεται προς το περιβάλλον με πολύ βραδύτερο ρυθμό και μόνο κατά τη θερμική ή υδρολυτική διάσπαση του πολυμερικού σκελετού. Ωστόσο, ανεξάρτητα από τον τρόπο σύνδεσης της TBBPA με τα πολυμερή υλικά, η TBBPA και τα προϊόντα διάσπασής της (π.χ. κατά την καύση του πολυμερούς) διαχέονται προς το περιβάλλον.

Εντύπωση προκαλούν τα ευρήματα μελέτης στις ΗΠΑ, σύμφωνα με την οποία ανιχνεύθηκαν υψηλά επίπεδα βρωμιωμένων επιδραδυντών φλόγας στο μητρικό γάλα γυναικών σε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα (Health Care Without Harm, 2006).

Αναφέρεται επίσης ότι υπάρχουν αυξανόμενα στοιχεία που αποδεικνύουν ότι οι παραπάνω ουσίες είναι τοξικές με τρόπο παρόμοιο με άλλα αλογονομένα, ανθεκτικά και βιοσυσσωρευόμενα τοξικά υλικά όπως τα PCBs (polychlorinated biphenyls).

Εκτός από την Τετραβρωμοδισφαινόλη-Α, οι άλλοι τύποι βρωμιωμένων επιδραδυντών φλόγας, φαίνονται στην εικόνα 2.5.3β που ακολουθεί.



Εικόνα 2.5.3β. Τύποι ΒΕΦ (chem.uoa.g).

Από αυτές τις ενώσεις, τα **πολυβρωμιωμένα διφαινύλια** (polybrominated biphenyls-PBBs) έχουν απαγορευτεί ήδη από τη δεκαετία του 1970, όπου λόγω ενός ατυχήματος εισροής στην τροφική αλυσίδα, αποδείχθηκε η τοξικότητά τους.

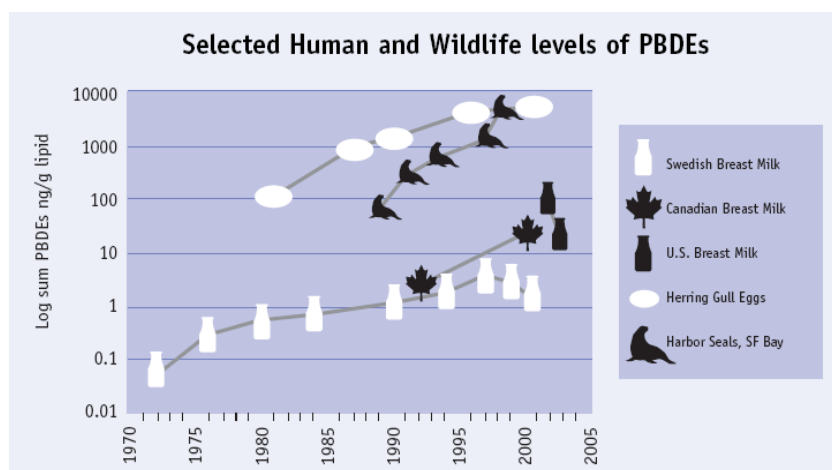
Η ομάδα των πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων (Penta-, Octa- και Deca-brominated diphenyl ethers, PBDEs), με εξαίρεση τον Δεκαβρωμοδιφαινυλαιθέρα, δεν παράγονται πλέον, ή αναμένεται να σταματήσει η παραγωγή τους στο άμεσο μέλλον.

Στην περίπτωση που οι BFRs αποσπαστούν από τα πολυμερή της αρχικής τους δομής, είναι πολύ σταθερά στο περιβάλλον και προσκολλώνται και συσσωρεύονται σε σωματίδια σκόνης και σε ιζήματα. Εξάλλου, είναι αρκετά ελαφριά ώστε να μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις στην ατμόσφαιρα.

Επίσης, οι BFRs είναι εξαιρετικά λιπόφιλες ενώσεις, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στους λιπαρούς ιστούς όπου βιοσυσσωρεύονται, αφού έχουν εισέλθει προηγουμένως στην τροφική αλυσίδα.

Στην εικόνα 2.5.3γ, φαίνεται η διαχρονική εξέλιξη των μετρημένων ποσοτήτων πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων (PBDEs), στο μητρικό γάλα γυναικών στη Σουηδία, τον Καναδά και στις Ηνωμένες Πολιτείες καθώς και σε επιλεγμένα ζωικά είδη.

Αναφέρεται ότι τα τελευταία 30 χρόνια, τα μετρημένα επίπεδα PBDE στο μητρικό γάλα, το αίμα και τους ιστούς έχουν αυξηθεί κατά ένα παράγοντα της τάξης του 100, διπλασιαζόμενα κάθε 5 χρόνια.

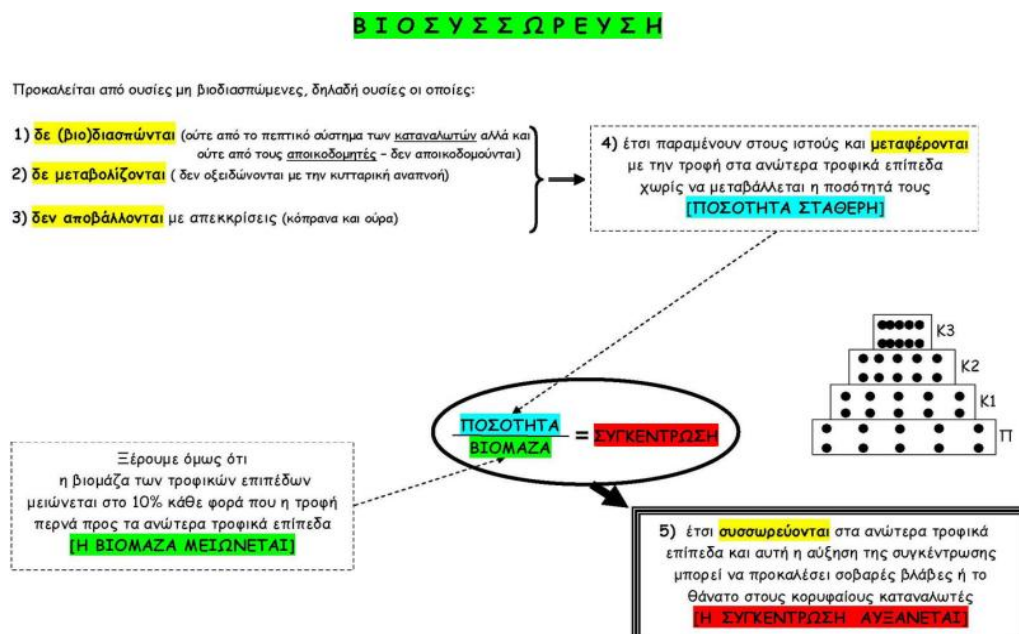


Εικόνα 2.5.3γ. Διαχρονική εξέλιξη της αντίχνευσης πολυβρωμιωμένων διφαινυλαιθέρων (PBDEs), στο μητρικό γάλα και σε επιλεγμένα ζωικά είδη (Health Care Without Harm, 2006).

Έρευνες έδειξαν ότι οι χαμηλότερες (tetra- έως hexa-) ομοταγείς ενώσεις PBDE είναι πιθανό να είναι καρκινογόνες, διαταράκτες του ενδοκρινούς και νευροαναπτυξιακά τοξικές. Μελέτες σε αρουραίους με εμπορικό PBDE έδειξαν χαμηλή οξεία τοξικότητα μέσω των στοματικών και δερμικών οδών έκθεσης, με τιμές $LD_{50} > 2000$ mg/kg βάρους σώματος (Eriksson P, et. al., 1996). Σε μια μελέτη 30-ημερών με αρουραίους, παρατηρήθηκαν επιπτώσεις στο ήπαρ σε μια δόση 2 mg/kg βάρους σώματος/ημέρα (Eriksson P, et. al., 2001).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πιο γνωστοί και ευρέως χρησιμοποιημένοι ΒΕΦ:

- Ο δεκαβρωμοδιφαινυλικός αιθέρας (*Deca-BDE* ή *DeBDE*), θεωρείται ως μη επικίνδυνη ουσία (καμιά διατύπωση επικινδυνότητας στον κανονισμό 67/769 της Ε.Ε.).
- Το εξαβρωμοκυκλοδεκανίο (*HBCD* ή *HBCDD*), είναι ένας δακτύλιος που αποτελείται από δώδεκα άτομα άνθρακα με έξι άτομα βρωμίου που δένονται σ' αυτόν. Το εμπορικά χρησιμοποιούμενο HBCD είναι στην πραγματικότητα ένα μίγμα διαφορετικών ισομερών. Το HBCD είναι τοξικό για υδρόβιους οργανισμούς, καθώς βιοσυσσωρεύεται στους ιστούς τους (βλέπε εικόνα 2.5.3δ).



Σχήμα 2.5.3δ.Βιοσυσσώρευση των ΒΕΦ (Κολλάρου, 2009).

- Η τετραβρωμοδισφαινόλη Α (*TBBPA* ή *TBBP-A*) θεωρείται τοξική σε υδάτινο περιβάλλον. Ο επιβραδυντής φλόγας χρησιμοποιείται κυρίως σε πίνακες τυπωμένων κυκλωμάτων, ως αντιδραστικό. Εφόσον η TBBPA προσδένεται χημικά στη ρητίνη του

τυπωμένου κυκλώματος, δεν μπορεί να απελευθερωθεί και επομένως δεν θέτει οποιονδήποτε κίνδυνο για το περιβάλλον ή την υγεία των ανθρώπων. Η TBBPA χρησιμοποιείται επίσης ως πρόσθετο σε ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene). Η αξιολόγηση κινδύνου της E.E. συμπέρανε το 2005 ότι η TBBPA δεν αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία σ' αυτήν την εφαρμογή.

Επιβραδυντικά φλόγας με υψηλό σημείο τήξης, όπως ο δεκαβρωμοδιφαινυλικός αιθέρας ή το πενταβρωμοτολουένιο μπορούν να προστεθούν σε άλλα πλαστικά, ABS και PS, όπως το PE, για να γίνουν ο φορέας ή ο παράγοντας διάσπασης για άλλους επιβραδυντές.



Εικόνα 2.5.3ε.
Δεκαβρωμοδιφαινυλαιθέρας
(DBDE).

- Οκτα-BDE και δεκα-BDE, οι οποίοι δεν ταξινομούνται ως επικίνδυνες ουσίες, δεν είναι βιο-συσσωρευτικοί, δηλαδή, δεν παραμένουν και συσσωρεύονται στο ανθρώπινο σώμα.

Αναφέρεται επίσης ότι από εργαστηριακές δοκιμές σε ζώα (Linda S. et.al., 2004), παρατηρήθηκε υπερδραστηριότητα, καθώς και προβλήματα μάθησης και μνήμης. Επίσης, τα μέχρι σήμερα επιστημονικά δεδομένα σχετικά με τα PBDEs δείχνουν ότι παρουσιάζουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά με τα PCBs (polychlorinated biphenyls), συμπεριλαμβανομένων μελετών σε ζώα όπου συνδέονται με καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος, καρκίνο, ενδοκρινικές διαταραχές και νευρολογικές και αναπτυξιακές επιδράσεις.

Το σημαντικό στοιχείο είναι πως τα μετρημένα επίπεδα των PBDEs σε ορισμένους ανθρώπινους πληθυσμούς σήμερα, κυμαίνονται κοντά στα επίπεδα για τα οποία παρατηρήθηκε αρνητική επίδραση σε ζώα κατά τις εργαστηριακές δοκιμές.

Είναι γεγονός ότι η έκθεση στους BFRs είναι ιδιαίτερα αυξημένη στην καθημερινή ζωή, αν αναλογιστεί κανείς ότι αυτοί βρίσκονται ουσιαστικά παντού, σε κουρτίνες, χαλιά, ηλεκτρονικούς υπολογιστές, έπιπλα κτλ.

Η έκθεση σε αυτές τις ουσίες μπορεί να γίνει είτε μέσω της δερματικής οδού (πχ κουρτίνες, χαλιά), είτε μέσω της αναπνευστικής οδού με την εισπνοή εξαερωμάτων τους (πχ ηλεκτρονικοί υπολογιστές). Μια τρίτη οδός είναι μέσω της τροφικής αλυσίδας με την κατανάλωση λιπαρών τροφών (πχ ψάρια).

2.6. Μονωτικά Υλικά

2.6.1. Γενικά

Ο Υαλοβάμβακας και ο Πετροβάμβακας είναι δύο μονωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως και ανήκουν στην κατηγορία των ανθρώπινης κατασκευής υαλωδών ινών (Man-made Vitreous Fibres, MMVFs) μαζί με τις πυρίμαχες κεραμικές ίνες (refractory ceramic fibers). Ένα παράδειγμα χρήσης τους αφορά την εφαρμογή τους στα τοιχώματα των πλοίων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, το Green Passport του πλοίου αναφέρει την ύπαρξη αυτών των δυο ειδών μονωτικών υλικών στις εξής ποσότητες:

- Υαλοβάμβακα (glass wool) σε ποσότητα 1273 m^3 , και
- Πετροβάμβακα (rock wool) σε ποσότητα 1309 m^3

Εκτός από αυτά τα δύο μονωτικά υλικά, είναι σημαντικό να αναφέρουμε και ένα τρίτο, τον Αμίαντο, παρόλο που σύμφωνα με το Green Passport (Πράσινο Διαβατήριο) δεν υπάρχει στο πλοίο. Είναι ένα υλικό που παρόλη την αναγνωρισμένη επικινδυνότητά του, έχει χρησιμοποιηθεί σε δομικά και μηχανικά μέρη των πλοίων ακόμα και την τελευταία δεκαετία, δεδομένου ότι η χρήση του απαγορεύτηκε σχετικά πρόσφατα (1/1/05). Υποστηρίζεται ότι σε πλοία αντίστοιχου τύπου και ηλικίας με το Sea Diamond (κατασκευή το 1986), βρίσκεται σε πολλά σημεία των πλοίων, κυρίως στο μηχανοστάσιο (π.χ. φλάντζες μηχανών), στα σημεία θερμομόνωσης του λέβητα, στις εξόδους των καυσαερίων, κ.ά.).

Οι μονωτικές ουσίες που μας ενδιαφέρουν (Πετροβάμβακας και Υαλοβάμβακας), έχουν τυπική σύσταση όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.6.1. Όπως προκύπτει και από τα στοιχεία του πίνακα, τα κύρια συστατικά τους είναι τα οξείδια του πυριτίου, του αλουμινίου, του ασβεστίου και του νατρίου, ενώ οι περισσότεροι κατασκευαστές προσθέτουν και μια μικρή ποσότητα συνδετικού υλικού (binder).

Πίνακας 2.6.1. Τυπική σύσταση υαλοβάμβακα και πετροβάμβακα (WHO, 2000).

	Glass wool	Rock wool made from basalt melted in a furnace	Rock wool made from basalt and other materials melted in a cupola
SiO ₂	55–70	45–48	41–53
Al ₂ O ₃	0–7	12–13.5	6–14
B ₂ O ₃	3–12		
K ₂ O	0–2.5	0.8–2	0.5–2
Na ₂ O	13–18	2.5–3.3	1.1–3.5
MgO	0–5	8–10	6–16
CaO	5–13	10–12	10–25
TiO ₂	0–0.5	2.5–3	0.9–3.5
Fe ₂ O ₃	0.1–0.5		
FeO ^b		11–12	3–8
Li ₂ O	0–0.5		
S		0–0.2	0–0.2
SO ₃	0–0.5		
F ₂	0–1.5		
BaO	0–3		
P ₂ O ₅			
ZrO ₂			
Cr ₂ O ₃			

*Basalt: βασάλτης (ορυκτό πέτρωμα), cupola: ορθοκάμινος

Στους πετροβάμβακες χρησιμοποιούνται και διάφορα έλαια ως λιπαντικό μέσο, ενώ στους υαλοβάμβακες χρησιμοποιούνται λιπαντικές ουσίες, ρητίνες για συναρμογή των ινών και ένας ή περισσότεροι κατιονικά ενεργοί παράγοντες για προσκόλληση.

Για μελέτες ασφάλειας σε εργασιακό περιβάλλον (occupational safety) μετρώνται οι παρακάτω σημαντικές διαστάσεις των ινών:

- Μήκος ινών : >5μm
- Διάμετρος ινών : <3μm
- Λόγος μήκους-διαμέτρου : >3

Αξίζει να σημειωθεί μια ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα των υλικών αυτών να θραύονται όχι κατά μήκος της διατομής τους σε μικρότερου μεγέθους ινίδια -όπως ισχύει για παράδειγμα στην περίπτωση του αμιάντου- αλλά εγκάρσια, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο μικρότερα κλάσματα με την ίδια όμως διάμετρο.

2.6.2. Υαλοβάμβακας

2.6.2.1. Γενικά

Ο Υαλοβάμβακας (glasswool) είναι ένα μονωτικό υλικό το οποίο αποτελείται από πολύ λεπτές ίνες γυαλιού (βλέπε εικόνα 2.6.2.1). Χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό υλικό για πολλά πολυμερή προϊόντα, δημιουργώντας έτσι σύνθετα υλικά, γνωστά ως «πολυμερή ενισχυμένα με ίνες» ή «πλαστικά ενισχυμένα με γυαλί».



Εικόνα 2.6.2.1. Υαλοβάμβακας (www.fiberglass1.com).

Η μαζική παρασκευή Υαλοβάμβακα έγινε δυνατή με την εμφάνιση των ιδιαίτερα λεπτών εργαλειομηχανών. Το υλικό όμως που σήμερα είναι γνωστό ως Υαλοβάμβακας εφευρέθηκε το 1938 από τον Russell Games Slayter της εταιρείας Owens-Corning ως μονωτικό υλικό.

2.6.2.2. Παραγωγή – Χρήση

Η πρώτη παραγωγή του έγινε στην δεκαετία του '20 και έγινε δημοφιλές υποκατάστατο του Αμιάντου στην δεκαετία του '50, όταν μερικές από τις αρνητικές επιπτώσεις του Αμιάντου στην υγεία έγιναν εμφανείς. Λόγω των ομοιοτήτων του όσο αφορά την μορφή με τον Αμιάντο, ήταν δυνατό να τον αντικαταστήσει σε πολλές εφαρμογές όπως σε διάφορα είδη μονώσεων.

Οι ίνες του Υαλοβάμβακα διαμορφώνονται με μηχανικές διεργασίες γυαλιού με εξώθηση από μήτρα, παράγοντας πολλές ίνες με μικρή διάμετρο κατάλληλες για ύφανση. Το γυαλί, ακόμη και ως ίνα, είναι άμορφο στερεό (χωρίς κρυσταλλική δομή). Οι ιδιότητες της

δομής του γυαλιού όταν αυτό μαλακώνει και έχει αρχίσει να λιώνει είναι παρόμοιες με τις ιδιότητές του όταν γνέθεται σε ίνες.

Η τεχνική της τήξης και επεξεργασίας του γυαλιού σε λεπτές ίνες ήταν γνωστή για χιλιετίες, εντούτοις η χρήση αυτών των ινών για παραγωγή υφασμάτων είναι πιο πρόσφατη. Η πρώτη εμπορική παραγωγή του Υαλοβάμβακα έλαβε χώρα το 1936. Μέχρι τότε όλος ο Υαλοβάμβακας παραγόταν σε ίνες ορισμένου μεγέθους.

Οι ομοιότητες με τον Αμιάντο, οι οποίες έχουν επιτρέψει στον Υαλοβάμβακα να είναι ένα ευπροσάρμοστο υλικό, αποτελούν πηγή ανησυχίας διότι ενδέχεται να παρουσιάζει τις ανάλογες επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία. Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι Υαλοβάμβακα:

- 1.Υαλοβάμβακας με συνεχείς ίνες (που χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικές μονώσεις, ως πρόσθετο στην παραγωγή τσιμέντου και ως ενισχυτικό πλαστικών),
- 2.Υαλοβάμβακας με μαλλί μόνωσης (για θερμική και ακουστική μόνωση), και
- 3.Υαλοβάμβακας με ειδικές ίνες (που χρησιμοποιούνται για την αντίσταση θερμότητας και τα ελαφριά υλικά).

Κάθε τύπος έχει τις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες που επηρεάζουν την καταλληλότητα του Υαλοβάμβακα για τις συγκεκριμένες εφαρμογές και μπορούν επίσης να επηρεάσουν την ανθρώπινη υγεία με διαφορετικούς τρόπους (Wikipedia).

2.6.2.3. Τοξικότητα

Όσον αφορά τις επιπτώσεις του Υαλοβάμβακα στην υγεία, υπάρχει έντονη συζήτηση γύρω από αυτές. Υποστηρίζεται ότι ο Υαλοβάμβακας είναι ερεθιστικός για τα δέρμα και αυτό οφείλεται στις παχιές του ίνες. Μπορεί επίσης να προκαλέσει ενόχληση στα μάτια και τον λαιμό. Σε συνεχή και έντονη έκθεση, μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα και δυσκολία στην αναπνοή (Jensen,2009).

Έχουν πραγματοποιηθεί κατά καιρούς διάφορες μελέτες (Cavallo, 2004) με σκοπό να καθορίσουν αν ο Υαλοβάμβακας θεωρείται καρκινογόνος ή όχι. Τα διάφορα αποτελέσματα που έχουν προκύψει εξαρτώνται από τον τύπο και το μέγεθος των ινών του Υαλοβάμβακα.

Οι μεγαλύτερες συνεχείς ίνες, με διαμέτρους μεγαλύτερες από 3μm και μήκος μεγαλύτερο από 10μm, έχουν υποδειχθεί από την Αμερικανική Διάσκεψη των Κυβερνητικών Βιομηχανικών Υγιεινολόγων (ACGIH) ως ουσία μη ταξινομήσιμη ως ανθρώπινη καρκινογόνο ουσία (Jensen, 2009).

Ο Υαλοβάμβακας είναι εξαιρετικά χρήσιμος στον εργασιακό χώρο και σε διάφορες άλλες κατασκευαστικές εφαρμογές, αλλά πρέπει να αντιμετωπίζεται με προσοχή. Υποστηρίζεται ότι στο προσεχές μέλλον θα πραγματοποιηθούν περισσότερες επιστημονικές μελέτες για να προσδιοριστούν οποιεσδήποτε εκτεταμένες επιπτώσεις του Υαλοβάμβακα στην ανθρώπινη υγεία.

Τέλος, ο Υαλοβάμβακας στο θαλάσσιο περιβάλλον, και συγκεκριμένα οι ίνες του, μπορούν να “ταξιδέψουν” χιλιόμετρα αναλλοίωτες, καθώς θεωρούνται πολύ ανθεκτικές στο νερό. Όσο αφορά την βιοσυσσωρεύσή του σε θαλάσσιους οργανισμούς και τις επιπτώσεις που μπορεί να έχει σε αυτούς, δεν έχει πραγματοποιηθεί κάποια έρευνα πάνω σε αυτό.

2.6.3. Πετροβάμβακας

2.6.3.1. Γενικά

Ο Πετροβάμβακας είναι ένα ινώδες μονωτικό υλικό το οποίο χρησιμοποιείται στις οικοδομές αλλά και σε τεχνικές εφαρμογές. Αποτελείται από ίνες οξειδίου του πυριτίου - αλουμινίου και έχει θερμομονωτικές και ηχομονωτικές ιδιότητες. Είναι άκαυστος και παράγεται με τήξη πετρωμάτων στους 1550-1600 °C. Με τη βοήθεια ειδικών διατάξεων λαμβάνει τη μορφή ινών με διάμετρο 6-20 μm.

Υλικά με παρόμοια χαρακτηριστικά και ιδιότητες είναι οι ορυκτοβάμβακες, ο υαλοβάμβακας και ο κεραμοβάμβακας, με τη διαφορά ότι ο Υαλοβάμβακας αποτελείται από ίνες γυαλιού με πυριτική σύσταση και χαμηλότερη θερμοκρασία παραγωγής, ενώ ο κεραμοβάμβακας αποτελείται από κεραμικές ίνες με υψηλότερη θερμοκρασία παραγωγής και χρήσης και από τα δυο άλλα υλικά (Wikipedia).

2.6.3.2. Ιδιότητες

Ο Πετροβάμβακας έχει θερμομονωτικές, ηχομονωτικές ιδιότητες καθώς επίσης και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Αν και οι ίνες του είναι αγωγοί της θερμότητας, το έτοιμο προϊόν περιέχει τόσο μεγάλο ποσοστό ελεύθερου χώρου (αέρα) που ακόμη και όταν συμπίεζονται σε ρολά ή πλάκες, ο Πετροβάμβακας έχει εξαιρετικές μονωτικές ιδιότητες. Επίσης, είναι άκαυστος και μπορεί να αντέξει σε θερμοκρασία μέχρι 1000 °C, ενώ για

υψηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιείται κεραμοβάμβακας. Λόγω της ιδιότητάς του αυτής ο Πετροβάμβακας χρησιμοποιείται σε διατάξεις πυροπροστασίας. Αν υποβληθεί σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1000 °C δεν καίγεται, απλά αρχίζει και λιώνει (Wikipedia).

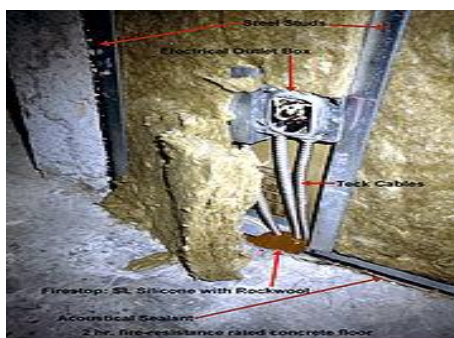
2.6.3.3. Παραγωγή – Χρήσεις

Η κυριότερη χρήση του Πετροβάμβακα είναι σαν μονωτικό υλικό στις οικοδομές, αλλά χρησιμοποιείται και σε βιομηχανικές εφαρμογές, ιδιαίτερα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες μέχρι 1000 °C. Μια σημαντική εφαρμογή είναι στη ναυπηγική βιομηχανία. Χρησιμοποιείται επίσης ως υπόστρωμα σε υδροπονικές εφαρμογές. Στην εικόνα 2.6.3.3α φαίνεται η μόνωση με Πετροβάμβακα σε κτίριο διαμερισμάτων.



Εικόνα 2.6.3.3α. Μόνωση με Πετροβάμβακα σε κτίριο διαμερισμάτων (www.easypedia.gr).

Οι Πετροβάμβακες δεν ελκύουν τα τρωκτικά. Αφήνουν την υγρασία να περάσει μέσα τους (στεγνώνουν εύκολα) και δεν αναπτύσσουν μούχλα, εκτός αν παραμείνουν σε υγρό περιβάλλον.



Εικόνα 2.6.3.3β. Μόνωση με πετροβάμβακα σε κατασκευή με γυψοσανίδες (www.easypedia.gr).

Ο Πετροβάμβακας παράγεται σε καμίλους με τήξη πέτρας σε μια θερμοκρασία περίπου 1600 °C. Από την τηγμένη πέτρα παράγονται οι ίνες είτε με εμφύσηση αέρα ή ατμού, είτε με νεώτερες τεχνολογίες με περιστρεφόμενες διατάξεις υψηλής ταχύτητας που δημιουργούν φυγοκεντρικές δυνάμεις. Το τελικό προϊόν είναι μια μάζα από λεπτές, πλεγμένες ίνες με τυπική διάμετρο από 6 έως 10 μm .

Μέρος της παραγωγικής διαδικασίας είναι και η επικάλυψη των ινών με ένα συνδετικό υλικό το οποίο αφενός μειώνει την παραγωγή σκόνης και αφετέρου δίνει μηχανικές ιδιότητες στον Πετροβάμβακα.

2.6.3.4. Τοξικότητα

Ο Πετροβάμβακας σύμφωνα με την Australian Safety and Compensation Council ASCC (formerly NOHSC) είναι ταξινομημένος στις μη-επικίνδυνες ουσίες. Επίσης, η μόνωση με πετροβάμβακα είναι παντού επιτρεπτή μιας και αυτό το υλικό θεωρείται «ακίνδυνο αγαθό» σύμφωνα με τον Australian Code for the Transport of Dangerous Goods by Road and Rail. (Bradford, CSR Material Safety Data Sheet).

2.6.4. Αμίαντος

2.6.4.1. Γενικά

Αν και σύμφωνα με το Πράσινο Διαβατήριο του πλοίου «Sea Diamond», το οποίο δεν αναφέρει καν την ύπαρξη Αμιάντου, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, θα ήταν σημαντικό να γίνει μία συνοπτική αναφορά σε αυτό το μονωτικό υλικό και στις ιδιότητές του. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι ο Αμίαντος χρησιμοποιούταν ευρέως ως μονωτικό υλικό την δεκαετία του 80', δηλαδή την δεκαετία κατασκευής του Sea Diamond. Είναι ένα υλικό που παρόλη την αναγνωρισμένη επικινδυνότητά του, έχει χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή πλοίων ακόμα και την τελευταία δεκαετία, δεδομένου ότι η χρήση του απαγορεύτηκε σχετικά πρόσφατα (1/1/05).

Με τον όρο «Αμίαντο» χαρακτηρίζουμε μια οικογένεια πυριτικών ορυκτών με ινώδη μορφή, που ανήκουν στην κατηγορία των σερπεντινών και των αμφιβόλων, και είναι γνωστά

για τις σπουδαίες φυσικές και χημικές ιδιότητες τους. Η διεθνή ονομασία του Αμιάντου είναι «asbestos» και έχει ελληνική προέλευση.

Ο Αμιάντος αποτελείται από πυρίτιο, οξυγόνο, υδρογόνο και διάφορα κατιόντα μετάλλων. Είναι υλικό ινώδες, εύκαμπτο, έχει μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό, σε χημική και θερμική προσβολή, έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και μπορεί να κοπεί με μηχανικά μέσα σε ίνες ποικίλου μήκους και διατομής. Είναι κυρίως προϊόν μεταμόρφωσης. Δημιουργείται κάτω από υψηλή πίεση και θερμοκρασία από μαγματικά πρωτογενή πετρώματα που περιέχουν μαγνήσιο και σίδηρο (Αναστασιάδου, 2004).

Ορυκτολογικά διακρίνονται δύο τύποι αμιάντου:

1. Ο αμφιβολιτικός, η σύσταση του οποίου ποικίλει, και
2. Ο χρυσοτιλικός (ομάδα σερπεντινών) που είναι ο πιο διαδεδομένος, αφού καλύπτει το 94% της παγκόσμιας παραγωγής και έχει σταθερή χημική σύσταση.

2.6.4.2.Ιδιότητες

Ο Αμιάντος για πολλά χρόνια χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παρασκευή πλήθους προϊόντων και υλικών. Οι πιο διαδεδομένες από αυτές τις χρήσεις αφορούσαν στην παρασκευή ενισχυμένων προϊόντων τσιμέντου, μονωτικών υλικών, προστατευτικών στολών και γαντιών για υψηλές θερμοκρασίες, στεγανώσεων για υψηλές θερμοκρασίες, φλαντζών, υφασμάτων, φρένων αυτοκινήτων, συγκολλητικών μέσων, επιβραδυντών πυρκαγιών και πολλών άλλων.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες του είναι:

1.Αντοχή στην θερμότητα

2.Αντοχή στην προσβολή από χημικά αντιδραστήρια και διαβρωτικά μέσα (αμιάντος = αμόλυντος / απρόσβλητος)

3.Εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και ιδιαίτερα **υψηλή ευκαμψία, ελατότητα και εφελκυστική αντοχή.**

2.6.4.3.Χρήσεις αμιάντου

Η χρήση του Αμιάντου ήταν γνωστή από τα αρχαία χρόνια. Η βιομηχανία, σήμερα, παράγει μόνο υψηλής πυκνότητας, μη ψαθυρά υλικά, στα οποία οι ίνες του χρυσοτιλικού αμιάντου είναι ενσωματωμένες σε πλέγμα ρητίνης ή τσιμέντου. Το 90% περίπου

χρησιμοποιείται για την παραγωγή προϊόντων αμιαντοτσιμέντου, όπως σωλήνων, πλακών στεγάσεων, πλακών επιπέδων για χωρίσματα τοίχων, αεραγωγούς κλπ. Ο αμοσίτης είναι ο δεύτερος κατά σειρά εμφάνισης τύπος αμιάντου στα κτίρια και ακολουθεί ο κροκιδόλιθος ο οποίος βρίσκει χρήση, κυρίως, σε ειδικές εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών.

Ο Αμιάντος αρχικά χρησιμοποιήθηκε στις ΗΠΑ, στις πρώτες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα, κυρίως για θερμικές μονώσεις, αρχικά στις ατμομηχανές, ατμολέβητες, συστήματα θερμάνσεως και κυρίως στα πλοία και κτίρια, που ψεκάζονταν με κάποιο συνεκτικό υλικό π.χ. κόλλα ή τσιμέντο. Σήμερα, η εφαρμογή αυτή έχει καταργηθεί γιατί δεν είναι δυνατός ο έλεγχος των συνθηκών εργασίας. Η χρήση του Αμιάντου ως υλικό θερμομονωτικό τώρα έχει περιοριστεί μόνο στα προϊόντα εκείνα όπου είναι ισχυρά εγκλωβισμένος και δεν υπάρχει το ενδεχόμενο να απελευθερωθούν αναπνεύσιμες ίνες στο περιβάλλον.

2.6.4.4. Τοξικότητα - Επικινδυνότητα

Ο Αμιάντος θεωρείται υπεύθυνος για σοβαρές ασθένειες των πνευμόνων όπως η αμιάντωση, το μεσοθηλίωμα, και ο καρκίνος του πνεύμονα, που προκαλούνται από την εισπνοή ινών αμιάντου και εμφανίζονται μετά από μακροχρόνια συνήθως έκθεση. Θεωρείται χημικά αδρανής και η τοξική του επίδραση αποδίδεται στις φυσικές του ιδιότητες. Ο κροκιδόλιθος θεωρείται ο πιο επικίνδυνος και ακολουθούν αμοσίτης και ο χρυσοτιλικός Αμιάντος. Διάφορες σχετικές ιατρικές έρευνες κατέδειξαν ότι το μέγεθος της ίνας είναι η κρισιμότερη παράμετρος για την τοξικότητα του αμιάντου. Ως επικίνδυνες χαρακτηρίζονται οι ίνες με μήκος μεγαλύτερο των 5μm, πλάτος μικρότερο των 3μm και λόγο μήκους προς πλάτους 3:1.

Στο θαλάσσιο περιβάλλον, οι ίνες του Αμιάντου μπορούν να «ταξιδέψουν» χιλιόμετρα αναλλοίωτες, καθώς δεν διασπώνται στο νερό. Έτσι, αποτελούν σοβαρό κίνδυνο τοξικότητας για τα ψάρια (βιοσυσσώρευση) και τους θαλάσσιους οργανισμούς, και κατ'επέκταση τον άνθρωπο, μέσω της τροφικής αλυσίδας στον άνθρωπο.

2.7. Βαρέα μέταλλα

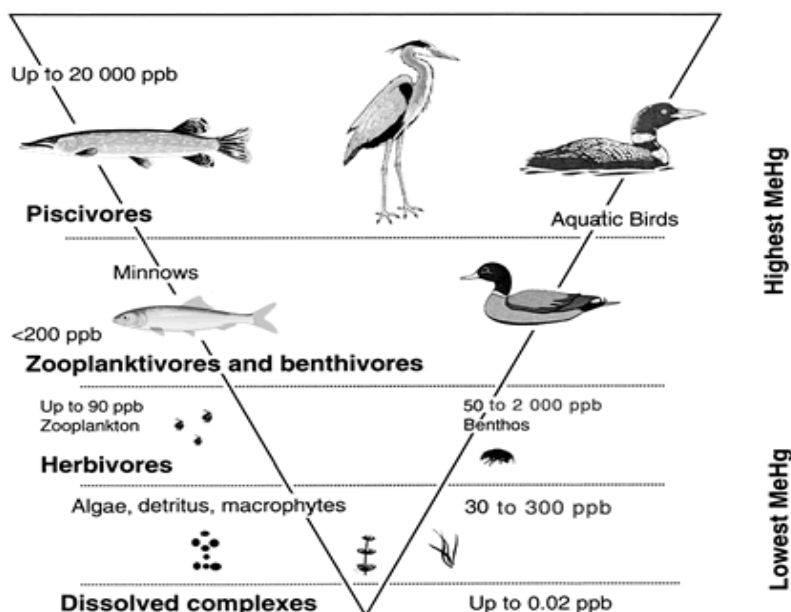
2.7.1. Γενικά

Τα μέταλλα, αντίθετα από τα οργανικά συστατικά (στοιχεία με βάση τον άνθρακα) όπως είναι τα πετρελαιοειδή, δεν βιοαποικοδομούνται με αποτέλεσμα να θεωρούνται μόνιμες επιβαρύνσεις (conservative pollutants) για το θαλάσσιο περιβάλλον (Taylor, 1998).

Ορισμένα από τα μέταλλα υπάρχουν όπως είναι γνωστό σε όλους του οργανισμούς σε πολύ μικρές ποσότητες (ιχνοστοιχεία). Η ικανότητα των διαφόρων οργανισμών να ρυθμίζουν την ποσότητα των βαρέων μετάλλων διαφέρει πολύ ανάλογα με το είδος, με τους περισσότερους να έχουν αυτή την ικανότητα εντός περιορισμένων ορίων. Οι πλεονάζουσες ποσότητες που δεν μπορούν να απεκκριθούν από τους οργανισμούς παραμένουν στους ιστούς τους και βιοσυσσωρεύονται κατά τον οικείο όρο (bioaccumulation).

2.7.2. Τοξικότητα

Μέσω της τροφικής αλυσίδας εμφανίζεται το φαινόμενο της βιομεγέθυνσης (biomagnification), και ιδιαίτερα όσο ψηλότερα ανεβαίνουμε προς την κορυφή της τροφικής πυραμίδας στους θηρευτές, ανώτερος των οποίων είναι ο άνθρωπος. Στην εικόνα 2.7.2.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η λειτουργία του φαινομένου της βιομεγέθυνσης του υδραργύρου σε ένα οικοσύστημα μιας λίμνης. Παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας της τοξικής ουσίας καθώς ανεβαίνουμε προς ανώτερους οργανισμούς (πιθανός επόμενος αποδέκτης είναι φυσικά ο άνθρωπος). Κάτω από αυτό το πρίσμα, γίνεται σαφές ότι ακόμη και μια μικρή αύξηση των μετρούμενων τιμών των βαρέων μετάλλων, μπορεί να συνεπάγεται έναν ιδιαίτερα σημαντικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία.



Εικόνα 2.7.2.1. Η λειτουργία του φαινομένου της βιομεγέθυνσης (bioaccumulation)

(www.csa.co).

Ως γνωστό, τα βαρέα μέταλλα (υποκατηγορία των μετάλλων), εντοπίζονται και στον ανθρώπινο οργανισμό υπό φυσιολογικές συνθήκες. Τα μέταλλα με βιολογικό ενδιαφέρον χωρίζονται καταρχάς σε τρεις ομάδες (Clark, 2002):

- Τα ελαφρά μέταλλα (πχ το νάτριο, το κάλιο και το ασβέστιο), τα οποία κανονικά μεταφέρονται ως κινητά κατιόντα σε υδατικά διαλύματα.
- Τα στοιχεία μετάπτωσης (πχ ο σίδηρος, ο χαλκός, το κοβάλτιο, το μαγγάνιο), τα οποία σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητα, ωστόσο σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να είναι τοξικά.
- Τα μεταλλοειδή (όπως είναι ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος κλπ), τα οποία γενικά δεν είναι απαραίτητα στο μεταβολισμό και είναι τοξικά για τα κύτταρα ακόμη και σε ιδιαίτερα μικρές συγκεντρώσεις.

2.7.3. Υδράργυρος

2.7.3.1. Γενικά

Ο Υδράργυρος είναι ένα φυσικά σχηματιζόμενο χημικό στοιχείο – στη φυσική του καθαρή μορφή είναι ένα λευκό-ασημένιο υγρό μέταλλο, το μόνο μέταλλο που απαντάται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου.

Χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή θερμομέτρων, βαρομέτρων, αντλιών διαχύσεως και σε άλλα όργανα. Χρησιμοποιείται επίσης, στην κατασκευή λαμπών ατμών-υδραργύρου, διαφημιστικών πινακίδων, σε διακόπτες υδραργύρου και σε άλλες ηλεκτρικές συσκευές. Άλλες χρήσεις του συναντά κανείς στην χλωρο-αλκαλική βιομηχανία και σε οδοντιατρικές πληρώσεις.

Σημαντικές εκπομπές Υδραργύρου προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες προς το περιβάλλον, όπως για παράδειγμα από τη βιομηχανία χημικών, την καύση άνθρακα σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας, από την αποτέφρωση αποβλήτων και από την παραγωγή μετάλλων (www.ecosmes.net).



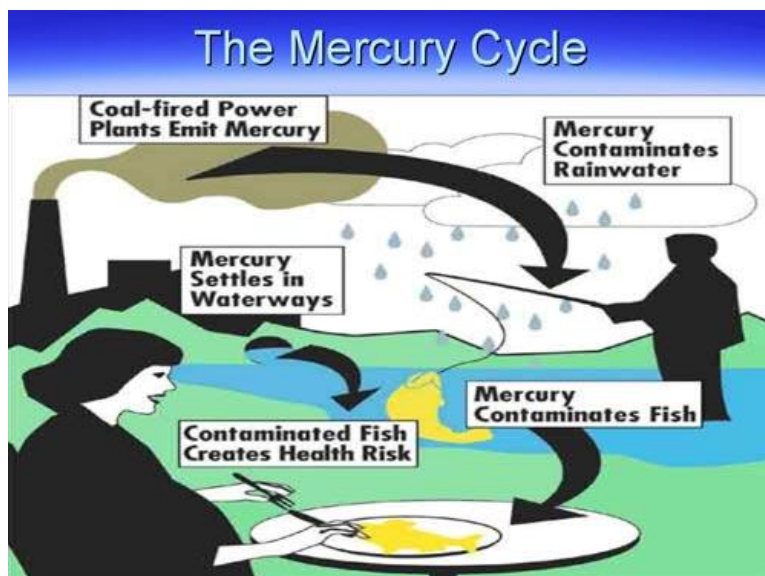
Εικόνα 4.7.3.1.1. Σφαιρίδια Υδραργύρου (www.geo.auth.gr).

2.7.3.2. Τοξικότητα

Η τοξικότητα του Υδραργύρου είναι γνωστή και ιδιαίτερα σημαντική. Από τις απαντώμενες μορφές του Υδραργύρου, οι πιο τοξικές είναι οι ατμοί του στοιχειακού υδραργύρου, διάφορες ενώσεις του καθώς και κόκκοι σκόνης που περιέχουν στη μάζα τους υδράργυρο (Ostler et al., 1996). Οι μορφές του Υδραργύρου που μπορούν να εισέλθουν μέσω της αναπνευστικής (inhalation) και της πεπτικής οδού με κατάποση (ingest), είναι ιδιαίτερα τοξικές. Η πρόσληψη Υδραργύρου ανάλογα με την δόση μπορεί να προκαλέσει από ναυτία και εμετό μέχρι και ηπατική βλάβη, ακόμη και θάνατο.

Η συσσώρευση του Υδραργύρου στον ανθρώπινο οργανισμό, εντοπίζεται κυρίως στο ήπαρ με τη μορφή αλάτων και ατμών, ενώ ο Υδράργυρος σε οργανική μορφή εμφανίζει σημαντική συνάφεια με τον εγκεφαλικό φλοιό. Στην περίπτωση της μακροχρόνιας έκθεσης σε πηγή Υδραργύρου, οι κύριες επιδράσεις της εντοπίζονται στο κεντρικό νευρικό σύστημα.

Στην εικόνα 2.7.3.2.1 παρουσιάζεται ο κύκλος του Υδραργύρου στο περιβάλλον (βιοσυσσώρευση).



Εικόνα 2.7.3.2.1. Ο κύκλος του Υδραργύρου στο περιβάλλον
(www.kireas.org/information.htm).

Ιδιαίτερη αναφορά για τον Υδράργυρο γίνεται επίσης στο υποκεφάλαιο 2.4.5.4, όπου περιγράφεται η συμπεριφορά του σε θαλάσσιο περιβάλλον.

2.7.4. Βηρύλλιο

2.7.4.1. Γενικά

Το Βηρύλλιο απαντάται στις ηλεκτρονικές συνδέσεις σε μορφή κραμάτων και οξειδίου, είναι ελαφρύ, εύθραυστο και θεωρείται ιδιαίτερα τοξική ουσία. Μπορεί να προκαλέσει πνευμονίτιδα η οποία μπορεί να είναι και θανατηφόρα, ενώ σε περιπτώσεις χρόνιας έκθεσης προκαλεί πνευμονικές κοκκώδεις ασθένειες. Στην εικόνα 2.7.4.1 φαίνεται το Βηρύλλιο σε στερεή μορφή.



Εικόνα 2.7.4.1. Βηρύλλιο (www.easypedia.gr).

Σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, το Βηρύλλιο αντιστέκεται στην οξείδωση όταν εκτίθεται στον αέρα. Σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα οξειδίου που του παρέχει την ικανότητα να χαράζει τον ύαλο. Στη φύση, βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή οξειδίων ή πολύπλοκων αργιλοπυριτικών.

2.7.4.2. Χρήσεις

Το Βηρύλλιο χρησιμοποιείται κυρίως ως σκληρυντής σε ορισμένα κράματα, ειδικότερα στο κράμα Χαλκού-Βηρυλλίου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή καλουπιών για πλαστικές ύλες. Τα κράματα του είναι ταυτόχρονα ελαφρά και δύσκαμπτα, αντιστέκονται στη θερμότητα και διαθέτουν μικρό συντελεστή διαστολής. Χρησιμοποιείται επίσης, σε υψηλού κόστους μεγάφωνα και ηχεία από ορισμένες εταιρείες, ως εναλλακτικό που πλεονεκτεί έναντι του τιτανίου και του αλουμινίου, κυρίως λόγω της χαμηλότερης πυκνότητας και υψηλότερης σκληρότητας. Το οξείδιο του Βηρυλλίου χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στην ηλεκτρονική. Το σώμα αυτό διαθέτει πράγματι την ιδιότητα να είναι καλός μονωτής (μικρές διηλεκτρικές απώλειες) εξασφαλίζοντας μια ισχυρή θερμική αγωγιμότητα.

2.7.4.3. Τοξικότητα

Το Βηρύλλιο έχει προσφάτως ταξινομηθεί ως ανθρώπινη καρκινογόνος ουσία δεδομένου ότι η έκθεση σε αυτό μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στους πνεύμονες. Επικίνδυνα είναι εισπνοή της σκόνης βηρυλλίου, του καπνού ή και των υδρατμών. Οι εργαζόμενοι που εκτίθενται συνεχώς στο Βηρύλλιο, ακόμη και σε μικρά ποσά, και που γίνονται ευαίσθητοι σε αυτό, μπορούν να αναπτύξουν μια ασθένεια που επηρεάζει αρχικά

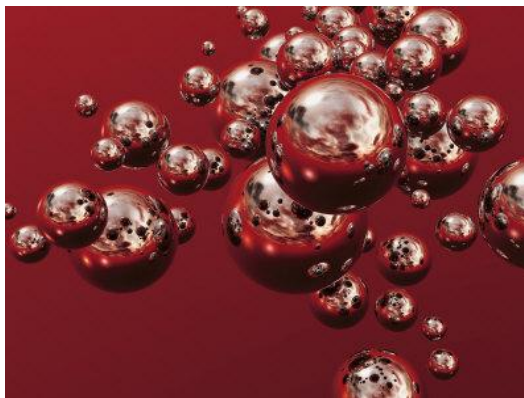
τους πνεύμονες γνωστή ως Χρόνια Πάθηση Βηρυλλίου (berylliosis). Η έκθεση στο Βηρύλλιο προκαλεί επίσης μια μορφή δερματοπάθειας που χαρακτηρίζεται από φτωχία ιασιμότητα πληγών και δερματικών εξογκωμάτων (exandas.ert.gr, «Τα δηλητήρια ενός υπολογιστή»).

Όσο αφορά την συμπεριφορά του Βηρυλλίου στο θαλάσσιο περιβάλλον, δεν έχουν παρατηρηθεί κάποια επίπεδα συγκέντρωσης σε οργανισμούς. Το σίγουρο είναι, ότι εφόσον ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, βιοσυσσωρεύεται και βιομεγεθυνεται στην τροφική αλυσίδα.

2.7.5. Χρώμιο

2.7.5.1. Γενικά

Το Χρώμιο χρησιμοποιείται ως ανασταλτικός παράγοντας κατά της διάβρωσης στα συστήματα ψύξης των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών. Είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Είναι αργυρόλευκο, γυαλιστερό και σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης (1860 (°C)). Εξάγεται από τα ορυκτά του, κυρίως από τα οποία είναι ο χρωμίτης. (FeCr₂O₄). Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή έχει πολλές έγχρωμες ενώσεις (Wikipedia).



Εικόνα 2.7.5.1. Χρώμιο (www.art.com).

Το Χρώμιο είναι ένα λαμπερό, σκληρό μέταλλο που, όταν γυαλίζεται, δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό η βιομηχανία το χρησιμοποιεί για την παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές.

Το τρισθενές Χρώμιο (Cr(III) ή Cr^{3+}) απαιτείται σε ελάχιστες ποσότητες για τη ζάχαρη και το μεταβολισμό των λιπιδίων στους ανθρώπους και η απώλειά του μπορεί να προκαλέσει αρρώστια ονομαζόμενη “απώλεια Χρωμίου”. Αντίθετα το εξασθενές Χρώμιο (Cr(VI) ή Cr^{6+}) είναι πολύ τοξικό και μπορεί να προκαλέσει μεταλλάξεις, όταν καταπίνεται. Το Cr(VI) δεν έχει αποδειχθεί ως καρκινογόνο σε διάλυμα, παρόλο που μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα εξαιτίας κάποιας αλλεργίας.

2.7.5.2. Τοξικότητα και θαλάσσιο περιβάλλον

Το Χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Το τρισθενές Χρώμιο, Cr(III) , θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη Χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας. Αντίθετα, το εξασθενές Χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο (Παπαϊωάννου, 2008).

Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών και μεταλλικών επιστρώσεων Χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει Cr(VI) προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας (sinonasal cavity). Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις (Langard, 1988).

Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο.

Ακόμη, δερματική έκθεση σε ενώσεις του Cr(VI) προκαλεί δερματικά έλκη και δριμυείς αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με Cr(VI) .

Μελέτες σε πειραματόζωα (Langard, 1988) έδειξαν ότι η πόση νερού επιβαρυνμένου με Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος. Ωστόσο, δεν

είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC, το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του Χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη (Χ. Παπαϊωάννου).

Αν και έχουν υπάρξει λίγες περιβαλλοντικές μελέτες όσο αφορά το Χρώμιο, τα επίπεδά του στα παγκόσμια ωκεάνια ύδατα είναι πολύ χαμηλά (0,05 έως 0,5 ppb), ενώ σε ιζήματα του Ειρηνικού ωκεανού είναι αρκετά υψηλότερες οι συγκεντρώσεις (4 έως 93 PPM) (Alan J.Mearns, 1974). Μερικές ενώσεις του Χρωμίου είναι τοξικές για ορισμένα είδη της άγριας πανίδας, ανάλογα πάντα από το επίπεδο της έκθεσης (Environment Agency). Από την άποψη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, σε ορισμένα υδρόβια είδη το Χρώμιο βιοσυσσωρεύεται, χωρίς όμως να έχει παρατηρηθεί κάτι ανάλογο σε ψάρια.

2.7.6. Ψευδάργυρος

2.7.6.1. Γενικά

Το χημικό στοιχείο Ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Έχει θερμοκρασία τήξης 419,58 C° και θερμοκρασία βρασμού 907 C°.

Ο Ψευδάργυρος, σαν ιχνοστοιχείο, είναι απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. καθώς έχει εκτιμηθεί ότι περιέχεται σε 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος. Επίσης, υπάρχουν πάνω από 12 τύποι κυττάρων στο ανθρώπινο σώμα που περιέχουν ιόντα Ψευδαργύρου, ο ρόλος των οποίων, στη φαρμακευτική και την υγεία, μελετάται συστηματικά τα τελευταία χρόνια. Τα εγκεφαλικά κύτταρα των θηλαστικών περιέχουν Ψευδάργυρο, καθώς επίσης οι σιελογόνοι αδένες, ο προστάτης, το ανοσοποιητικό σύστημα και το έντερο.



Εικόνα 2.7.6.1. Ψευδάργυρος (www.el.wikipedia.org).

Η μεγαλύτερη ποσότητα του Ψευδαργύρου χρησιμοποιείται για την κατασκευή συσκευών, δοχείων και σωλήνων που έρχονται σε επαφή με το ύδωρ ή εκτίθενται στον αέρα και για την επιψευδαργύρωση ελασμάτων σιδήρου (γαλβανισμένη λαμαρίνα). Μεγάλες ποσότητες χρησιμοποιούνται στην κατασκευή κραμάτων ως ο ορείχαλκος (μπρούντζος ψευδαργύρου) καθώς επίσης και στην κατασκευή μπαταριών (Zn-C). Ως ZnO χρησιμοποιείται στα ελαστικά, φαρμακευτικά, ως χρώμα και ως σταθεροποιητής πολυμερών (www.chem.uoa.gr).

2.7.6.2. Τοξικότητα και θαλάσσιο περιβάλλον

Παρ' όλο που ο Ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, υπερβολική δόση του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Ανάλογη υψηλή απορρόφηση Ψευδαργύρου μπορεί να καταστείλει την ανάλογη απορρόφηση Χαλκού και Σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου, είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σχετικά μικρή, ωστόσο λίγες από τις ενώσεις του απεδείχθησαν πειραματικά καρκινογόνες (www.chem.uoa.gr).

Όσον αφορά τα φυσικά ύδατα, ο Ψευδάργυρος διαλύεται καλύτερα σε νερά ποταμών, και συνδέεται με διάφορα αιωρούμενα σωματίδια (Mance & Yate, 1984), ενώ στο θαλάσσιο περιβάλλον μόνο ένα μέρος διαλύεται σε ανόργανα και οργανικά συστατικά.

Οι επιπτώσεις του Ψευδαργύρου στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι μεγαλύτερες σε ευαίσθητους οργανισμούς, όπως για παράδειγμα τα ασπόνδυλα και τα καρκινοειδή, ενώ έχουν παρατηρηθεί μικρές συγκεντρώσεις σε μικροφύκη δίχως να έχουν προκληθεί βλάβες στον οργανισμό (Mance & Yate, 1984). Επίσης, ένας παράγοντας που επηρεάζει την τοξικότητα και την βιοσυσσωρευση του Ψευδαργύρου, είναι η περιεκτικότητα σε αλάτι (Hunt & Hedgcock, 1992). Ερευνητές απέδειξαν ότι όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε αλάτι, όπως για παράδειγμα σε λίμνες, ποτάμια και στις εκβολές αυτών, τόσο μεγαλύτερη είναι η τοξικότητα του Ψευδαργύρου, και συνεπώς ακόμα μεγαλύτερη η βιοσυσσωρευση του στους οργανισμούς. Να αναφερθεί επίσης, ότι ο Ψευδάργυρος είναι από τα βαρέα μέταλλα που βιοσυσσωρεύεται εύκολα.

Ο Ψευδάργυρος συσσωρεύεται στα ιζήματα και μπορεί να αποτελέσει κίνδυνο για τους οργανισμούς σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 124mg/kg, σύμφωνα με τις καναδικές αρχές για την ποιότητα των θαλάσσιων ιζημάτων.

Αξίζει να αναφερθούν μερικές συγκεντρώσεις Ψευδαργύρου που έχουν παρατηρηθεί σε θαλάσσιους οργανισμούς (Hunt & Hedgcock, 1992), είναι: 605-619 μg/g στον οργανισμό *Littorea Littorina* (σαλιγκάρι της θάλασσας), 16460 μg/g στο *Elminius modestus* (οστρακοειδής), και 2800 μg/g σε είδος καρχαρία. Τέλος, ο Ψευδάργυρος προκαλεί οξεία τοξικότητα σε φύκη, ασπόνδυλα και ψάρια ακόμα, σε συγκεντρώσεις πάνω από 10 μg/l.

2.7.7. Κάδμιο

2.7.7.1. Γενικά

Το Κάδμιο (Cd) ανήκει στα στοιχεία της ομάδας IIB του περιοδικού πίνακα και ανιχνεύεται στους ιστούς όλων των οργανισμών, χωρίς να αποτελεί απαραίτητο για αυτούς ιχνοστοιχείο. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του Cd προσομοιάζουν με αυτές άλλων απαραίτητων για τη ζωή ιχνοστοιχείων, όπως ο Ψευδάργυρος (Zn) και το Ασβέστιο (Ca). Είναι μαλακό, ελατό και όλκιμο μέταλλο και έχει χρώμα αργυρόλευκο – κυανόλευκο. Εμφανίζεται ως πρόσμιξη στα ορυκτά του Ψευδαργύρου (κοινώς τσίγκος). Χρησιμοποιείται κυρίως στην ηλεκτροαπόθεση, ως σταθεροποιητής στα πλαστικά και στις μπαταρίες νικελίου-καδμίου (Wikipedia).



Εικόνα 4.7.7.2. Κάδμιο (www.environmentfood.blogspot.com).

2.7.7.2. Τοξικότητα

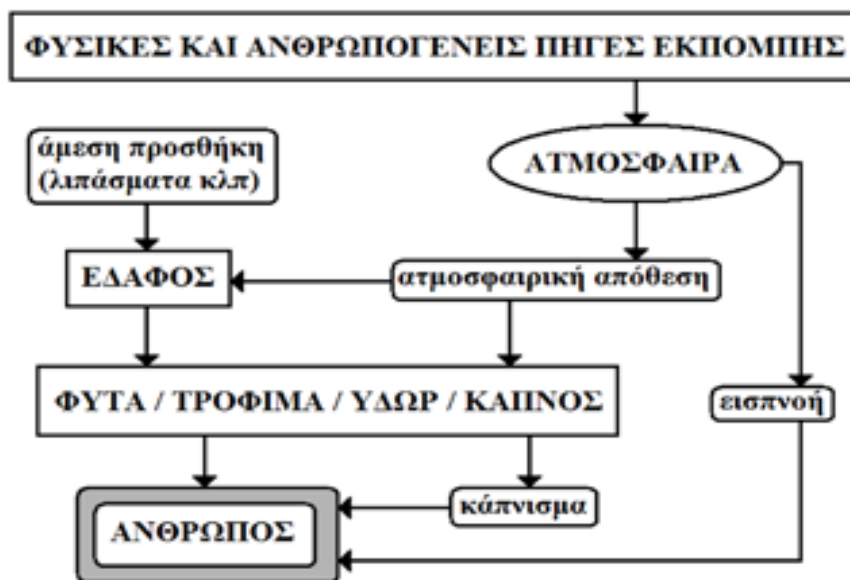
Το Κάδμιο ανήκει στις καρκινογόνες ενώσεις, είναι πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς και είναι γνωστό ότι έχει αρνητικές επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα και εδάφη (Ζαρρός Α., 2008). Ρυπαίνει το περιβάλλον κατά την χρήση και καθαρισμό των μεταλλευμάτων του και κατά την τήξη και καθαρισμό του χαλκού και νικελίου. Επίσης, υπάρχει στα απαέρια των καυσίμων. Η περιβαλλοντική διάχυση και απόθεση του Καδμίου εξαρτάται από τις συνθήκες και την χημική σύνθεση του μετάλλου, αλλά συνήθως μεγάλο

ποσοστό παραμένει στο έδαφος και στο υδρόβιο περιβάλλον συσσωρεύεται στα ιζήματα αντί στο σώμα των οργανισμών.

Πρόσφατες μετρήσεις του Καδμίου σε ποτάμια, λίμνες και ρυάκια δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 0.01 και 0.07 $\mu\text{g/l}$ αντίστοιχα (Χάλαρης, 2009).

Το Κάδμιο είναι ένα βαρύ τοξικό μέταλλο που απορροφάται εύκολα από τα φυτά και διοχετεύεται εύκολα μέσω της τροφικής αλυσίδας στα νεφρά και το ήπαρ του ανθρώπου με αποτέλεσμα να προξενεί σοβαρές βλάβες στην υγεία. Οι μακροχρόνιες επιπτώσεις στον άνθρωπο των χαμηλών συγκεντρώσεων Καδμίου στην ατμόσφαιρα είναι δυνατόν να προξενήσουν χρόνιες παθήσεις στους πνεύμονες, στο ήπαρ, στα νεφρά και στα οστά του ανθρώπου. Επιπλέον, το Κάδμιο – ενδεχομένως μέσω των ενώσεων του οξυγόνου, αυξάνει τον κίνδυνο του καρκίνου στον προστάτη και τους πνεύμονες.

Εξαιτίας των σοβαρών επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον, η Δανία και οι Κάτω Χώρες, ήδη από τη δεκαετία του 1980 έχουν καθιερώσει γενική απαγόρευση της χρήσεως του καδμίου. Στο ψήφισμα του Συμβουλίου ΕΕ της 25^{ης} Ιανουαρίου 1988, ζητήθηκε από την Επιτροπή να προτείνει το συντομότερο δυνατόν Κοινοτικό πρόγραμμα δράσεως για την καταπολέμηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης που προξενεί το Κάδμιο.



Εικόνα 2.7.7.2. Κύριοι τρόποι έκθεσης των ανθρώπων στο Κάδμιο (Cd) και στις ενώσεις του (Ζαρρός Α., 2008).

2.7.7.3. Τοξικότητα σε υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς

Υπάρχουν αρκετές ενδείξεις οξείας και χρόνιας τοξικότητας του Καδμίου και των ενώσεών του σε οργανισμούς. Οι διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα του Καδμίου στους υδρόβιους οργανισμούς είναι το είδος, το μέγεθος του σώματος, η ηλικία του οργανισμού, καθώς και η διατροφή του. Γενικά, από τις πολυάριθμες έρευνες για τις επιπτώσεις του Καδμίου, εκτιμάται ότι η ρύπανση του περιβάλλοντος με αυτή την ουσία επηρεάζει αρνητικά την υγεία των άγριων ζώων και των θηλαστικών που τρέφονται από ρυπασμένη φυτική τροφή. Η συσσώρευση του Καδμίου στο ήπαρ και τα νεφρά προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις για πολλά είδη οργανισμών και συνολικά στην ισορροπία και ευρυθμία των οικοσυστημάτων (Χάλαρης, 2009).

2.7.7.4. Βιοσυσσώρευση και συγκεντρώσεις σε οργανισμούς

Το Κάδμιο έχει την ικανότητα να βιοσυσσωρεύεται σε μικροοργανισμούς και σε ιστούς φυτών και ζώων. Στα υδρόβια μακρόφυτα, παρουσιάζει συντελεστές βιοσυσσώρευσης, περίπου 50 φορές και στα ψάρια 100 φορές σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στα νερά. Παρά το ότι το Κάδμιο συσσωρεύεται στους οργανισμούς του γλυκού νερού δεν βιομεγενθύνεται στην τροφική αλυσίδα. Συμπλοκοποιείται με μεταλλοθειονίνες, πρωτεΐνες με υψηλά ποσοστά αμινοξέων που περιέχουν θείο (-S-). Στα ψάρια το Κάδμιο συσσωρεύεται κυρίως στο ήπαρ, τα βράγχια και τα νεφρά.

Η συσσώρευση του σε μακρόφυτα ποικίλει ανάλογα με το είδος και τους ιστούς που εξετάζονται. Συσσωρεύεται κυρίως στις ρίζες των υδρόβιων μακρόφυτων αντί στα φύλλα και τον κορμό.

Συσσώρευση Καδμίου σε υδρόβια ασπόνδυλα αποτελεί επίσης συνάρτηση του είδους και των ιστών. Συγκεντρώσεις καδμίου σε ψάρια του γλυκού νερού ήταν της τάξης 0.04 – 0.4μg/l (Χάλαρης, 2009).

2.7.8. Μόλυβδος

2.7.8.1. Γενικά

Ο Μόλυβδος είναι ένα φυσικό στοιχείο που βρίσκεται παντού στον κόσμο, καθώς οι ανθρώπινες δραστηριότητες τον έχουν διασκορπίσει στο περιβάλλον, στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος, στα φυτά, στα ζώα και στις κτιριακές κατασκευές. Συναντάται με την μορφή τετρααιθυλικού Μολύβδου σαν πρόσθετο στη βενζίνη, στα τενεκεδάκια τροφίμων, σαν συγκολλητικό μετάλλων, σε μπογιές, σε καλλυντικά, σε συστήματα νερού, σε λούστρα κεραμικών και σε κρυστάλλινα δοχεία.



Εικόνα 2.7.8.1. Αυτοφύης Μόλυβδος (www. geo.auth.gr).

2.7.8.2. Τοξικότητα και θαλάσσιο περιβάλλον

Ο Μόλυβδος παρουσιάζει διάφορους μηχανισμούς τοξικότητας. Παρεμβαίνει στο μεταβολισμό του Σιδήρου και του Ασβεστίου και επεμβαίνει στη λειτουργία ορισμένων ενζύμων (www.moh.gov.cy).

Επιδρά τοξικά σε πολλά συστήματα του οργανισμού. Ο βαθμός βλάβης ποικίλει και εξαρτάται από τον χρόνο και την διάρκεια έκθεσης, από την ηλικία, από τις διατροφικές συνήθειες και από την κατάσταση υγείας του ανθρώπου. Το φάσμα συμπτωμάτων είναι ευρύ και εντοπίζεται στο νευρικό σύστημα, το γαστρεντερικό, το αίμα, το σκελετό, το καρδιαγγειακό, τα νεφρά και την ακοή.

Το νευρικό σύστημα είναι ο πιο ευάλωτος στόχος της έκθεσης στον Μόλυβδο. Στα παιδιά οξεία έκθεση με επίπεδα 70-80μg/dl εγκυμονούν θανάσιμο κίνδυνο και προκαλούν εγκεφαλοπάθεια με υπερδιεγερσιμότητα, αταξία, σπασμούς, καταπληξία, κώμα και θάνατο. Επίσης αυτά τα επίπεδα ακόμη και χωρίς εγκεφαλοπάθεια, σχετίζονται με χρόνια νευρολογικές βλάβες και προβλήματα συμπεριφοράς.

Αν και πολλά συστήματα στο σώμα μπορεί να επηρεαστούν από την χρόνια ή την οξεία έκθεση στον Μόλυβδο, ο κυριότερος κίνδυνος είναι η χαμηλή ή μέτρια αλλά μακροχρόνια έκθεση του αναπτυσσόμενου νευρικού συστήματος του μικρού παιδιού που μπορεί να προκαλέσει λεπτή αλλά περίπλοκη ζημιά (www.moh.gov.cy).

Η απορρόφηση αυξάνεται στις περιπτώσεις αναιμίας, χαμηλών επιπέδων στο αίμα Σιδήρου, Ασβεστίου, Ψευδαργύρου και σε φαγητά με υψηλή οξύτητα. Όταν απορροφηθεί, διανέμεται πρώτα στο αίμα και μετά στους μαλακούς ιστούς όπως το συκώτι, οι νεφροί ο εγκέφαλος. Σε χρόνια έκθεση εναποτίθεται κατά 90% στα οστά και αποβάλλεται αργά κυρίως μέσω των ούρων.

Όσο αφορά το θαλάσσιο περιβάλλον, ο Μόλυβδος σε σύγκριση με άλλα βαρέα μέταλλα, δεν είναι ιδιαίτερα τοξικός. Σε υψηλές συγκεντρώσεις (>100ppm), μπορεί να συσσωρευτεί σε οργανισμούς χωρίς εμφανές βλάβες (Marine Pollution, 2008). Για παράδειγμα, στις ακτές της Νορβηγίας, έχουν παρατηρηθεί υψηλές τιμές Μολύβδου σε φύκια και ζώα, καθώς επίσης και τιμές που ξεπερνούν τα 3000 ppm σε μύδια. Επίσης, στην Βόρεια θάλασσα, οι τιμές του Μολύβδου σε ψάρια κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα (0,05-0,15ppm), χωρίς αυτό να σημαίνει κίνδυνος βιοσυσσωρευσης.

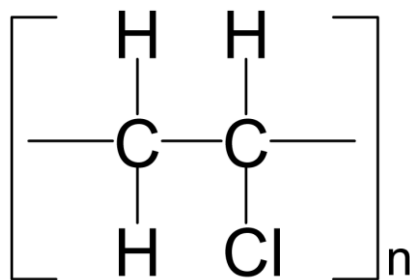
Παρόλα αυτά, περισσότερες έρευνες πάνω σε πουλιά με τιμές 0,5 ppm μιας συγκεκριμένης μορφής Μολύβδου (trialkyl lead), έδειξαν ότι μερικά πουλιά παρουσίασαν νευρομυικές διαταραχές από την δηλητηρίαση. Η συγκεκριμένη μορφή Μολύβδου εισήλθε στα πουλιά μέσω της τροφής τους, δηλαδή μέσω άλλων, μικρότερων οργανισμών που περιείχαν μικρές ποσότητες Μολύβδου.

Τέλος, αν και ο Μόλυβδος θεωρείται υπεύθυνος για σοβαρές ζημιές που μπορεί να προκαλέσει στο έδαφος, στη θάλασσα και στους οργανισμούς της, φαίνεται να μην εμπνέει ιδιαίτερη ανησυχία για καρκινογενέσεις.

2.8. Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)

2.8.1. Γενικά

Το Πολυβινυλοχλωρίδιο είναι το τρίτο ευρύτερα χρησιμοποιημένο θερμοπλαστικό πολυμερές υλικό μετά από το πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο. Σε παγκόσμια κλίμακα, πάνω από 50% του PVC που κατασκευάζεται, χρησιμοποιείται σαν οικοδομικό υλικό. Στην επόμενη εικόνα 2.8.1 παρουσιάζεται ο χημικός του τύπος.



Εικόνα 2.8.1. Χημικός τύπος Πολυβινυλοχλωριδίου.

Η πολλαπλή χρησιμότητα του PVC έγκειται στη χρήση διαφορετικών πρόσθετων για τη δημιουργία του επιθυμητού πολυμερούς. Τα πρόσθετα αυτά πολλές φορές από μόνα τους παρουσιάζουν αξιοσημείωτη τοξικότητα και οικοτοξικότητα. Τυπικό παράδειγμα αποτελούν οι φθαλάτες (phthalates) οι οποίες αποτελούν τα πιο κοινά πλαστικοποιητικά πρόσθετα. Τα πρόσθετα αυτά μπορούν να εκχυλιστούν από το πολυμερές κατά τη διάρκεια της χρήσης.

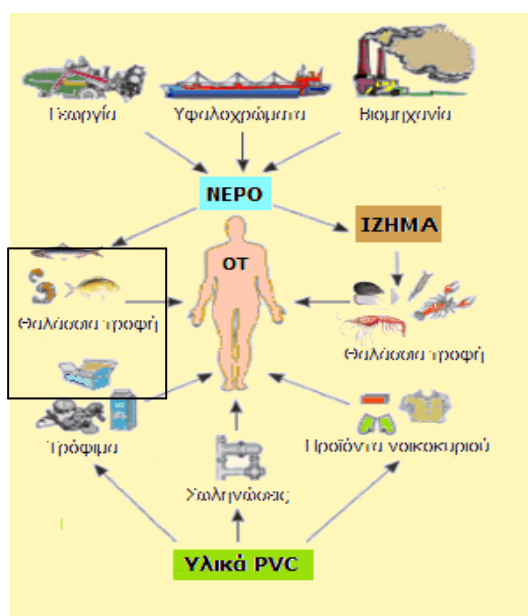
2.8.2. Πηγές και πιθανή έκθεση

Οι περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις του βινυλοχλωριδίου στον αέρα είναι γενικά χαμηλές, και προέρχονται από αέρια εξάτμισης, από εργοστάσια κατασκευής ή επεξεργασίας βινυλοχλωριδίου, ή από αέρια εξάτμισης που προέρχονται από περιοχές αποθήκευσης χημικών αποβλήτων. Το πόσιμο νερό μπορεί να περιέχει βινυλοχλωρίδιο που απελευθερώνεται από την επαφή με τους πολυβινυλικούς σωλήνες (www.epa.gov).

Το βινυλοχλωρίδιο είναι ένα μικροβιακό προϊόν υποβάθμισης του τριχλωροαιθυλενίου στα υπόγεια νερά, και μπορεί έτσι να βρεθεί στα υπόγεια νερά που επηρεάζονται από τη μόλυνση τριχλωροαιθυλενίου. Η έκθεση στο βινυλοχλωρίδιο για πολλούς εργαζόμενους μπορεί να εμφανιστεί σε εκείνους οι οποίοι εργάζονται στην παραγωγή, τη χρήση, τη μεταφορά, την αποθήκευση, και τη διάθεση της χημικής ουσίας.

2.8.3. Τοξικότητα

Σύμφωνα με το EPA, οι εκπομπές από εγκαταστάσεις παραγωγής πολυβινυλοχλωριδίου (PVC), διχλωριδίου αιθυλενίου (EDC), και των μονομερών βινυλίου χλωριδίου (VCM), προκαλούν ή συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση που μπορεί εύλογα να οδηγήσει σε αύξηση στη θνησιμότητα ή σε σοβαρή αμετάκλητη, ή καθιστώντας ανίκανη αντιστρέψιμη ασθένεια. Το βινυλοχλωρίδιο είναι μια γνωστή καρκινογόνος ουσία που προκαλεί μίας σπάνιας μορφής καρκίνο στο ήπαρ του ανθρώπου (αγγειοσάρκωμα του ήπατος). Στην εικόνα 2.8.3 παρουσιάζονται οι πιθανές οδοί εισόδου του Πολυβινυλοχλωριδίου στον ανθρώπινο οργανισμό (θαλάσσια τροφή).



Εικόνα 2.8.3. Πιθανές οδοί εισόδου του PVC (Πολυβινυλοχλωρίδιο) στον άνθρωπο (www.chem.uoa.gr).

Το βινυλοχλωρίδιο αναφέρεται πως προκαλεί μικρές ενοχλήσεις στα μάτια και την αναπνευστική οδό στους ανθρώπους. Η οξεία έκθεση στα εξαιρετικά υψηλά επίπεδα βινυλοχλωριδίου, όσο αφορά τον άνθρωπο, προκαλεί την απώλεια μνήμης, ενόχληση στους πνεύμονες και τα νεφρά, και παρεμποδίζει την κυκλοφορία του αίματος, ενώ προκαλεί καρδιακές αρρυθμίες στα ζώα. Δοκιμές που έχουν γίνει σε ποντίκια (A.Joky, 1977) περιλαμβάνοντας οξεία έκθεση αυτών σε βινυλοχλωρίδιο, έχουν δείξει ότι είναι πολύ τοξικό.

Από διάφορες μελέτες που έχουν γίνει, υποστηρίζεται ότι με την έκθεση σε βινυλοχλωρίδιο μπορεί να επηρεαστεί η αναπαραγωγική διαδικασία πολλών οργανισμών, καθώς και του ανθρώπου.

Η ΕΡΑ χρησιμοποιεί μαθηματικά πρότυπα, βασισμένα σε μελέτες ζώων, για να υπολογίσει την πιθανότητα ανάπτυξης καρκίνου σε ένα πρόσωπο που αναπνέει μία συγκεκριμένη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας στον αέρα. Όσο αφορά το βινυλοχλωρίδιο, έχει υπολογίσει μια εκτίμηση κινδύνου μονάδων εισπνοής $8,8 \times 10^{-6} \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)}^{-1}$ για την έκθεση διάρκειας ζωής στο βινυλοχλωρίδιο.

Όσο αφορά το PVC με τη μορφή μικροπλαστικών ινών στο θαλάσσιο περιβάλλον, πιστεύεται ότι συσσωρεύεται και αποτελεί μία αυξανόμενη απειλή για την υγεία των ανθρώπων και των οικοσυστημάτων. Η διασπορά των μικροπλαστικών είναι τόσο μεγάλη που θεωρείται πλέον ότι όλα τα ψάρια, ή όλοι οι οργανισμοί που τρέφονται με ψάρια (συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου), περιέχουν σε κάποιο βαθμό μικροπλαστικές ίνες στο σωματικό τους ιστό (Αρχιπέλαγος, 2009). Στη θάλασσα, η διάσπαση ενός υλικού από PVC διαρκεί περισσότερο απ' ό τι σε μία χωματερή, και όταν οι πλαστικές σακούλες επικάθονται στον πυθμένα και καλύπτουν τη βλάστηση νεκρώνουν ολόκληρες περιοχές ενώ όταν καταναλώνονται από τα ζώα έχουν μοιραίες συνέπειες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΛΛΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΤΟΥ SEA DIAMOND

3.1. Υφαλοχρώματα (Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου-Οξειδία Χαλκού)

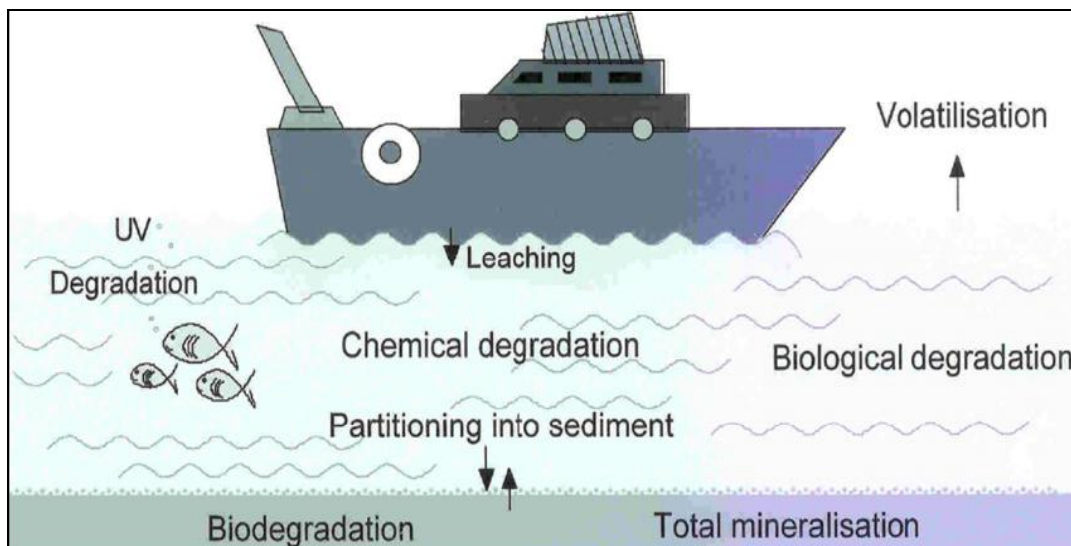
3.1.1. Γενικά

Για την προστασία των θαλάσσιων και υποθαλάσσιων μεταλλικών κατασκευών από την εγκατάσταση θαλάσσιων οργανισμών (fouling, βλέπε Εικόνα 3.1.1α), χρησιμοποιούνται ειδικές βαφές (υφαλοχρώματα). Οι βαφές αυτές (antifouling paints) περιέχουν ειδικές ουσίες βιοκτόνες (biocides) οι οποίες αποτρέπουν την εγκατάσταση και την ανάπτυξη άλγινων και ασπόνδυλων οργανισμών και αποτελούν μια ακόμη πηγή οικοτοξικού κινδύνου. Οι μπογιές αυτές περιέχουν ειδικές ουσίες βιοκτόνες (biocides), όπως τα οξειδία του Χαλκού και οι μεταλλικές Πυριθειόνες (Ψευδαργύρου και Χαλκού), σχεδιασμένες ώστε να αποτρέπουν την εγκατάσταση και την ανάπτυξη άλγινων και ασπόνδυλων οργανισμών.



Εικόνα 3.1.1α. Αποίκιση θαλάσσιων οργανισμών στα ύφαλα των πλοίων (Yebra D. M. et al., 2004).

Για την εφαρμογή του υφαλοχρώματος απαιτείται μια προηγούμενη κατεργασία της επιφάνειας με κατάλληλο υπόστρωμα (primer and tie coat) το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας (primer coat) και ως συνδετικό υλικό (tie coat) μεταξύ του αντιδιαβρωτικού και της βιοκτόνου ουσίας (Almeida et al., 2007). Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι διάφορες εποξικές ρητίνες (epoxy), ενώ χρησιμοποιούνται και υαλώδεις ίνες, οι οποίες αυξάνουν τη μηχανική αντοχή και τη μη διαπερατότητα (impermeability) στην περιβάλλουσα υγρασία. Στην Εικόνα 3.1.1β που ακολουθεί φαίνονται οι σημαντικότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υφαλοχρωμάτων των πλοίων και του θαλάσσιου περιβάλλοντος (εκχύλιση, πτητικοποίηση, βιοαποικοδόμηση, κλπ).



Εικόνα 3.1.1β. Διεργασίες που υφίστανται τα υφαλοχρώματα στο θαλάσσιο περιβάλλον (Almeida et al., 2007).

Στην περίπτωση της βίαιης απόξεσης που επέρχεται, όπως είναι φυσικό, όταν ένα πλοίο προσαράζει σε ύφαλο, οι οικοτοξικές ουσίες που περιέχει η βαφή απελευθερώνονται στο θαλάσσιο οικοσύστημα με αρνητικές επιπτώσεις για τους οργανισμούς.

Ο Jones (2007) μελέτησε την ρύπανση που προκλήθηκε στον κοραλλιογενή ύφαλο των Βερμούδων όπου προσάραξε το κρουαζιερόπλοιο *Norwegian Crown*. Συγκεκριμένα αναλύοντας τα ιζήματα γύρω από το αυλάκι που προκλήθηκε από την προσάραξη και επανακαθέλκυση του πλοίου, διαπιστώθηκαν ιδιαίτερα αυξημένες τιμές οξειδίων Χαλκού.

3.1.2. Βιοκτόνες ουσίες υφαλοχρωμάτων

Σχετικά τώρα με τις χημικές ουσίες με βιοκτόνο δράση που χρησιμοποιούνται στα υφαλοχρώματα, παλαιότερα η πιο κοινή ουσία που χρησιμοποιείτο ήταν ο Κασσίτερος (Sn) στη μορφή της τριβουτυλτίνης (tributyltin-TBT), μέχρι να απαγορευτεί η χρήση του την περίοδο 1987-1988, εξαιτίας της αποδεδειγμένης οικοτοξικότητάς του. Μάλιστα, εκτιμάται ότι η ουσία τριβουτυλτίνη βιοσυσσωρεύεται σε πολύ μεγάλο βαθμό, φτάνοντας σε δείκτες βιοσυσσώρευσης της τάξης του 10.000 (Fernández-Alba et al., 2002).

Στον Πίνακα 3.1.2 που ακολουθεί φαίνονται οι διάφορες ουσίες που χρησιμοποιούνται στα υφαλοχρώματα, έπειτα από την απαγόρευση χρήσης της τριβουτυλτίνης.

Πίνακας 3.1.2. Χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως βιοκτόνες σε υφαλοχρώματα (Lloyd's Register).

Abbr.	Name	CAS No
CN	Copper Naphthenate	1338-02-9
CO	Cuprous Oxide	1317-39-1
CP	Cuprous Pyrithione	14915-37-8
CT	Cuprous Thiocyanate	1111-67-7
CY	N-cyclopropyl-N'-(1,1-dimethylethyl)-6-(methylthio)-1,3,5-Triazine-2,4-diamine	28159-98-0
Di	Diuron	330-54-1
Dich	Dichlofluanid	1085-98-9
DO	4,5-dichloro-2-octyl-3(2H)-isothiazolone	64359-81-5
PTB	Pyridine-triphenyl-boron	971-66-4
TC	Tetrachloroisophthal -onitrile	1897-45-6
TCM	N-(2,4,6-trichlorophenyl) maleimide	13167-25-4
ZED	Zinc Ethylene Bis-dithiocarbamate	12122-67-7
ZP	Zinc Pyrithione	13463-41-7
ZR	Ziram	137-30-4

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. Ένα από τα οξείδια του Χαλκού είναι και το Cu₂O, η φυσική μορφή του οποίου φαίνεται στην Εικόνα 3.1.2α που ακολουθεί. Είναι αδιάλυτο στο νερό, καθώς και στους οργανικούς διαλύτες, ενώ βρίσκεται με τη μορφή ορυκτού (cuprite) από το οποίο απομονώνεται με τη βοήθεια υψηλών θερμοκρασιών ή υψηλών μερικών πιέσεων οξυγόνου (Wikipedia).



Εικόνα 3.1.2α. Φυσική μορφή του οξειδίου του Χαλκού (Copper(I) oxide)
(www.absoluteastronomy.com).

Όσον αφορά την επικινδυνότητα και τοξικότητά του, αναφέρεται ότι πιθανή επικινδυνότητα προκαλείται από δερματική επαφή (ερεθιστικό-irritant), καθώς και σε περίπτωση κατάποσης ή εισπνοής (ingestion, inhalation).

Σχετικά τώρα με τη δράση του Χαλκού στο θαλάσσιο περιβάλλον, οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής:



Επίσης, δεδομένου ότι το θαλάσσιο περιβάλλον είναι οξυγονωμένο μέσο, τα σύμπλοκα του Χαλκού οξειδώνονται μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα σε ιόντα Χαλκού Cu²⁺ που είναι η κύρια βιοκτόνος μορφή προερχόμενη από το οξείδιο του Χαλκού.

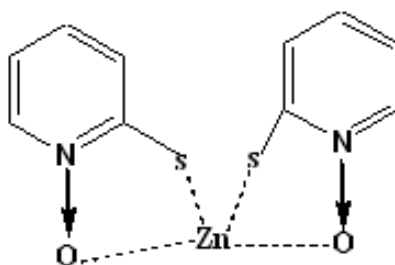
Μεταλλικές Πυριθειόνες (Ψευδαργύρου και Χαλκού)

Οι Πυριθειόνες του Ψευδαργύρου και του Χαλκού παρουσιάζουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Καταρχάς, τα μόρια των μεταλλικών πυριθειονών αποτελούνται από υποκατάστατα πυριθειόνης που συνδέονται κεντρικά με το μεταλλικό ιόν του Ψευδαργύρου και του Χαλκού. Το μεταλλικό αυτό ιόν μπορεί να αντικατασταθεί με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν συμπλέγματα με δυο ή τρία υποκατάστατα πυριθειόνης. Ωστόσο, μπορούν να δημιουργηθούν και συμπλέγματα με ένα υποκατάστατο πυριθειόνης όπως π.χ τα NaPT και CuPT^+ .

Τα πυριθειονικά σύμπλοκα είναι ουδέτερα και υδρόφοβα, και παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν υψηλή συνάφεια με την οργανική ύλη. Τα μόρια της πυριθειόνης φωτολύονται από μήκη κύματος μεταξύ 320-355 nm (Neihof et al., 1979) ή αποδομούνται μέσω χημικής ή βιολογικής οξείδωσης (Turley et al., 2000). Επίσης, έχουν πολύ περιορισμένο χρόνο ημιζωής μεταξύ μερικών λεπτών και ωρών ενώ ο χρόνος ημιζωής τους στα ιζήματα δεν έχει μελετηθεί.

Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου (zinc pyrithione-ZP or ZnPT_2)

Η Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$, βλέπε Εικόνα 3.1.2β), αποτελεί κατά βάση μια πολύ χρήσιμη ουσία με πλήθος εφαρμογών συμπεριλαμβανόμενων ιατρικών για την θεραπεία δερματικών ασθενειών (ψωρίαση, έκζεμα, ξηροδερμία, κλπ), ενώ μια πολύ κοινή της χρήση είναι στα αντιτυτιδικά σαμπουάν (πχ Head & Shoulders). Επίσης χρησιμοποιείται και για αντιβακτηριδιακή προστασία σε σφουγγάρια οικιακής χρήσης (πχ 3M).



Εικόνα 3.1.2β. Η χημική δομή της Πυριθειόνης του Ψευδαργύρου (www.newide-cn.com).

Εκτός από τις παραπάνω χρήσεις, εξαιτίας της χαμηλής διαλυτότητάς της στο νερό (8 ppm σε ουδέτερο pH) χρησιμοποιείται γενικά σε βαφές εξωτερικών χώρων για προστασία από μούχλα και άλγη. Η δράση της θεωρείται ότι οφείλεται στην ικανότητα της να διακόπτει την δια μέσω της μεμβράνης μεταφορά, εξαιτίας της παρεμπόδισης της ρόφησης των πρωτονίων, διαδικασία που ενεργοποιεί τον μηχανισμό μεταφοράς.

Στην περίπτωση που η Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου βρεθεί στο θαλάσσιο περιβάλλον, μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα ιόντα των μετάλλων που απαντώνται διαλυμένα στην θαλάσσια στήλη και να απελευθερώσει τον Ψευδάργυρο με μορφή ιόντων, αντικαθιστώντας τα, πχ με ιόντα μαγγανίου ή σιδήρου. Ως εκ τούτου η Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου βρίσκεται σε τόσο μικρές συγκεντρώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον, που πρακτικά δεν ανιχνεύεται (Thomas, 1999).

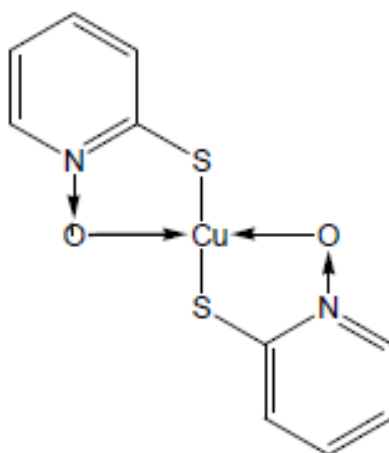
Ένα ακόμη σημαντικό χαρακτηριστικό της ZP είναι το γεγονός ότι ο χρόνος ημιζωής της είναι ισχυρά εξαρτώμενος από την ηλιακή ακτινοβολία, αφού φωτολύεται εύκολα. Ωστόσο, ο μετασχηματισμός δεν συνεπάγεται και την μείωση της συνολικής της τοξικότητας. Είναι γνωστό ότι τα προϊόντα της αποικοδόμησης μπορεί να είναι λιγότερο ή και περισσότερο τοξικά από τα αρχικά.

Από μελέτη με έμβρυα ψαριών (Goka, 1999) που εκτέθηκαν σε ZP, παρατηρήθηκαν σημαντικές τερατογεννητικές επιδράσεις σε οργανισμούς που βρίσκονταν στο στάδιο της προνύμφης, για συγκεντρώσεις της τάξης των 3-10 µg/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.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ZP είναι εν δυνάμει οικοτοξική ουσία για τους θαλάσσιους οργανισμούς. Από εκτεταμένες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την τύχη της Πυριθειόνης του Ψευδαργύρου και της Πυριθειόνης του Χαλκού (Dahllöf et al., 2005) όταν απελευθερωθούν στο θαλάσσιο περιβάλλον, έχει διαπιστωθεί ότι η Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου μετασχηματίζεται σε Πυριθειόνη του Χαλκού.

Πυριθειόνη του Χαλκού (Copper pyrithione -CP or CuPT₂)

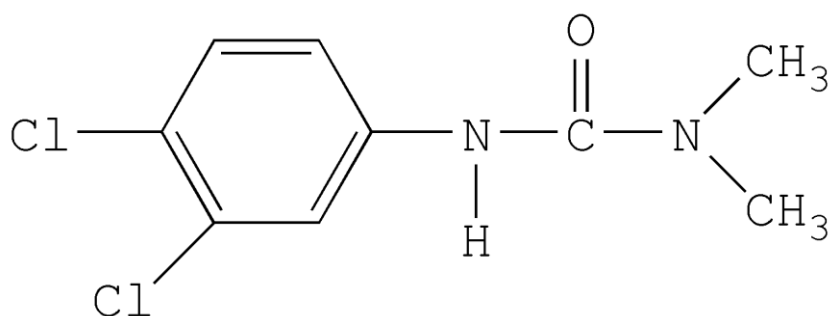
Η Πυριθειόνη του Χαλκού, το μόριο της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 3.1.2γ, σε σχέση με την Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου, είναι εξόχως πιο σταθερή και πιο τοξική ουσία για τους θαλάσσιους οργανισμούς (Dahllöf et al., 2005).



Εικόνα 3.1.2γ. Το μόριο της Πυριθειόνης του Χαλκού ([www. ec21.com](http://www.ec21.com)).

Diuron

Το Diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$, βλέπε Εικόνα 3.1.2δ) ή αλλιώς DCMU [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea], είναι μια κοινή ουσία με διαδεδομένη χρήση ως ζιζανιοκτόνο. Παρασκευάστηκε το 1954 από την Bayer με την εμπορική ονομασία Diuron.



Εικόνα 3.1.2δ. Η χημική δομή του Diuron ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$).

Η δράση του οφείλεται στην ικανότητά διακοπής της φωτοσύνθεσης μέσω της ανάσχεσης της μεταφοράς ηλεκτρονίων.

3.1.3. Οικοζικότητα Υφαλοχρωμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι παράγοντες που επηρεάζουν την τύχη των βιοκτόνων ουσιών στο περιβάλλον και τον βαθμό επικινδυνότητας που καθιστούν από τη στιγμή που απελευθερωθούν σε αυτό, είναι πρακτικά απερίοριστοι.

Εξάλλου, σημαντική διαφοροποίηση τόσο στους μηχανισμούς όσο και στην σημαντικότητα των διεργασιών υφίσταται ανάλογα με το εάν πρόκειται για οργανικά ή ανόργανα συστατικά.

Το κύριο πρόβλημα με τα υφαλοχρώματα, είναι το γεγονός ότι η εκχύλιση των τοξικών ουσιών που περιέχουν δεν προκαλεί τοξικότητα μόνο στους οργανισμούς τους οποίους στοχεύει, αλλά και σε πλήθος άλλων. Η παραπάνω διαπίστωση προέρχεται από πλήθος εργαστηριακών αναλύσεων και προσομοιώσεων.

Από εργαστηριακές μελέτες οικοτοξικότητας με δείγμα υφαλοχρώματος με βάση τον Χαλκό σε θαλάσσιες γαρίδες του γένους *Artemia salina*, διαπιστώθηκε υψηλή οξεία τοξικότητα, αλλά και ενδείξεις χρόνιας τοξικότητας (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 (Τριφωσφορική Αδενοσίνη) 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 ποσότητα (επιφάνεια) της βαφής στην οποία εκτέθηκαν, γεγονός που αποδεικνύει σθεναρά την τοξικότητα της ουσίας.

Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι το δείγμα της βαφής που χρησιμοποιήθηκε στις εργαστηριακές δοκιμές που προαναφέρθηκαν, περιέχει 18% οξείδιο του χαλκού (Cu_2O), ουσία που αναφέρεται επίσης ως υπάρχον συστατικό στην βαφή εξωτερικής προστασίας του *Sea Diamond* (Green Passport, 2008).

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). Η είσοδος των ιόντων Cu^{2+} στα κύτταρα συνοδεύεται από αναγωγή τους σε ιόντα Cu^+ τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια με τις ομάδες σουλφιδριλίων.

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).

Στην περίπτωση της βίαιης απόξεσης που επέρχεται όπως είναι φυσικό, όταν ένα πλοίο προσαράζει σε ύφαλο, οι οικοτοξικές ουσίες που περιέχει η βαφή απελευθερώνονται στο θαλάσσιο οικοσύστημα με διαφορετικό ρυθμό σε σχέση με τη φυσιολογική διαδικασία απελευθέρωσης στη διάρκεια ζωής του πλοίου.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω της ενυδάτωσης αλλά και της διάβρωσης που υφίσταται η διεπιφάνεια επαφής κελύφους-στρώματος βαφής, επέρχεται μια σταδιακή «αποφλοίωση» του στρώματος της βαφής.

Η «αποφλοίωση» αυτή συντελείται περιμετρικά στη διεύθυνση του άξονα της ρωγμής/απόξεσης με αποτέλεσμα την σταδιακή απομάκρυνση θραυσμάτων του στρώματος της βαφής. Ένα ανάλογο παράδειγμα αποτελεί η σταδιακή απομάκρυνση της βαφής του αυτοκινήτου στην περιοχή γύρω από την απόξεση, στην περίπτωση όμως που μας ενδιαφέρει εξαιρετικά πιο επιταχυνόμενη εξαιτίας του διαβρωτικού περιβάλλοντος και της επακόλουθης χαλάρωσης της συνεκτικότητας της διεπιφάνειας μεταλλικού υποστρώματος-στρώματος βαφής.

Η Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου (Zinc pyrithione-ZnPT) που αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι μία ακόμη τοξική ουσία που εντοπίζεται σε αυτού του είδους τις βαφές και χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο της τριβουτιλίνης (tributyltin-TBT). Η τελευταία δεν χρησιμοποιείται πλέον λόγω της αυξημένης οικοτοξικότητάς της. Η χρησιμοποίηση της Πυριθειόνης του Ψευδαργύρου σε συνδυασμό με το Χαλκό επιβάλλεται εξαιτίας της αντοχής ορισμένων οργανισμών στο Χαλκό. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί από δοκιμές σε θαλάσσιους οργανισμούς ότι το συγκεκριμένο συστατικό είναι ιδιαίτερα τοξικό (Turley et al., 2000), αν και υπάρχουν ενδείξεις ότι χάνει σε μεγάλο βαθμό την τοξικότητα του αφού φωτοδιασπάται σχετικά εύκολα (Turley et al., 2005).

Στην περίπτωση όμως που η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι περιορισμένη όπως συμβαίνει στην περίπτωση του Sea Diamond εξαιτίας του βάθους (~150 m) στο οποίο κείται, η οικοτοξικότητά του παραμένει αυξημένη και μπορεί να συσσωρευτεί στα ιζήματα ως Πυριθειόνη του Μαγγανίου και του Χαλκού.

Ερευνητές (Bao et al., 2008) που μελέτησαν τη συνεργιστική δράση της Πυριθειόνης του Ψευδαργύρου με το Χαλκό όσον αφορά την οικοτοξικότητα με τη χρήση τριών 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.

Η πιθανή εξήγηση αυτής της συνεργιστικής δράσης είναι ο σχηματισμός Πυριθειόνης του Χαλκού. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η εκτίμηση της οικοτοξικότητας αυτού του είδους των σκευασμάτων, δεν πρέπει να υπολογίζεται μόνο ως άθροισμα των επιμέρους συστατικών τους, αντίθετα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και πιθανά φαινόμενα μετασχηματισμού και συνέργειας των συστατικών.

Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και ερευνητές που μελέτησαν την οικοτοξικότητα με οργανισμούς-δείκτες *Artemia salina*, μειγμάτων τεσσάρων από τις πιο κοινές βιοκτόνες ουσίες που χρησιμοποιούνται στις βαφές των πλοίων, ανάμεσα στις οποίες ήταν και η Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου και η Πυριθειόνη του Χαλκού (Koutsaftis and Aoyama, 2007). Διαπιστώθηκε ότι το μείγμα της Πυριθειόνης του Ψευδαργύρου και της Πυριθειόνης του Χαλκού, παρουσιάζει καθαρά συνεργιστική δράση για όλες τις αναλογίες ανάμειξης.

Εξάλλου, σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την οικοτοξικότητα των συστατικών των υφαλοχρωμάτων, είναι μεταξύ άλλων η θερμοκρασία και η αλατότητα (Koutsaftis and Aoyama, 2008). Για τις δυο ουσίες που μελετήθηκαν (Cooper Pyrethione και Diuron), παρατηρήθηκε μια σημαντική μείωση της τοξικότητάς τους μειούμενης της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.1.3α που ακολουθεί. Μάλιστα, για την βιοκτόνο ουσία Diuron, η τοξικότητα ουσιαστικά εκμηδενίζεται για θερμοκρασίες της τάξης των 15 °C, ενώ σημαντική μείωση παρατηρείται και για την Πυριθειόνη του Χαλκού. Από την άλλη μεριά, η επίδραση της αλατότητας δεν είναι τόσο ξεκάθαρη.

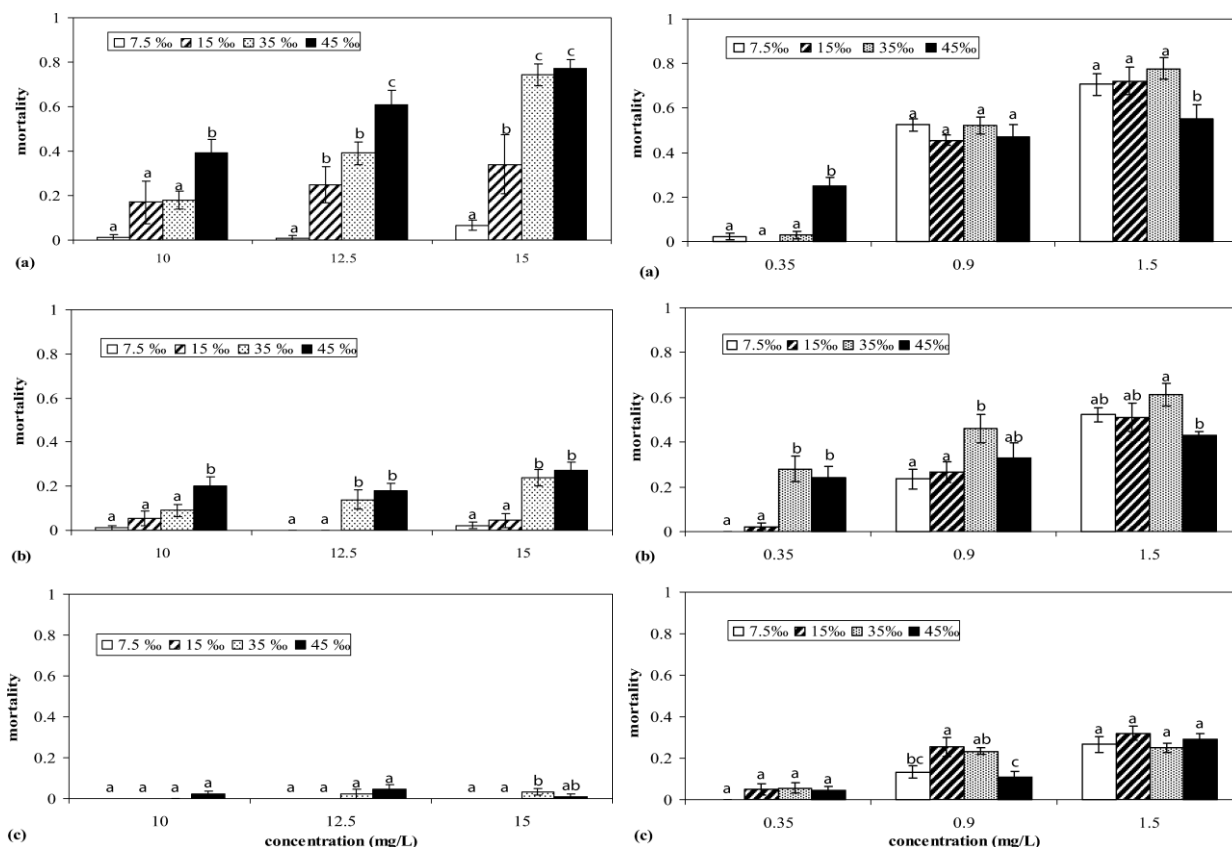
Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και ερευνητές που μελέτησαν την τοξικότητα δυο βιοκτόνων (χαλκό και τριβουτιλτίνη) στο θαλάσσιο οργανισμό *Trigriopus japonicus* (καρκινοειδές κωπήποδο) για διαφορετικές θερμοκρασίες και αλατότητες (Kwok and Leung, 2005). Στην Εικόνα 3.1.3β, φαίνεται ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας, αυξάνεται και η θνησιμότητα των οργανισμών ελέγχου, ενώ η αλατότητα προκύπτει να έχει την αντίθετη επίδραση.

Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι οι μετρήσεις των φυσικών χαρακτηριστικών της υδάτινης στήλης στην περιοχή του ναυαγίου Sea Diamond (SN6) έχουν δείξει ότι στα βάθη

που κείται το ναυάγιο η θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ 16.3-15.5 °C, ενώ η αλατότητα είναι περίπου 39.0‰ (Ελ.Κε.Θ.Ε, 2008).

Όσον αφορά τώρα την αιτία της παρατηρούμενης μείωσης της τοξικότητας με την μείωση της θερμοκρασίας, αυτή μπορεί να αποδοθεί στους μειωμένους μεταβολικούς ρυθμούς του οργανισμού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

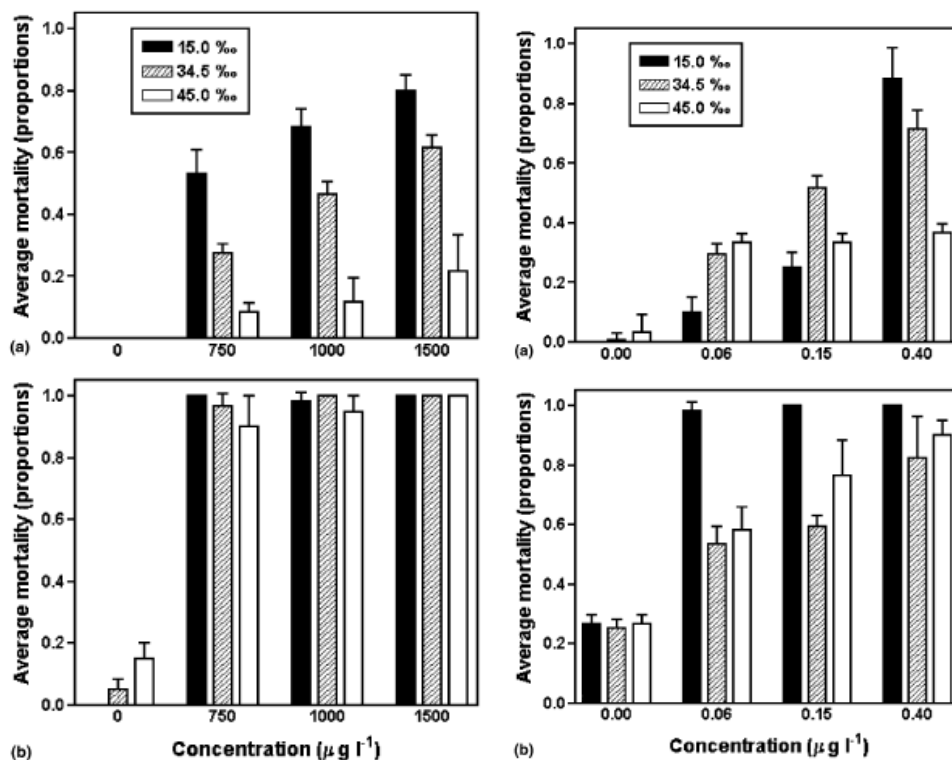
Η αύξηση του μεταβολικού ρυθμού με την αύξηση της θερμοκρασίας κάνει τους οργανισμούς πιο δεκτικούς ή ευαίσθητους κατά την έκθεσή τους σε τοξικές ουσίες.



Εικόνα 3.1.3α. Θνησιμότητα των οργανισμών ελέγχου σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (LC_{20} , LC_{50} , LC_{80}) της βιοκτόνου ουσίας (Diuron στα τρία αριστερά διαγράμματα και CP στα τρία δεξιά) για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες [(a)25 °C, (b)20 °C, (c)15 °C] και τέσσερις διαφορετικές αλατότητες [7.5, 15, 35 & 45 ‰], (Koutsaftis and Aoyama, 2008).

Ο μεταβολισμός των οργανισμών, μετράται συνήθως με όρους κατανάλωσης οξυγόνου. Σύμφωνα με μελέτη στο θαλάσσιο οργανισμό *Artemia salina* (Irwin et al., 2007), υπάρχει γραμμική εξάρτηση μεταξύ της θερμοκρασίας και της κατανάλωσης οξυγόνου. Ωστόσο, αν η θερμοκρασία είχε επίδραση μόνο στη φυσιολογία του οργανισμού, θα έπρεπε οι ισοτοξικές (πχ LC_{50}) συγκεντρώσεις των διαφόρων χημικών ουσιών να μην έχουν πολύ

διαφορετικές επιδράσεις στις ίδιες θερμοκρασίες. Αυτό δεν συμβαίνει, αφού για παράδειγμα στους 15 °C, οι ισοτοξικές συγκεντρώσεις της ουσίας Diuron και της CP παρουσιάζουν διαφορετική επίδραση στην *Artemia*, γεγονός που δείχνει ότι υπάρχει και άλλη επίδραση της θερμοκρασίας εκτός από την αλλαγή της μεταβολικής δραστηριότητας.



Εικόνα 3.1.3β. Θνησιμότητα των οργανισμών ελέγχου σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις της βιοκτόνου ουσίας (χαλκού στα αριστερά διαγράμματα και TBT στα δεξιά) για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες [(a)25 °C, (b)35 °C,] και τρεις διαφορετικές αλατότητες [15, 34.5 & 45 ‰], (Kwok and Leung, 2005).

Η θερμοκρασία λοιπόν, εκτός από την φυσιολογία των εκτιθέμενων οργανισμών, πολύ πιθανόν να επηρεάζει και την βιοδιαθεσιμότητα των χημικών ουσιών. Εξάλλου, να υπενθυμιστεί σε αυτό το σημείο ότι η μείωση της θερμοκρασίας συνεπάγεται και μείωση της διαλυτότητας των στερεών συστατικών στο νερό.

Εκτός από τις παραπάνω διαπιστώσεις, είναι σημαντικό σε αυτό το σημείο να σημειωθεί, ότι οι βιοκτόνες ουσίες υφίστανται στο θαλάσσιο περιβάλλον διάφορους μετασχηματισμούς, οι οποίοι μπορεί να μειώσουν σημαντικά την τοξικότητα και διαθεσιμότητά τους.

Ένας τέτοιος μηχανισμός είναι η φωτο-αποικοδόμηση (photo-degradation), ενώ άλλος σημαντικός μηχανισμός είναι και η βιο-αποικοδόμηση (bio-degradation).

Από πειράματα με δυο από τις σημαντικότερες βιοκτόνες ουσίες (ZP και CP), για την διερεύνηση της επίδρασης της φωτο-αποικοδόμησης στην τοξικότητά τους (Maraldo and Dahllöf, 2004), διαπιστώθηκε ότι η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας αποτελεί ιδιαίτερα καθοριστικό παράγοντα όσον αφορά την τοξικότητά τους.

Μια ενδιαφέρουσα περίπτωση μελέτης αποτελεί η περίπτωση της προσάραξης κρουαζιερόπλοιου σε κοραλλιογενή ύφαλο που συνέβη τον Ιούνιο του 2007. Ο Jones (2007) μελέτησε την ρύπανση που προκλήθηκε στον κοραλλιογενή ύφαλο των Βερμούδων όπου προσάραξε το κρουαζιερόπλοιο *Norwegian Crown*, από την απόξεση του υφαλοχρώματος. Συγκεκριμένα, αναλύοντας τα ιζήματα γύρω από το αυλάκι που προκλήθηκε από την προσάραξη και επανακαθέλκυση του πλοίου, διαπιστώθηκαν ιδιαίτερα αυξημένες τιμές Χαλκού και Ψευδαργύρου. Μάλιστα, οι τιμές που μετρήθηκαν ήταν συγκρίσιμες με τα επίπεδα των τιμών που έχουν μετρηθεί σε περιοχές κοντά σε εγκαταστάσεις καθαρισμού και συντήρησης πλοίων, όπου υπάρχει αυξημένη έκπλυση τριμμάτων τέτοιου είδους βαφών.

Η βαφή των υφάλων του πλοίου (Intersmooth 460), η περιβαλλοντική επίπτωση του οποίου μελετήθηκε στην συγκεκριμένη έρευνα, περιέχει οξείδιο του Χαλκού και Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου, συστατικά που αναφέρονται και στο Green Passport του *Sea Diamond*.

Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι το συγκεκριμένο πλοίο (*Norwegian Crown*) επανακαθελκύστηκε έπειτα από 48 ώρες μετά το ατύχημα. Είναι εύκολα αντιληπτό ότι στην περίπτωση που ένα πλοίο παραμένει βυθισμένο (εν μέρει ή εξ ολοκλήρου) μετά από πρόσκρουση, εξαιτίας της διαδικασίας αποφλοιώσης που συζητήθηκε παραπάνω, οι επιπτώσεις είναι πολλαπλάσιας τάξης μεγέθους.

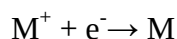
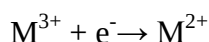
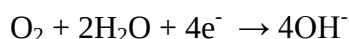
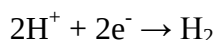
Αλατότητα

Η αλατότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος κυμαίνεται σε πολύ στενά όρια και συγκεκριμένα μεταξύ 3.3 και 3.8 ‰ κ.β. και πολύ σπάνια έχει τιμές που ξεφεύγουν από αυτά τα όρια. Μάλιστα για βάθη πάνω από 4000 m οι τιμές της κυμαίνονται μεταξύ 3.46 και 3.48 ‰ κ.β. (Capurro, 1970).

3.2. Άνοδοι – Καθοδική προστασία

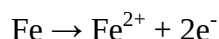
3.2.1. Γενικά

Όταν μια μεταλλική επιφάνεια εκτεθεί σε ένα λεγόμενο διαβρωτικό περιβάλλον (όπως είναι φυσικά το υποθαλάσσιο), λαμβάνουν χώρα μια σειρά απο χημικές αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν στην υποβάθμιση ή/και καταστροφή του υλικού. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι οι παρακάτω:

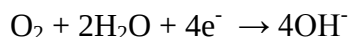


όπου με Μ συμβολίζεται ένα μέταλλο.

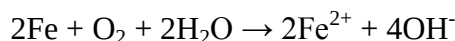
Στην περίπτωση για παράδειγμα ενός σιδερένιου αντικειμένου, το οποίο βυθίζεται σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον όπως είναι η θάλασσα, θα έχουμε:



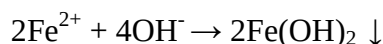
Παράλληλα θα λαμβάνει χώρα και η παρακάτω αντίδραση:



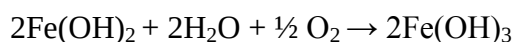
Συνολικά, δηλαδή αν αθροίσουμε τις δυο παραπάνω αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, θα έχουμε:



το οποίο στη συνέχεια θα δώσει:



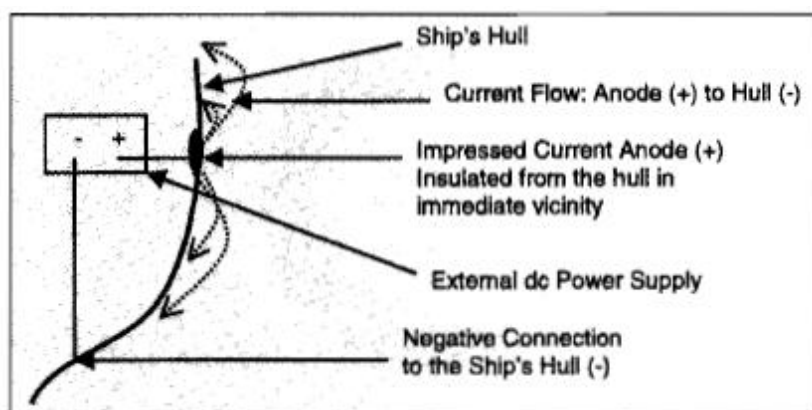
Το παραπάνω προϊόν θεωρείται ασταθές και οξειδώνεται περαιτέρω για να δώσει τη γνωστή μας σκουριά:



Η καθοδική προστασία αποτελεί μια τεχνική ελέγχου του ρυθμού της διάβρωσης μιας μεταλλικής επιφάνειας (βλέπε εικόνα 3.2.1), σύμφωνα με την οποία η προστατευόμενη επιφάνεια λειτουργεί ως κάθοδος ενός ηλεκτροχημικού κελιού, αποφεύγοντας έτσι την διάβρωση, ενώ μια άλλη επιφάνεια η οποία λειτουργεί ως άνοδος, «θυσιάζεται» διαβρούμενη αντί της καθόδου (εξ ου και το όνομα «θυσιάζομενη άνοδος»).

Η τεχνολογία αυτή βρίσκει πληθώρα εφαρμογών, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που επιθυμούμε να προστατέψουμε μια εκτεταμένη επιφάνεια η οποία βρίσκεται σε ισχυρά διαβρωτικό περιβάλλον. Παραδείγματα εφαρμογών καθοδικής προστασίας αποτελούν τα δίκτυα σωληνώσεων και αγωγών, δεξαμενές αποθήκευσης, πλατφόρμες πετρελαίου και τα πλοία.

Οι θυσιαζόμενες άνοδοι των γαλβανικών κελιών προστασίας κατασκευάζονται από διάφορα κράματα μετάλλων με επικρατέστερα του Ψευδαργύρου (Zn), του Μαγνησίου (Mg) και του Αλουμινίου (Al), ενώ επιλέγονται κατάλληλα ώστε να έχουν πιο αρνητικό ηλεκτροχημικό δυναμικό από το μέταλλο που επιθυμούμε να προστατέψουμε (συνήθως χάλυβας).



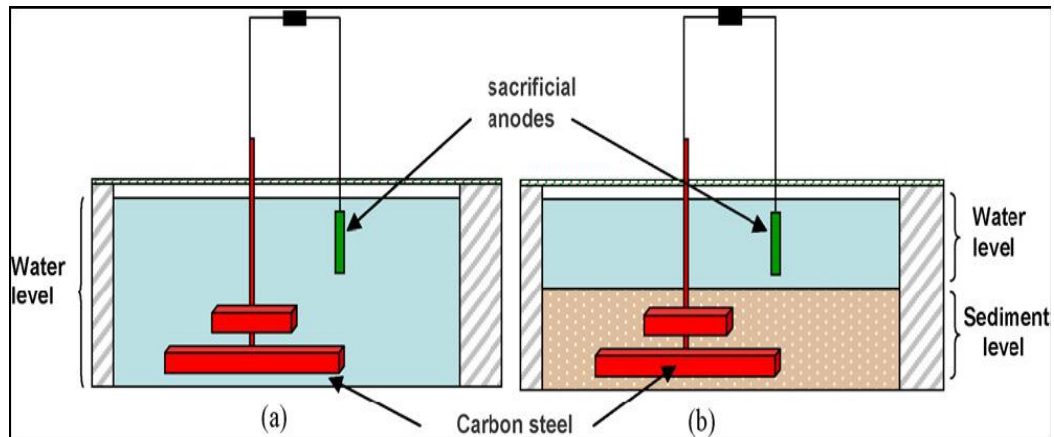
Εικόνα 3.2.1. Συνεχής καθοδική προστασία εφαρμοσμένη σε ένα τμήμα της επιφάνειας των υφάλων του πλοίου (Botha G.,2000).

3.2.2. Επικινδυνότητα

Ο πιθανός κίνδυνος για το περιβάλλον προέρχεται από τα βαρέα μέταλλα που περιέχουν οι θυσιαζόμενες άνοδοι (Cr, Cu, Pb, Zn), οι οποίες διαβρώνονται με αποτέλεσμα τα βαρέα μέταλλα να καταλήγουν είτε στην υδάτινη στήλη, είτε στο ίζημα του βυθού, καθώς και να συσσωρεύονται στους θαλάσσιους οργανισμούς όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Στην περίπτωση τώρα που τα βαρέα μέταλλα ενσωματωθούν στο ίζημα του βυθού, αποτελούν δευτερογενή πηγή ρύπανσης αφού τα προσροφημένα βαρέα μέταλλα (ιδιαίτερα ο Ψευδάργυρος), τα οποία είναι ασταθή, μπορούν να επανακυκλοφορήσουν στην υδάτινη στήλη.

Γάλλοι ερευνητές (Rousseau et al., 2009) μελέτησαν σε εργαστηριακή κλίμακα την διάβρωση θυσιαζόμενης ανόδου ψευδαργύρου, σε προσομοιωμένο θαλάσσιο περιβάλλον, με την θυσιαζόμενη άνοδο εκτεθειμένη στην υδάτινη στήλη και την προστατευόμενη κάθοδο, είτε βυθισμένη σε αμμώδες έδαφος, είτε και αυτή εκτεθειμένη στην υδάτινη στήλη όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2.2.



Εικόνα 3.2.2. Προσομοίωση της διεργασίας διάβρωσης θυσιαζόμενης ανόδου ψευδαργύρου σε θαλάσσιο υδατικό περιβάλλον (Rousseau et al., 2009).

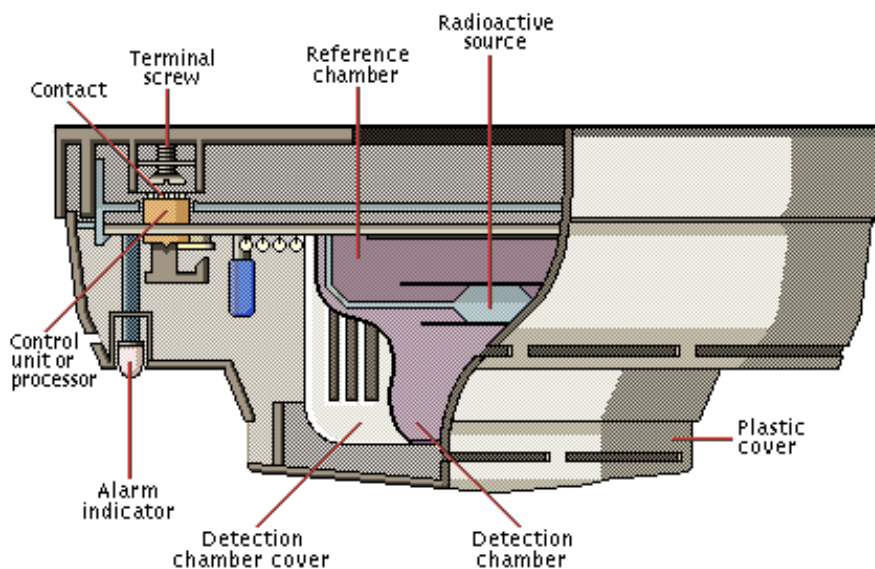
3.3. Ανιχνευτές Καπνού - (Ραδιενεργό ισότοπο)

3.3.1. Γενικά

Υπάρχουν δυο κύριοι τύποι ανιχνευτών καπνού,

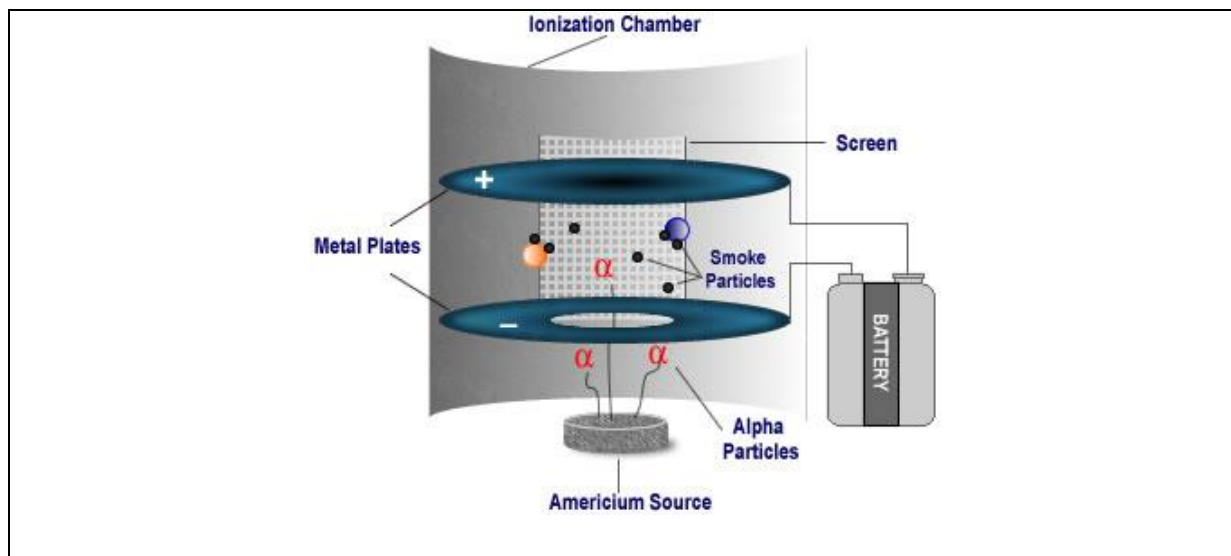
- Αυτοί που λειτουργούν με οπτική ανίχνευση (photoelectric) και
- Αυτοί που λειτουργούν με φυσική διεργασία ιονισμού (ionization).

Από τους δυο παραπάνω τύπους ανιχνευτών, ο δεύτερος περιέχει περίπου 150 mg του ραδιενεργού ισότοπου Αμερίκιο-241 (^{241}Am) ή Ράδιο-226 (^{226}Ra). Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το ραδιενεργό ισότοπο (σωματίδια α και χαμηλής ενέργειας ακτίνες γάμα) περνάει μέσα από το θάλαμο ιονισμού όπου υπάρχουν δυο ηλεκτρόδια και ανάμεσά τους αέρας και επιτρέπει την διέλευση ενός μικρού συνεχούς ροής ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση που εισέλθει καπνός στο θάλαμο ιονισμού, απορροφά μέρος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το ισότοπο με αποτέλεσμα να διακόπτεται η συνεχής ροή ρεύματος και να ενεργοποιείται ο συναγερμός. Στην εικόνα 3.3.1α που ακολουθεί, φαίνονται τα εσωτερικά μέρη ενός ανιχνευτή καπνού.



Εικόνα 3.3.1α. Ανιχνευτής καπνού (www. station57.org)

Η σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του ανιχνευτή καπνού ιονισμού φαίνεται στην Εικόνα 3.3.1β που ακολουθεί.



Εικόνα 3.3.1β. Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας του ανιχνευτή καπνού με ιονισμό (International Institute of Concern for Public Health, 2005).

3.3.2. Επικινδυνότητα

Η πιθανή επικινδυνότητα ενός ανιχνευτή καπνού ιονισμού, έγκειται ακριβώς στην περιεκτικότητά του σε ραδιενεργό ισότοπο (^{241}Am ή ^{226}Ra), όπως είδαμε προηγουμένως (International Institute of Concern for Public Health, 2005). Ο χρόνος ημιζωής των παραπάνω ισωτόπων ανέρχεται σε 432 χρόνια και 1600 χρόνια για το Αμερίκιο και το Ράδιο αντίστοιχα.

Το ραδιενεργό ισότοπο σε περίπτωση διαρροής στο περιβάλλον μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω κατάποσης ή εισπνοής και απορροφάται στο σώμα από τους πνεύμονες και τα έντερα, ενώ θεωρείται υπεύθυνο για καρκινογένεση και γενετικές προσβολές. Εξαιτίας του γεγονότος ότι το Αμερίκιο είναι διαλυτό, στην περίπτωση διαρροής μπορεί να συσσωρευτεί στο έδαφος και στο νερό και να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα.

Λόγω της ραδιενέργειάς του, το Αμερίκιο εκθέτει ραδιολογική και χημική τοξικότητα. Αν και οι μηχανισμοί της ακτινοβολίας και των χημικών αποτελεσμάτων διαφέρουν, και δεν είναι δυνατό να χωριστούν πλήρως τα δύο αποτελέσματα, η ραδιολογική τοξικότητα είναι μεγαλύτερης ανησυχίας από τη χημική τοξικότητα, και τα ραδιολογικά αποτελέσματα θα εμφανιστούν πολύ πριν να παρατηρηθούν οποιαδήποτε χημικά

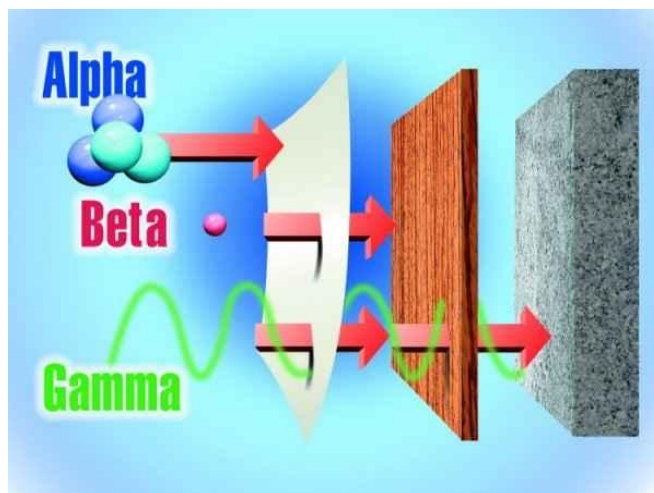
Εργαστήριο Διαχείρισης Επικινδύνων & Τοξικών Αποβλήτων

αποτελέσματα τοξικότητας. Πράγματι, η θανατηφόρα δόση για τη χημική τοξικότητα είναι άγνωστη επειδή η υψηλή δόση ακτινοβολίας καλύπτει τα χημικά αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα ακτινοβολίας εξαρτώνται από το ποσό Αμερικού που ενσωματώνεται στο σώμα. Τα πολύ χαμηλά ποσά Αμερικού, δηλαδή μερικές εκατοντάδες Becquerel (ο όρος Becquerel είναι ένα μέτρο του ποσού ραδιενέργειας,) δεν έχουν κανένα αισθητό αποτέλεσμα, ενώ τα υψηλότερα ποσά αυξάνουν τον κίνδυνο καρκίνου. Η αύξηση στον κίνδυνο συσχετίζεται με το ποσό που ενσωματώνεται στο σώμα και είναι συνήθως πολύ μικρή. Επίσης, δεν υπάρχει κανένα συγκεκριμένο επίπεδο τοξικότητας για το Αμερίκιο, δεδομένου ότι υπάρχει για τα σταθερά μέταλλα, όπως π.χ ο Μόλυβδος.

Τα πολύ υψηλά ποσά μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στο αίμα, πνευμονίτιδα εάν το υλικό εισπνευστεί, και διάφορα άλλα. Ένα άτομο που έλαβε τυχαίως μια υψηλή ποσότητα Αμερικού λόγω ενός βιομηχανικού ατυχήματος, στην ηλικία των 64 έπασχε μέχρι το θάνατό του στην ηλικία 76, από καρδιακές παθήσεις. Κατά την διάρκεια του θανάτου του είχε περισσότερο από ένα εκατομμύριο Bequerels του Αμερικού στο σώμα του, περίπου 90% των οποίων είχαν συσσωρευτεί στα οστά. Προς το τέλος της ζωής του παρουσίασε ελάχιστες αλλαγές στις αριθμήσεις κυττάρων αίματος, που μπορεί να είχαν αποδοθεί στα αποτελέσματα ακτινοβολίας ή τα συνδυασμένα αποτελέσματα της έκθεσης ακτινοβολίας και της ηλικίας (Division of Environmental Health Office of Radiation Protection, 2002).

Ωστόσο, λόγω κατασκευής το ραδιενεργό ισότοπο περικλείεται σε μια χρυσή μήτρα (US EPA, 2009) με τον χρυσό ως γνωστόν να είναι ουσιαστικά απρόσβλητος από τη διάβρωση. Με άλλα λόγια η πηγή της ραδιενεργούς ακτινοβολίας είναι ουσιαστικά απίθανο να διαβρωθεί ή να απελευθερωθεί στο περιβάλλον.

Επίσης, να επισημανθεί σε αυτό το σημείο ότι η ποσότητα της ραδιενεργούς ακτινοβολίας από έναν τυπικό ανιχνευτή είναι εξαιρετικά χαμηλή και επιπλέον αποτελεί κατά βάση ακτινοβολία (ή σωματίδια) α. Η ακτινοβολία α είναι ιδιαίτερα ασθενής τύπος ραδιενεργούς ακτινοβολίας, μάλιστα δεν μπορεί να διαπεράσει ένα φύλλο χαρτιού (βλέπε εικόνα 3.3.2α) και αναχαιτίζεται από το περίβλημα και από τον περιβάλλοντα αέρα.



Εικόνα 3.3.2α. Η ακτινοβολία α σε σύγκριση με τις ακτινοβολίες β και γ
(www.deq.state.id.us/.../penetration.cfm)

Εξάλλου, ο ανιχνευτής καπνού περιέχει και μια πλακέτα ηλεκτρονικού κυκλώματος όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.3.2β, οπότε παρουσιάζει και αυτή την επιπλέον πιθανή τοξικότητα.

Στην Εικόνα 3.3.2β φαίνεται σε κοντινό πλάνο ο θάλαμος ιονισμού του ανιχνευτή με (αριστερά) και χωρίς (δεξιά) το κάλυμμά του. Το αλουμινένιο κάλυμμα του ανιχνευτή έχει περιφερειακά σχισμές για να επιτρέπει την εισροή του αέρα. Στο εσωτερικό του (δεξιά εικόνα), σε μια κεραμική βάση τοποθετείται το ηλεκτρόδιο που περιέχει τη ραδιενεργή ουσία.



Εικόνα 3.3.2β. Ο θάλαμος ιονισμού ενός ανιχνευτή καπνού με (αριστερά) και χωρίς (δεξιά) το μεταλλικό του κάλυμμα.

Τέλος, για τη λειτουργία του ανιχνευτή καπνού απαιτείται και μια μπαταρία η οποία συνήθως είναι μεγάλης διάρκειας ζωής (αλκαλική), για να μην απαιτείται αντικατάσταση στη διάρκεια λειτουργίας του. Ωστόσο, στην περίπτωση ενός ενιαίου εκτεταμένου δικτύου

ανιχνευτών καπνού, η τροφοδοσία γίνεται από μια κεντρική μονάδα με δύο μπαταρίες των 12ΩVolt η καθεμία (ELINCO A.E).

Συνοψίζοντας, η επικινδυνότητα των ανιχνευτών καπνού εντοπίζεται γενικά σε τρία διαφορετικά συστατικά του μέρη:

- Στην πλακέτα του ηλεκτρονικού κυκλώματος
- Στο ραδιενεργό ισότοπο
- Στην μπαταρία που απαιτείται για τη λειτουργία του (στην περίπτωση που λειτουργεί με αυτόνομη τροφοδοσία ανά μονάδα)

Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (US EPA, 2009), η οποία αποτελεί έναν από τους πλέον αξιόπιστους και παγκοσμίου κύρους οργανισμούς, αναφέρει ότι ακόμα και αν αφαιρεθεί η πηγή της ραδιενεργούς ακτινοβολίας από τη μήτρα της και καταποθεί, δεν θα αποτελούσε ιδιαίτερο κίνδυνο αφού θα αποβαλλόταν από το σώμα σχετικά σύντομα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ – ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

4.1. Γενικά

Σε αυτό το κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας, επιλέχθηκαν και μελετήθηκαν οι εξής περιπτώσεις:

1. η περίπτωση απελευθέρωσης του Υδραργύρου που περιέχεται στους Λαμπτήρες Φθορισμού του πλοίου, στο θαλάσσιο περιβάλλον της Καλντέρας, και
2. η περίπτωση απελευθέρωσης του ραδιενεργού στοιχείου Αμερίκιου που υπάρχει στο εσωτερικό των Ανιχνευτών Καπνού.

Με βάση το Green Passport (Πράσινο Διαβατήριο) του πλοίου – ναυαγίου, αλλά συγχρόνως και έρευνες σχετικά με τα υλικά-ουσίες που περιέχονται σε ένα πλοίο αντίστοιχου τύπου, παρουσιάζονται (πίνακας 4.1) οι ποσότητες όλων των ουσιών που βρίσκονται μέσα σε αυτό, γνωρίζοντας πάντα ότι υπάρχουν αποκλίσεις από τις πραγματικές ποσότητες.

Πίνακας 4.1. Καταγραφή των Επικίνδυνων ουσιών που περιέχονται στο πλοίο.

Επικίνδυνα Υλικά- Ουσίες	Εκτιμώμενη Ποσότητα	Σημειώσεις
Μπαταρίες	336 λίτρα Ηλεκτρολύτη	Περιέχουν βαρέα μέταλλα όπως Κάδμιο, Μόλυβδο και Υδράργυρο.
Ηλεκτρικός Εξοπλισμός (Τηλεοράσεις, Ψηφιακές οθόνες, Η/Υ)	206 τεμάχια	Περιέχουν επικίνδυνες ουσίες όπως τα βαρέα μέταλλα και οι επιβραδυντές φλόγας.
Λαμπτήρες Φθορισμού	5781 τεμάχια	Περιέχουν Υδράργυρο. Η ποσότητα του στους τυπικούς λαμπτήρες φθορισμού είναι περίπου 5 mg.
Καλώδια	17.000 m	Είναι κατασκευασμένα από Χαλκό και PVC.
Ανιχνευτές Καπνού	1050 τεμάχια	Πιθανόν να περιέχουν ραδιενεργά ισότοπα (Αμερίκιο) με μεγάλο χρόνο ζωής.
CHF ₂ Cl (Χλωροφθοράνθρακες)-Φρέον	Ποσότητα για 10 συμπιεστές κλιματισμού και 2 δεξαμενές ψύξης νερού	Το γνωστό φρέον, ουσία διεθνώς αναγνωρισμένη ως καταστροφική για το όζον της ατμόσφαιρας.
Αμίαντος	άγνωστο	-
Οξείδια του χαλκού, Πυριθειόνη του ψευδαργύρου (Υφαλοχρώματα)	1740 λίτρα	Περιέχονται στα υφαλοχρώματα του πλοίου.
Άνοδοι- Καθοδική Προστασία	406 kg	Περιέχουν βαρέα μέταλλα.
Πετρελαιοειδή	505tn	Οικοτοξικότητα, βιοσυσσώρευση, εισροή στην τροφική αλυσίδα
Λιπαντικά λάδια μηχανών	66.000 λίτρα	Μίγμα Υδρογονανθράκων με προσθήκη βαρέων μετάλλων.
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	35088 m ² x (0,001m πάχος)=35,088m ³	Πλαστική ουσία που βρίσκεται στα πάνελ του πλοίου (<1mm)
Πετροβάμβακας	1309 m ³	Μονωτικό υλικό.Μη επικίνδυνη ουσία (Australian Safety and Compensation Council ASCC (formerly NOHSC).
Υαλοβάμβακας	1273 m ³	Μονωτικό υλικό. Θεωρείται μη καρκινογόνος ουσία (Αμερικανική Διάσκεψη των Κυβερνητικών Βιομηχανικών Υγιεινολόγων-ACGIH).

4.2. Περίπτωση Μελέτης – Λαμπτήρες Φθορισμού

Στο Πράσινο Διαβατήριο του πλοίου Sea Diamond αναφέρεται ότι υπάρχουν συνολικά 5781 λαμπτήρες φθορισμού, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 4.2α. Η εκτίμηση μας λαμβάνει χώρα, με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω και της NEMA (National Electrical Manufacturers Association), ότι όλοι οι λαμπτήρες φθορισμού που υπάρχουν στο ναυαγισμένο πλοίο περιέχουν ο καθένας 5 mg Υδραργύρου (τυπικός λαμπτήρας). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται όλοι οι τύποι λαμπτήρων του πλοίου, η ποσότητα τους, καθώς επίσης και η συνολική εκτιμώμενη ποσότητα Υδραργύρου που εμπεριέχεται σε αυτούς.

Πίνακας 4.2α. Συνολικός αριθμός των λαμπτήρων φθορισμού που υπάρχουν στο πλοίο και εκτίμηση της συνολικής ποσότητας Hg που υπάρχει στο εσωτερικό τους.

Τύποι Λαμπτήρων Φθορισμού	Ποσότητα Hg (mg) (εκτιμητικά)	Ποσότητα Λαμπτήρων (κομμάτια)	Συνολική Ποσότητα Hg σε κάθε τύπο (mg)
1x58 (Typical T8)	5*	28	140
2x36 (Typical T8)	5*	449	2245
2x18 (Typical T8)	5*	904	4520
2x9 (Typical T8)	5*	29	145
1x18 (Typical T8)	5*	2082	10410
1x11 (Typical T8)	5*	1402	7010
Fluorescent tubes	5*	887	4435
Σύνολο		5781 lamps	28905mg = 28905000μg=28,905 gr Hg

*Το ποσοστό του Υδραργύρου σε έναν τυπικό λαμπτήρα φθορισμού είναι περίπου 5 mg.

Άρα λοιπόν, η συνολική εκτιμώμενη ποσότητα Υδραργύρου που υπάρχει στο βυθισμένο πλοίο είναι 28905 mg $\approx$ **30 gr Hg**.

Το “worst case scenario” απελευθέρωσης

Το “worst case scenario” ή ελληνιστί το «χειρότερο πιθανό σενάριο», αποτελεί ουσιαστικά αυτό που υπονοεί η ίδια η ονομασία. Συγκεκριμένα, αποτελεί μια μεθοδολογία εκτίμησης επικινδυνότητας, η οποία προϋποθέτει την απλή παραδοχή ότι όλοι οι παράγοντες οι οποίοι επιδρούν σε ένα φαινόμενο ή διεργασία, θα δράσουν αθροιστικά με τον χειρίστο δυνατό τρόπο.

Στην περίπτωση που εξετάζεται, το χειρίστο δυνατό σενάριο θα αποτελούσε η πλήρης απελευθέρωση όλης της ποσότητας του Υδραργύρου που περιέχεται σε όλους τους λαμπτήρες φθορισμού μέσα σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και με τη μέγιστη δυνατή δραστηριότητα και βιοδιαθεσιμότητα. Αυτό φυσικά, δεν ανταποκρίνεται πάντα στην πραγματικότητα, για διάφορους λόγους. Ένας από αυτούς τους λόγους αποτελεί το γεγονός ότι μερικοί λαμπτήρες ίσως να βρίσκονται σε υδατοστεγή σημεία του βυθισμένου πλοίου, και έτσι, να μην έχουν έρθει σε επαφή με το νερό. Αυτό βέβαια, αποτελεί ακραίο σενάριο διότι οι πιέσεις σε τέτοιο βάθος είναι πολύ μεγάλες, και το νερό διαπερνά σχεδόν τα πάντα. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι μερικοί λαμπτήρες, ίσως περιβάλλονται από επιπλέον εξωτερικό-προστατευτικό γυαλί (βλέπε εικόνα 4.2), μεγαλύτερου πάχους από αυτό του λαμπτήρα. Όμως, λόγω των μεγάλων πιέσεων που ασκούνται στο γυαλί όπως προαναφέρθηκε, η θραύση του γυαλινού περιβλήματος θεωρείται και αυτή σχεδόν βέβαιη.



Εικόνα 4.2. Λαμπτήρες φθορισμού με γυαλίνο περίβλημα, οι οποίοι χρησιμοποιούνται και σε πλοία (www.asiaups.com).

Όσο αφορά το πάχος του γυαλιού του λαμπτήρα, αυτό δεν ξεπερνάει το 1,5 mm, γεγονός που το καθιστά μη ανθεκτικό σε πίεση $15 \text{ atm} = 1471500 \text{ Pa} = 1471,5 \times 10^9 \text{ N/mm}^2$ (πίεση σε βάθος 150m). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ένα γυαλί πάχους 8 mm αντέχει δύναμη μέχρι και 900 KPa (Υπολογισμός Ελαχίστου Πάχους Υαλοστασίων). Στον πίνακα 4.2β παρουσιάζονται οι ονομαστικές τιμές της αντοχής αστοχίας μερικών ειδών γυαλιού.

Εργαστήριο Διαχείρισης Επικινδύνων & Τοξικών Αποβλήτων

Πίνακας 4.2β. Ονομαστική τιμή της αντοχής αστοχίας του γυαλιού πάχους 5-8 mm
 [Nominal value of the ultimate strength of glass] (CEN, 2000).

Είδος γυαλιού	$f_{gl:u}$ [N/mm ²]
<u>Κοινό γυαλί</u>	
Επίπεδο γυαλί	25
Γυαλί με κυματοειδή επιφάνεια	20
Γυαλί ενισχυμένο με σύρμα	16
<u>Ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες γυαλί</u>	
Επίπεδο γυαλί	25
Γυαλί με κυματοειδή επιφάνεια	20
<u>Θερμικά σκληρυμένο γυαλί</u>	
Επίπεδο γυαλί	62
Γυαλί με κυματοειδή επιφάνεια	50
<u>Χημικά σκληρυμένο γυαλί</u>	
Κοινό επίπεδο γυαλί	62

Συγκριτικά λοιπόν με τιμές αντοχής διαφόρων ειδών γυαλιού (αντοχή υλικών), μπορεί κανείς να συμπεράνει πως η πίεση που επικρατεί σε αυτό το βάθος και ασκείται στο γυαλί, είναι τεράστια. Άρα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι λαμπτήρες φθορισμού είναι σίγουρο ότι έχουν σπάσει, και ποσότητες Υδραργύρου έχουν απελευθερωθεί στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Στην αρχή του κεφαλαίου υπολογίστηκε η συνολική ποσότητα του Υδραργύρου που υπάρχει στο Sea Diamond, σε περίπου 30 gr. Είναι σχεδόν βέβαιο, πως ένας μέρος αυτής της ποσότητας έχει διαλυθεί στο νερό. Από την άλλη πλευρά όμως, ένα άλλο μέρος αυτής της ποσότητας, θα έχει μετασχηματιστεί σε μεθυλουδράργυρο, ο οποίος αποτελεί την πιο τοξική μορφή του Υδραργύρου. Ο μετασχηματισμός αυτός, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, επιτυγχάνεται όταν ο Υδράργυρος έρχεται σε επαφή με οργανικές ενώσεις. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η ύπαρξη οργανικών ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον, είναι δεδομένη, καθώς πλήθος υδρογονανθράκων (πετρελαιοειδή, υδραυλικά λάδια, κτλ.) έχουν διαρρεύσει γύρω από το ναυάγιο. Πέρα από αυτό, δεν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η ποσότητα του Υδραργύρου που μετασχηματίστηκε, διότι δεν είναι πλήρως γνωστοί οι μηχανισμοί συμπεριφοράς του Υδραργύρου στο θαλάσσιο περιβάλλον.

4.3. Περίπτωση Μελέτης – Ανιχνευτές Καπνού

Σχετικά με την περίπτωση που εξετάζουμε, στο Green Passport του *Sea Diamond* αναφέρεται ότι στο πλοίο υπάρχουν 1050 ανιχνευτές καπνού που λειτουργούν με χρήση ραδιενεργών ισοτόπων, όποτε προφανώς αναφέρεται σε ανιχνευτές ιονισμού. Η πιθανή επικινδυνότητα ενός ανιχνευτή καπνού ιονισμού, έγκειται στην περιεκτικότητά του σε ραδιενεργό ισότοπο (^{241}Am ή ^{226}Ra), όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (International Institute of Concern for Public Health, 2005). Συνηθέστερη είναι η χρήση του Αμερικού στην κατασκευή των ανιχνευτών καπνού. Γι αυτό και στην συγκεκριμένη περίπτωση, θα θεωρηθεί πως οι ανιχνευτές περιέχουν το ραδιενεργό ισότοπο Αμερίκιο. Η ποσότητα Αμερικού που περιέχεται σε έναν τέτοιου είδους ανιχνευτή καπνού είναι περίπου 150mg. Άρα, συνολικά η ποσότητα που περιέχεται σε όλους τους ανιχνευτές καπνού του ναυαγισμένου πλοίου είναι: $1050 \times 150\text{mg} = 157500\text{mg} = 0,1575\text{kg } ^{241}\text{Am}$.

Οι ποσότητες Αμερικού μετριοούνται συνήθως από την άποψη της ραδιενέργειάς τους (curie ή becquerels). Το curie (Ci) και το becquerel (Bq) δείχνουν σε τι ποσότητα ένα ραδιενεργό υλικό αποσυντίθεται κάθε δευτερόλεπτο. Ένα Becquerel είναι το ποσό ραδιενεργού υλικού στο οποίο 1 άτομο μετασχηματίζεται κάθε δευτερόλεπτο, και ένα Curie είναι το ποσό ραδιενεργού υλικού στο οποίο 37 δισεκατομμύρια άτομα μετασχηματίζονται κάθε δευτερόλεπτο. Δηλαδή, 1 Curie (Ci) ισοδυναμεί με $3,7 \times 10^{10}$ Bq, και ισοδυναμεί περίπου με την ενεργότητα ενός gr του ραδιενεργού ισότοπου ^{241}Am .

Σε τιμές ραδιενέργειας, ένας τυπικός ανιχνευτής καπνού ιονισμού οικιακής χρήσης που λειτουργεί με Αμερίκιο, αντιστοιχεί σε περίπου 0,9 (ή 33.000 Bq ^{241}Am) με 5 μCi (micro-Curie), ενώ ένας βιομηχανικής χρήσης μέχρι και 15 μCi (Division of Environmental Health Office of Radiation Protection, 2002). Επίσης, αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι ένα τυπικό μηχάνημα ακτινοθεραπείας μπορεί να περιέχει περίπου 1000 Ci του ραδιοϊσοτόπου ^{137}Ce ή ^{60}Co . Εξάλλου, μέσα στο ανθρώπινο σώμα περιέχεται το ραδιενεργό ισότοπο ^{40}K με ενεργότητα της τάξης του 0,1 μCi .

(<http://wiki.medpedia.com/Americium>).

Ενδεικτικά, αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα οι τιμές ραδιενέργειας σε μερικές εφαρμογές της καθημερινότητας.

Πίνακας 4.3.1. Τιμές ραδιενέργειας σε μερικές εφαρμογές.

Εφαρμογή ακτινοβολίας (Ραδιενέργεια)	Ποσό Ραδιενέργειας
Ανιχνευτές Καπνού οικιακής χρήσης	0,9-5 μCi
Ανιχνευτές Καπνού βιομηχανικής χρήσης	15 μCi
Μηχάνημα ακτινοθεραπείας	1000 Ci=10⁹ μCi
Ανθρώπινο σώμα (⁴⁰ K)	0,1 μCi

Όσον αφορά τώρα την πιθανή επικινδυνότητα των 1050 ανιχνευτών καπνού που βρίσκονται στο ναυαγισμένο πλοίο, αυτή θα εκτιμηθεί υπολογίζοντας την συνολική ραδιενέργεια που μπορεί να εκπεμφθεί από την συνολική ποσότητα του Αμερικού όλων των ανιχνευτών. Θεωρητικά, και λαμβάνοντας υπόψη ότι οι ανιχνευτές του πλοίου είναι οικιακής χρήσεως (max 5 μCi), αυτή θα ήταν: $1050 \times 5 \mu\text{Ci} = \mathbf{5250 \mu\text{Ci}}$ (χωρίς να είναι γνωστή όμως η συμπεριφορά του Αμερικού στο νερό). Όμως, το γεγονός ότι το Αμερίκιο περικλείεται σε μια χρυσή μήτρα (US EPA, 2009) όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, και ως γνωστόν, ότι ο χρυσός είναι ουσιαστικά απρόσβλητος από τη διάβρωση, αυτό μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η πηγή της ραδιενεργούς ακτινοβολίας είναι ουσιαστικά απίθανο να απελευθερωθεί στο περιβάλλον. Έτσι λοιπόν, στη συγκεκριμένη περίπτωση δε λαμβάνεται υπόψη το χειρότερο δυνατό σενάριο και δεν εξετάζεται η περίπτωση απελευθέρωσης του ραδιενεργού ισότοπου Αμερικού στο θαλάσσιο περιβάλλον.

4.4. Περίπτωση Μελέτης – Υφαλοχρώματα

4.4.1. Εισαγωγή

Το ζήτημα που ανακύπτει σε οποιαδήποτε περίπτωση εργαστηριακής προσομοίωσης ενός φυσικού φαινομένου, είναι σε ποιο βαθμό τα εξαγχθέντα αποτελέσματα και συμπεράσματα μπορούν να αναχθούν στις πραγματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα το φαινόμενο.

Στην περίπτωση μάλιστα που ένα φαινόμενο εξαρτάται από πρακτικά απεριόριστο αριθμό παραμέτρων (οι περισσότερες από τις οποίες δεν γίνεται εκ των πραγμάτων να προσομοιωθούν), όπως είναι η περίπτωση που εξετάζεται στο παρόν κείμενο, η αναγωγή των συμπερασμάτων γίνεται με επιφύλαξη και κάτω από συγκεκριμένες παραδοχές.

Για να εκτιμηθεί η οικοτοξικότητα του υφαλοχρώματος του πλοίου και δεδομένου ότι ο ακριβής τύπος του δεν είναι γνωστός, επιλέχθηκαν δυο αντιπροσωπευτικοί τύποι υφαλοχρωμάτων που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Τα δυο δείγματα υφαλοχρωμάτων παρασχέθηκαν από τις αντίστοιχες εταιρίες κατόπιν αιτήσεως.

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 (mm^2) προς τον όγκο θαλασσινού νερού (ml) που προκαλεί θανάτωση του 50% των δειγμάτων των οργανισμών (S/V-LC₅₀). Αποτελεί μια σχετικά απλή διαδικασία η οποία όμως δίνει αξιόλογα στοιχεία σχετικά με την τοξικότητα του δείγματος και από την οποία μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Η συγκεκριμένη εργαστηριακή δοκιμή εκτιμά την οξεία τοξικότητα του δείγματος ενώ για την μέτρηση της χρόνιας τοξικότητας προτείνονται διάφορες πρότυπες μέθοδοι από την EPA. Η δοκιμή οξείας τοξικότητας που προτείνεται από τους Persoone και Castritsi-Catharios μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνδυασμό με την παρακολούθηση της ενζυματικής δραστηριότητας (ATPase and Mg^{2+} -ATPase activity) οργανισμών που εκτίθενται σε τοξική συγκέντρωση μικρότερη της LC₅₀. Η μείωση ή ανάρσωση 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.

Εργαστήριο Διαχείρισης Επικίνδυνων & Τοξικών Αποβλήτων

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.

Έτσι, μπορεί κανείς να ισχυριστεί με μεγάλη βεβαιότητα ότι μια ένδειξη υψηλής οξείας τοξικότητας θα υποδεικνύει έμμεσα και χρόνια τοξικότητα, όποτε δεν κρίθηκε ανταποδοτική η πραγματοποίηση της ιδιαίτερα περίπλοκης και χρονοβόρας μέτρησης της ενζυματικής δραστηριότητας.

4.4.2. Μεθοδολογία

Το Green Passport αναφέρει ότι στα ύφαλα του πλοίου χρησιμοποιήθηκαν 1375 lt αστάρι ως συνδετικό υπόστρωμα (primer tie coat). Επίσης αναφέρονται ως συστατικά της βαφής το οξείδιο του χαλκού (cuprous oxide-Cu₂O) καθώς και η Πυριθειόνη του Ψευδαργύρου (zinc pyrithione) σε συνολική ποσότητα βαφής ίση με 1740 lt.

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

- Πυριθειόνη του ψευδαργύρου (zinc pyrithione-ZP)
- Οξείδιο του χαλκού (cuprous oxide-CO)
- Την ουσία Diuron (Di)

Στον Πίνακα 4.4.2α που ακολουθεί αναφέρονται τα συστατικά που περιέχουν οι δυο τύποι υφαλοχρωμάτων όπως ορίζονται από τους κατασκευαστές τους. Υπενθυμίζουμε σε αυτό το σημείο ότι το ειδικό βάρος αναφέρεται στο λόγο της πυκνότητας του εν λόγω υγρού προς την πυκνότητα του νερού ($\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$).

Πίνακας 4.4.2α. Συστατικά των δυο τύπων υφαλοχρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν όπως ορίζονται από τους κατασκευαστές.

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

4.4.2.1. Τεστ Οικοτοξικότητας (ARCOXKIT) - Οργανισμός ελέγχου

Ως οργανισμοί ελέγχου χρησιμοποιήθηκαν οι θαλάσσιες γαρίδες του γένους *Artemia salina*. Για την μέτρηση της οικοτοξικότητας χρησιμοποιήθηκε το τεστ ARCOXKIT MTM, το οποίο χρησιμοποιεί ως βιοδείκτες τους καρκινοειδείς οργανισμούς *Artemia salina* (*Artemia franciscana*) που φαίνονται στην Εικόνα 4.4.2α που ακολουθεί. Τα δείγματα του οργανισμού παραλαμβάνονται στη μορφή αυγών, ώστε να αξιοποιηθούν οποιαδήποτε στιγμή, ύστερα βέβαια από κατάλληλη περίοδο εκκόλαψης.



Εικόνα 4.4.2α. Ο βιοδείκτης *Artemia salina* σε πλήρη ανάπτυξη (αριστερά) μετά την εκκόλαψη και σε μορφή αυγών (δεξιά) όπως παραλαμβάνονται.

Αν και αποτελούν οργανισμούς που εντοπίζονται σε αλμυρά νερά, δεν ζουν στις θάλασσες παρά μόνο σε αλμυρές λίμνες, ενώ σε γλυκό νερό μπορούν να επιβιώσουν μέχρι περίπου μια ώρα (Wikipedia). Απαντώνται σε διάφορους τύπους όπως η *Artemia salina* (Μεσογειακή), *Artemia franciscana* (Αμερικάνικη), καθώς και δυο ποικιλίες παρθενογεννητικών (διπλοειδή και τετραπλοειδή). Στο περιβάλλον που ευδοκούν τρέφονται με μικροοργανισμούς όπως άλγη (algae) και βακτήρια και λειτουργούν ως ρυθμιστές του φωσφόρου και του αζώτου.

Για την αναπαραγωγή τους υπάρχουν δυο τύποι αυγών, ένας τύπος με λεπτό κέλυφος που αναπαραγάγει 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).

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό που παρουσιάζουν οι οργανισμοί αυτοί, είναι 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.

Οι οργανισμοί (γαρίδες θαλασσινού νερού), βρίσκονται αρχικά σε μορφή αυγών και εκκολάπτονται μια ημέρα πριν την διαξαγωγή του πειράματος. Η λειτουργία του τεστ βασίζεται στην εύρεση της θανάσιμης συγκέντρωσης που θανατώνει το 50% των οργανισμών (24 hr Lethal Concentration, LC₅₀).

Ως LC₅₀ (median lethal concentration), ορίζεται η υπολογισμένη συγκέντρωση μιας τοξικής ουσίας, η οποία αναμένεται να θανατώσει το 50% του πληθυσμού του δείγματος που εκτίθεται στην ουσία αυτή. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι μετράει μόνο την οξεία τοξικότητα μιας ουσίας (acute toxicity) και όχι τη χρόνια τοξικότητα που πιθανώς προκαλείται σε μικρότερες δόσεις, καθώς και το γεγονός ότι δεν λαμβάνει υπόψη τοξικές επιδράσεις που δεν επιφέρουν το θάνατο αλλά πιθανώς σοβαρές επιπλοκές (Wikipedia).

Πειραματικό πρωτόκολλο

Αρχικά, για να ελεγχθεί το ποσοστό των πτητικών και η μέση ποσότητα φορτίου επιφανειακής κάλυψης για κάθε τύπο υφαλοχρώματος, βάφτηκαν 6 δοκίμια διαφορετικής επιφάνειας τα οποία είχαν προηγουμένως ζυγισθεί. Αφού βάφτηκαν, ζυγίστηκαν αμέσως (ώστε να έχουν απελευθερωθεί όσο το δυνατόν λιγότερες πτητικές ουσίες) και αφέθηκαν να στεγνώσουν σε σκοτεινό και χωρίς ρεύματα μέρος για μια ημέρα και στη συνέχεια ζυγίστηκαν ξανά, ώστε να εκτιμηθεί το ποσοστό των πτητικών. Τα αποτελέσματα της παραπάνω προπαρασκευαστικής διεργασίας φαίνονται στους Πίνακες 4.4.2β & 4.4.2γ που ακολουθούν για τον 1^ο τύπο υφαλοχρώματος (1^ο και 2^ο χέρι αντίστοιχα).

Από τους εν λόγω πίνακες μπορούν να εξαχθούν ορισμένα ιδιαίτερα χρήσιμα συμπεράσματα:

- Η μέση τιμή της φόρτισης ανά μονάδα επιφάνειας είναι $\sim 19,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{mm}^2$ για κάθε διαδοχική επικάλυψη, τιμή η οποία φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από εάν πρόκειται για την 1^η ή 2^η επικάλυψη (19.05 και 19.93 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$, αντίστοιχα). Επίσης, φαίνεται ότι η επικάλυψη ανά μονάδα επιφάνειας κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για όλα τα βαμμένα δοκίμια, γεγονός που δίνει τη δυνατότητα να αναχθεί ο λόγος S/V (mm^2/ml) σε λόγο m/V ($\mu\text{g}/\text{ml}$).
- Το ποσοστό των μετρούμενων πτητικών (volatile compounds, τα οποία πτητικοποιούνται κατά τη διαδικασία στεγνώματος του υφαλοχρώματος μέσα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα) ωστόσο, φαίνεται να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εάν πρόκειται για την 1^η ή 2^η επικάλυψη (9.11 και 18.12% κ.β., αντίστοιχα). Η πιθανή εξήγηση για αυτή την παρατήρηση είναι ότι δεδομένου ότι η πρώτη επικάλυψη γίνεται σε μια ιδιαίτερα προσροφητική επιφάνεια όπως είναι το PVC, κάποιο σημαντικό μέρος των πτητικών του υφαλοχρώματος, προσροφώνται στο υπόστρωμα και καταβυθίζονται στη μάζα του. Αυτή η δυνατότητα δεν υπάρχει προφανώς στην περίπτωση της δεύτερης επικάλυψης. Στους υπολογισμούς ως ποσοστό των πτητικών θα ληφθεί υπόψη το ποσοστό του 18%, αφού ανταποκρίνεται περισσότερο σε πραγματικές συνθήκες.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για το δεύτερο τύπο υφαλοχρώματος. Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας φαίνονται στον Πίνακα 4.4.2δ.

Πίνακας 4.4.2β. Εκτίμηση πτητικών και φόρτισης ανά μονάδα επιφάνειας για το 1^ο δείγμα υφαλοχρώματος (1^ο χέρι).

Δείγμα	Αρχικό βάρος (gr)	Μετά τη βαφή (gr)	Μετά το στέγνωμα (gr)	Πτητικά (%)	Φορτίο (μg)	Επιφάνεια (mm ²)	Φόρτιση ανά μονάδα επιφάνειας (μg/mm ²)
1.1	0.6837	0.6978	0.6964	9.93	12700	800	15.88
1.2	0.6813	0.6978	0.696	10.91	14700	800	18.37
4.1	1.1527	1.183	1.18	9.9	27300	1400	19.50
4.2	1.2171	1.2493	1.2468	7.76	29700	1400	21.21
7.1	1.6605	1.7049	1.7015	7.66	41000	2000	20.50
7.2	1.6681	1.7093	1.7058	8.5	37700	2000	18.85
Μέση τιμή				9.11			19.05

Πίνακας 4.4.2γ. Εκτίμηση πτητικών και φόρτισης ανά μονάδα επιφάνειας για το 1^ο δείγμα υφαλοχρώματος (2^ο χέρι).

Δείγμα	Αρχικό βάρος (gr)	Μετά τη βαφή (gr)	Μετά το στέγνωμα (gr)	Πτητικά (%)	Φορτίο (μg)	Επιφάνεια (mm ²)	Φόρτιση ανά μονάδα επιφάνειας (μg/mm ²)
1.1	0.6964	0.7186	0.7152	15.32	18800	800	23.50
1.2	0.696	0.7163	0.713	16.26	17000	800	21.25
4.1	1.18	1.2129	1.2083	13.98	28300	1400	20.21
4.2	1.2468	1.2778	1.2715	20.32	24700	1400	17.64
7.1	1.7015	1.7514	1.7413	20.24	39800	2000	19.90
7.2	1.7058	1.75	1.74	22.62	34200	2000	17.10
Μέση τιμή				18.12			19.93

Πίνακας 4.4.2δ. Εκτίμηση πτητικών και φόρτισης ανά μονάδα επιφάνειας για το 2^ο δείγμα υφαλοχρώματος (1^ο χέρι).

Δείγμα	Αρχικό βάρος (gr)	Μετά το στέγνωμα (gr)	Φορτίο (μg)	Επιφάνεια (mm ²)	Φόρτιση ανά μονάδα επιφάνειας (μg/mm ²)
1.1	0.7313	0.7664	35100	800	43.88
1.2	0.7562	0.8016	45400	800	56.75
4.1	1.2237	1.3073	83600	1400	59.71
4.2	1.2436	1.3216	78000	1400	55.71
7.1	1.6916	1.8044	112800	2000	56.40
7.2	1.7307	1.8372	106500	2000	53.25
Μέση τιμή					54.28

Έπειτα από αυτό το προπαρασκευαστικό βήμα, ετοιμάστηκαν τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία. Συγκεκριμένα, βάφτηκαν για κάθε έναν από τους δυο τύπους βαφής που ελέγχθηκαν από 7x4 κομμάτια PVC, διαφορετικής επιφάνειας με τιμές από 800 mm² (20x40 mm) έως 2000 mm², αντίστοιχα.

Τα βαμμένα δοκίμια αφέθηκαν σε σκοτεινό μέρος να στεγνώσουν για 24 ώρες, ενώ παράλληλα ξεκίνησε η διαδικασία της επώασης των οργανισμών ελέγχου. Στη συνέχεια θα αναφερθούν εν συντομία οι οργανισμοί ελέγχου και η σπουδαιότητά τους για την εκτίμηση της οικοτοξικότητας.

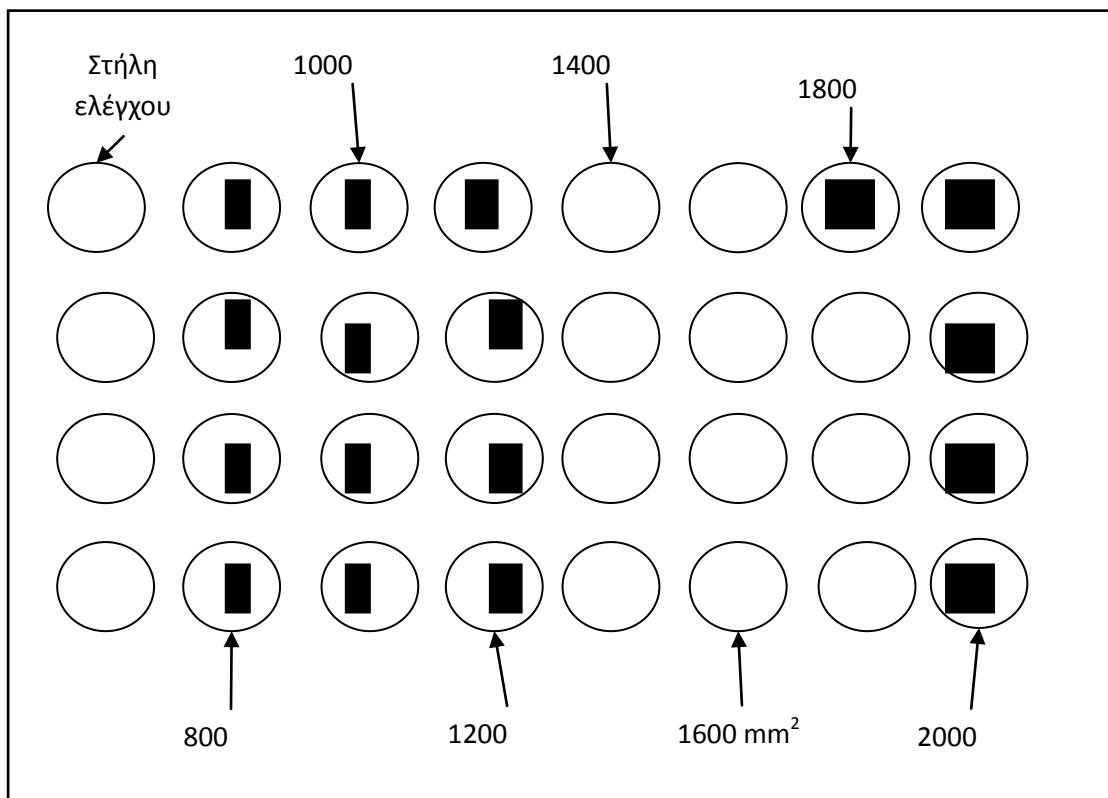
Η επώαση των οργανισμών ελέγχου δεν έγινε με πρότυπο θαλασσινό νερό, παρά με θαλασσινό νερό που συλλέχθηκε την ίδια ημέρα από τις παραλίες του Καλαθά και του Σταυρού του δήμου Ακρωτηρίου του Νομού Χανίων. Η ποιότητα του νερού στις εν λόγω παραλίες έχει ελεγχθεί στο παρελθόν από άλλα εργαστήρια του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και είναι πολύ καλή.

Οι οργανισμοί εκκολαφθηκαν 30 ώρες πριν την διεξαγωγή του πειράματος οικοτοξικότητας. Οι κύστες των δειγμάτων των βιοδεικτών τοποθετούνται σε δίσκο petri (petri dish, Εικόνα 4.4.2β) και στη συνέχεια προστίθεται θαλασσινό νερό.

Στη συνέχεια, ο δίσκος petri τοποθετείται κάτω από πηγή φωτός (1000-4000 lux) και επωάζεται για 30 ώρες. Η επώαση αρχίζει μετά από 18-20 ώρες, έτσι ώστε μετά από τις 30 ώρες οι περισσότεροι οργανισμοί να έχουν αποκτήσει πλήρη κινητικότητα.



Εικόνα 4.4.2β. Δίσκος petri



Εικόνα 4.4.2γ. Η διάταξη των τριβλίων για την πειραματική εκτίμηση της οικοτοξικότητας του 1^{ου} υφαλοχρώματος (με μαύρα ορθογώνια οι βαμμένες επιφάνειες με αυξανόμενη βαμμένη επιφάνεια από αριστερά προς τα δεξιά).

Αφού ολοκληρωθεί το παραπάνω βήμα, οι θέσεις της πλάκας καλύπτονται με ταινία Parafilm μια προς μια και επωάζονται στους 25 °C για 24 hrs. Στη συνέχεια, καταμετρώνται οι ζώντες οργανισμοί σε κάθε θέση της πλάκας για να αξιολογηθεί η τοξικότητα του κάθε δείγματος. Ως νεκροί θεωρούνται οι οργανισμοί που δεν παρουσιάζουν καμία ένδειξη κινητικότητας για πάνω από 10’’ παρατήρησης.

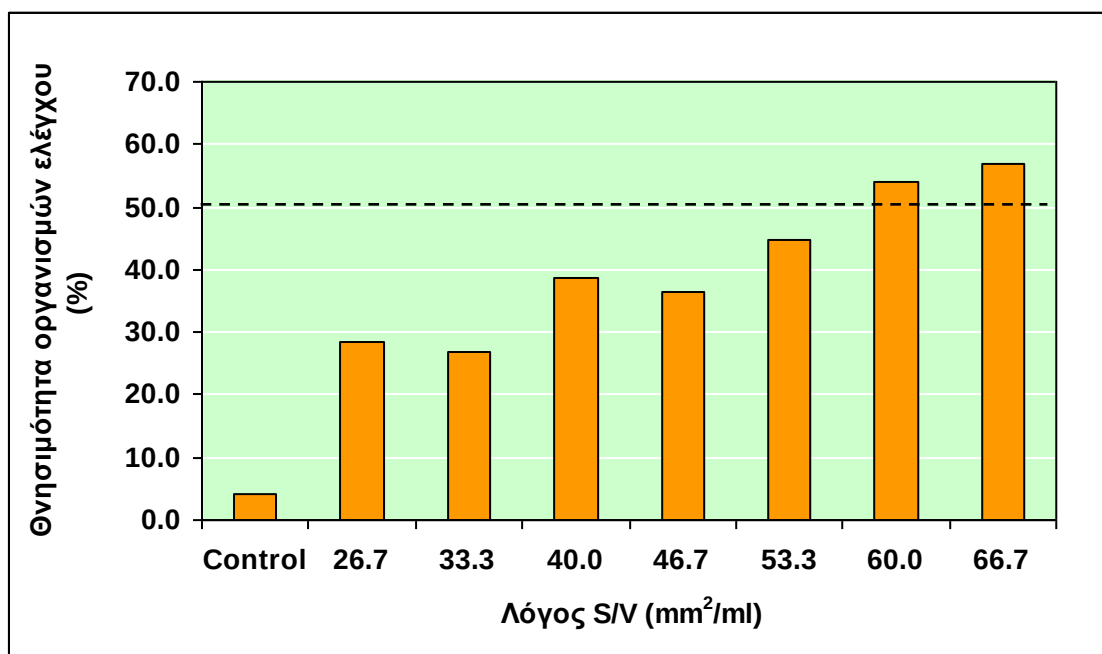
4.4.3. Αποτελέσματα-σχολιασμός

1^{ος} τύπος υφαλοχρώματος

Τα αποτελέσματα των δοκιμών οικοτοξικότητας για τον 1^ο τύπο υφαλοχρώματος φαίνονται στον Πίνακα 4.4.3α, καθώς και στο διάγραμμα 4.1 που ακολουθούν. Τα αποτελέσματα όπως φαίνεται είναι μη γραμμικά και ως εκ τούτου απαιτείται και στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, δεδομένου ότι δεν μπορεί να υπολογιστεί η LC_{50} με απλή γραμμική παρεμβολή. Ωστόσο, αυτή η φαινόμενη μη γραμμικότητα μπορεί και να οφείλεται στο μικρό αριθμό των οργανισμών ελέγχου ανά κλάση και στην εγγύτητα των μετρούμενων ποσοστών θνησιμότητας για ορισμένες διαδοχικές κλάσεις. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, οι κλάσεις 1 και 2 έχουν τον ίδιο συνολικό αριθμό νεκρών οργανισμών. Αν ωστόσο η 1^η κλάση είχε 53 οργανισμούς ελέγχου είναι πολύ πιθανόν οι επιπλέον οργανισμοί να καταμετρούνταν όλοι ως ζωντανοί με αποτέλεσμα το ποσοστό θνησιμότητας να ανέρχεται πλέον σε 26.4% αντί για 28.6%. Αντίθετα, αν η 7^η κλάση είχε 48 οργανισμούς ελέγχου αντί για 44, δεδομένου του ποσοστού θνησιμότητας της κλάσης, από τους επιπλέον 4 οργανισμούς οι δυο ή τρεις θα καταμετρούνταν ως νεκροί, τροποποιώντας το ποσοστό θνησιμότητας της κλάσης σε 56,3 και 58,3 αντίστοιχα. Από τα παραπάνω γίνεται σαφές πόσο σημαντική παράμετρος είναι το μέγεθος του δείγματος για μικρά δείγματα.

Πίνακας 4.4.3α. Αποτελέσματα δοκιμής οικότοξικότητας του 1^{ου} τύπου υφαλοχρώματος.

	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί	Θνησιμότητα οργανισμών (%)
Στήλη ελέγχου	Control	50	2	4.0
800 mm ²	26.7	49	14	28.6
1000 mm ²	33.3	52	14	26.9
1200 mm ²	40.0	49	19	38.8
1400 mm ²	46.7	44	16	36.4
1600 mm ²	53.3	49	22	44.9
1800 mm ²	60.0	48	26	54.2
2000 mm ²	66.7	44	25	56.8

**Διάγραμμα 4.1.** Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του 1^{ου} τύπου υφαλοχρώματος συναρτήσει του λόγου S/V.

Για να εκτιμηθεί η LC₅₀, η οποία στην περίπτωση που εξετάζουμε θα έχει μονάδες mm²/ml (βαμμένης επιφάνειας/όγκο ελέγχου), έγινε χρήση δυο μεθόδων στατιστικής ανάλυσης που προτείνονται από την Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (U.S. EPA) για δοκιμές οξείας τοξικότητας (acute toxicity).

Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των δοκιμών τοξικότητας επεξεργάστηκαν στατιστικά:

- Με τη μέθοδο Probit
- Με τη μέθοδο Spearman-Kärber με αποκοπή (Trimmed Spearman-Kärber method)

Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας φαίνονται στους Πίνακες 4.4.3β και 4.4.3γ που ακολουθούν.

Η μέθοδος Probit αναφέρει ως μέση θανάσιμη συγκέντρωση LC_{50} την τιμή 61.34 mm²/ml με άνω και κάτω όριο του διαστήματος εμπιστοσύνης 95%, 50.89 mm²/ml και 90.77 mm²/ml, αντίστοιχα.

Αντίστοιχα, η μέθοδος Spearman-Kärber αναφέρει ως μέση θανάσιμη συγκέντρωση LC_{50} την τιμή 58.94 mm²/ml με άνω και κάτω όριο του διαστήματος εμπιστοσύνης 95%, 48.74 mm²/ml και 71.28 mm²/ml, αντίστοιχα.

Η αιτία για το μεγάλο εύρος των ορίων του διαστήματος εμπιστοσύνης οφείλεται στο γεγονός ότι αφενός δεν υπήρχαν αρκετές μετρήσεις που να ξεπερνούσαν το όριο του 50% της θνησιμότητας και αφετέρου στο γεγονός ότι ορισμένες κλάσεις με μικρότερη τιμή προκαλούν μεγαλύτερο ποσοστό θνησιμότητας σε σχέση με κλάσεις μεγαλύτερης τιμής. Ωστόσο, δεδομένου ότι ποσοστά θνησιμότητας παρουσιάζουν μια σχετική γραμμικότητα, η ύπαρξη επιπλέον κλάσεων με μεγαλύτερα ποσοστά θνησιμότητας, θα επηρέαζε περισσότερο τα όρια του διαστήματος εμπιστοσύνης και σε μικρότερο βαθμό την υπολογιζόμενη μέση θανάσιμη συγκέντρωση.

Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να θεωρήσουμε ως μια καλή προσέγγιση της μέσης θανάσιμης συγκέντρωσης την τιμή $LC_{50} \approx 60$ mm²/ml (ενδιάμεση τιμή των δυο στατιστικών μεθόδων).

Προηγουμένως είχε υπολογιστεί ότι η μέση τιμή της ποσότητας του υφαλοχρώματος ανά επικάλυψη είναι περίπου 19 μg/mm². Έτσι εύκολα μπορεί ο λόγος S/V να αναχθεί σε λόγο m/V η αλλιώς συγκέντρωσης.

Πίνακας 4.4.3β. Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων της δοκιμής οικοτοξικότητας του 1^{ου} υφαλοχρώματος με τη μέθοδο Probit.

EPA PROBIT ANALYSIS PROGRAM USED FOR CALCULATING LC/EC VALUES Version 1.5				
Antifouling 1				
for	Number	Number	Observed	Proportion
Conc.	Exposed	Resp.	Proportion	Adjusted
			Responding	Controls
Control	50	2	0.0400	0.0000
26.7000	49	14	0.2857	0.2553
33.3000	52	14	0.2692	0.2381
40.0000	49	19	0.3878	0.3617
46.7000	44	16	0.3636	0.3365
53.3000	48	22	0.4583	0.4353
60.0000	48	26	0.5417	0.5222
66.7000	44	25	0.5682	0.5498
Chi - Square for Heterogeneity (calculated)				= 1.747
Chi - Square for Heterogeneity (tabular value at 0.05 level)				= 11.070
Antifouling 1				
Estimated LC/EC Values and Confidence Limits				
Point	Exposure	95% Confidence Limits		
	Conc.	Lower	Upper	
LC/EC 1.00	5.398	0.458		
11.614				
LC/EC 50.00	61.339	50.889		
90.775				

Πίνακας 4.4.3γ. Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων της δοκιμής οικοτοξικότητας του 1^{ου} υφαλοχρώματος με τη μέθοδο Spearman-Kärber.

TRIMMED SPEARMAN-KARBER METHOD, VERSION 1.5			
DATE:	10/12/09	TEST NUMBER:	1
DURATION:	48 H		
TOXICANT :	Antifouling 1		
SPECIES:	Artemia salina		
RAW DATA:	Concentration	Number	Mortalities
---	----	Exposed	
	(mm ² /ml)		
	.00	50	2
	26.70	49	14
	33.30	52	14
	40.00	49	19
	46.70	44	16
	53.30	49	22
	60.00	48	26
	66.70	44	25
SPEARMAN-KARBER TRIM:		44.98%	
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:	LC50:		58.94
	95% LOWER CONFIDENCE:		48.74
	95% UPPER CONFIDENCE:		71.28
NOTE: MORTALITY PROPORTIONS WERE NOT MONOTONICALLY INCREASING.			
ADJUSTMENTS WERE MADE PRIOR TO SPEARMAN-KARBER ESTIMATION.			

2^{ος} τύπος υφαλοχρώματος

Για να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου S/V ακολουθήθηκε διαφορετική προσέγγιση. Συγκεκριμένα, τα βαμμένα δοκίμια χωρίστηκαν σε αύξουσες κλάσεις όχι ίδιας επιφάνειας αλλά ίδιας φόρτισης (συνολικό βάρος υφαλοχρώματος στο δοκίμιο). Κάθε κλάση αποτελείται αυτή τη φορά από δύο τριβλία με περισσότερους εκτιθέμενους οργανισμούς ανά τριβλίο σε σχέση με την πρώτη δοκιμή και τα δυο τριβλία της ίδιας κλάσης έχουν είτε την ίδια επιφάνεια είτε διαφορετική, αλλά με ίδια συνολική φόρτιση. Τα αποτελέσματα της δοκιμής οικοτοξικότητας του 2^{ου} τύπου υφαλοχρώματος φαίνονται στον Πίνακα 4.4.3δ που ακολουθεί.

Για να διαπιστωθεί εάν η εκτίμηση της τοξικότητας είναι πιο ακριβής βρίσκοντας το λόγο S/V-LC₅₀ ή το λόγο m/V-LC₅₀, έγινε στατιστική επεξεργασία και των δυο μεθόδων.

Η θνησιμότητα συναρτήσει του λόγου S/V και συναρτήσει του λόγου m/V, φαίνεται στα διαγράμματα 4.4.3ε και 4.4.3ζ, αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι με εξαίρεση την κλάση 60 mm²/ml, η συνάρτηση S/V-mortality εμφανίζει πολύ καλή γραμμικότητα, σε αντίθεση με τη συνάρτηση m/V-mortality.

Το γεγονός αυτό φαίνεται ξεκάθαρα και από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Spearman-Kärber, όπως φαίνεται στους πίνακες 4.4.3η και 4.4.3θ. Τα όρια του διαστήματος εμπιστοσύνης για τον υπολογισμό της LC₅₀ συναρτήσει του λόγου S/V είναι σαφώς πιο στενά σε σχέση με τα όρια του αντίστοιχου διαστήματος εμπιστοσύνης για τον υπολογισμό της LC₅₀ συναρτήσει του λόγου m/V.

Πίνακας 4.4.3δ. Αποτελέσματα δοκιμής οικοτοξικότητας του 2^{ου} τύπου υφαλοχρώματος.

		Λόγος m/V (mg/ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί
Στήλη ελέγχου	Επιφάνεια δοκιμίων	-	49	2
1 ^η κλάση (36 mg)	800mm ² 800mm ²	1.20	48	9
2 ^η κλάση (51 mg)	1000mm ² 1200mm ²	1.70	30 27	13 6
3 ^η κλάση (74 mg)	1200mm ² 1800mm ²	2.48	30 27	13 16
4 ^η κλάση (83 mg)	1800mm ² 2000mm ²	2.77	27 24	13 10
5 ^η κλάση (98 mg)	1600mm ² 1600mm ²	3.26	53	23
6 ^η κλάση (111 mg)	1800mm ² 2000mm ²	3.7	33 31	20 19
7 ^η κλάση (151 mg)	2000mm ² 2000mm ²	5.02	51	28

Τα μη γραμμικά αποτελέσματα της εξάρτησης του λόγου συνολικής μάζας υφαλοχρώματος-θνησιμότητας, αποτελεί ένδειξη ότι η θνησιμότητα εξαρτάται περισσότερο από την συνολική εκτιθέμενη επιφάνεια, παρά από τη συνολική ποσότητα στην οποία εκτίθενται οι οργανισμοί ελέγχου. Αυτό το συμπέρασμα είναι σε μεγάλο βαθμό αναμενόμενο, αφού η απελευθέρωση των βιοκτόνων ουσιών λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια νερού-ανώτερου στρώματος βαφής.

Πίνακας 4.4.3ε. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου ανά κλάσεις βαμμένης επιφάνειας.

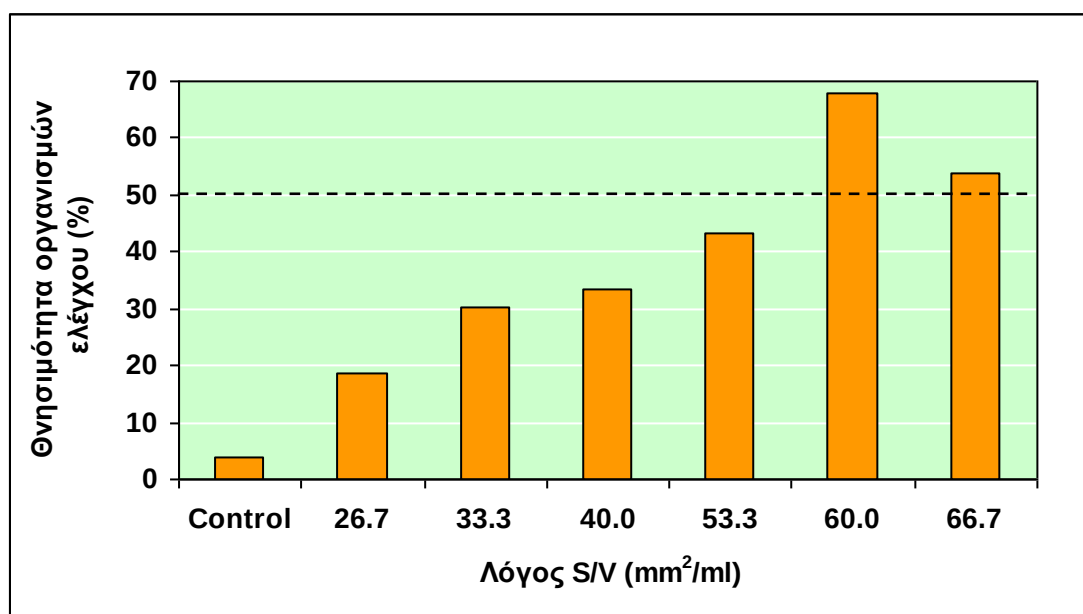
Κλάσεις επιφάνειας	Λόγος S/V (mm ² /ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί	Θνησιμότητα οργανισμών (%)
Στήλη ελέγχου	-	49	2	3.9
800mm ²	26.7	48	9	18.8
1000mm ²	33.3	30	13	30.2
1200mm ²	40	27+30=57	19	33.33
1600mm ²	53.3	53	23	43.4
1800mm ²	60	27+27+33= 87	59	67.8
2000mm ²	66.7	24+51+31= 106	57	53.8

Πίνακας 4.4.3ζ. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου ανά κλάσεις συνολικής φόρτισης.

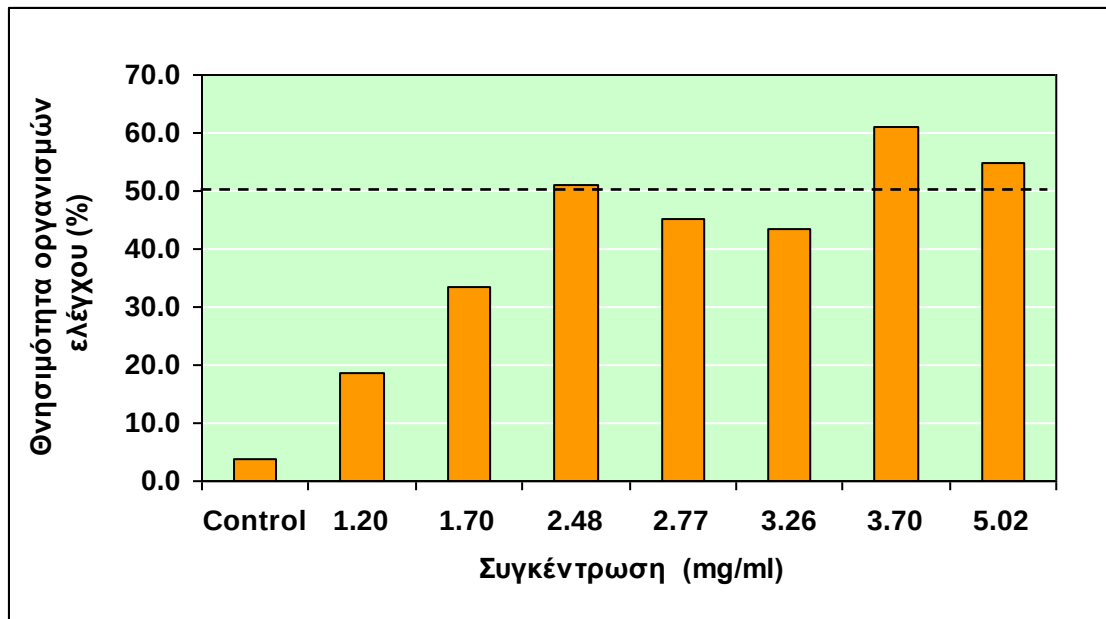
Κλάσεις φόρτισης	Λόγος m/V (mg/ml)	Συνολικοί εκτεθειμένοι οργανισμοί	Νεκροί οργανισμοί	Θνησιμότητα οργανισμών (%)
Στήλη ελέγχου	-	49	2	3.9
36 mg	1.20	48	9	18.8
51 mg	1.70	57	19	33.3
74 mg	2.48	57	29	50.8
83 mg	2.77	51	23	45.1
98 mg	3.26	53	23	43.4
111 mg	3.7	64	39	60.9
151 mg	5.02	51	28	54.9

Εργαστήριο Διαχείρισης Επικίνδυνων & Τοξικών Αποβλήτων

Σχετικά τώρα με την παρατηρούμενη υψηλή θνησιμότητα στην κλάση 60 mm²/ml η οποία διαταράσσει την γραμμικότητα της εξάρτησης S/V-mortality, μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι για αυτή την επιφάνεια, ο ρυθμός απελευθέρωσης των βιοκτόνων ουσιών (μg/mm²·day) συνεπάγεται μια «κρίσιμη συγκέντρωση» (μg/ml). Μια ποιοτική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι στις μικρότερες κλάσεις, η τοξική επίδραση είναι εμφανώς οξείας μορφής και μόνο, με άλλα λόγια οι οργανισμοί που καταμετρώνται ως ζωντανοί παρουσιάζουν έντονη κινητική δραστηριότητα. Αντίθετα, στις μεγαλύτερες κλάσεις, η κινητικότητα των οργανισμών που καταμετρώνται ως ζωντανοί είναι περιορισμένη.



Διάγραμμα 4.2. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του 2^{ου} τύπου υφαλοχρώματος συναρτήσει του λόγου S/V.



Διάγραμμα 4.3. Θνησιμότητα οργανισμών ελέγχου (*Artemia salina*) κατά τη δοκιμή τοξικότητας του 2^{ου} τύπου υφαλοχρώματος συναρτήσει του λόγου m/V.

Είναι λοιπόν πιθανόν στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις να επηρεάζονται μόνο οι πιο ευαίσθητοι οργανισμοί, ενώ οι πιο ανθεκτικοί από αυτούς να ενεργοποιούν έναν μηχανισμό ανάδρασης και προστασίας, μόνο πάνω από μια «κρίσιμη» συγκέντρωση.

Πίνακας 4.4.3η. Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων της δοκιμής οικότοξικότητας ($mortality=f(S/V)$) του 2^{ου} υφαλοχρώματος με τη μέθοδο Spearman-Kärber.

TRIMMED SPEARMAN-KARBER METHOD. VERSION 1.5			
DATE:	10/30/09	TEST NUMBER:	1
DURATION:	48 H		
TOXICANT :	Antifouling 2 (S/V)		
SPECIES:	Artemia salina		
RAW DATA:	Concentration	Number	Mortalities
---	----	Exposed	
	(mm ² /ml)		
	.00	49	2
	26.70	48	9
	33.30	30	13
	40.00	57	19
	53.30	53	23
	60.00	87	59
	66.70	106	57
SPEARMAN-KARBER TRIM:		41.59%	
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:	LC50:		56.67
	95% LOWER CONFIDENCE:		53.48
	95% UPPER CONFIDENCE:		60.04
NOTE: MORTALITY PROPORTIONS WERE NOT MONOTONICALLY INCREASING.			
ADJUSTMENTS WERE MADE PRIOR TO SPEARMAN-KARBER ESTIMATION.			

Πίνακας 4.4.30. Αποτελέσματα στατιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων της δοκιμής οικοτοξικότητας ($mortality=f(m/V)$) του 2^{ov} υφαλοχρώματος με τη μέθοδο Spearman-Kärber.

TRIMMED SPEARMAN-KARBER METHOD, VERSION 1.5			
DATE:	10/22/09	TEST NUMBER:	1
DURATION:	48H		
TOXICANT :	Antifouling 2 (m/V)		
SPECIES:	Artemia salina		
RAW DATA:	Concentration	Number	Mortalities
---	----	Exposed	
	(mg/ml)		
	.00	51	2
	1.20	48	9
	1.70	57	19
	2.48	57	29
	2.77	51	23
	3.26	53	23
	3.70	64	39
	5.02	51	28
SPEARMAN-KARBER TRIM:		43.44%	
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:	LC50:	3.39	
	95% LOWER CONFIDENCE:	2.68	
	95% UPPER CONFIDENCE:	4.27	
NOTE: MORTALITY PROPORTIONS WERE NOT MONOTONICALLY INCREASING.			
ADJUSTMENTS WERE MADE PRIOR TO SPEARMAN-KARBER ESTIMATION.			

4.4.4. Αναγωγή στις συνθήκες μελέτης

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών οικοτοξικότητας των υφαλοχρωμάτων μπορούν να εξαχθούν ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα, τα οποία με κατάλληλες παραδοχές, δύνανται να ποσοτικοποιήσουν την επικινδυνότητα που παρουσιάζεται αναφορικά με το θαλάσσιο οικοσύστημα της περιοχής μελέτης.

Η ποσοτικοποίηση των εξαχθέντων αποτελεσμάτων μπορεί να γίνει κάτω από δυο διαφορετικές οπτικές, οι οποίες και αντιπροσωπεύουν δυο διαφορετικές προσεγγίσεις της έννοιας της επικινδυνότητας:

- Το “worst case” σενάριο
- Το μετριοπαθές ή ρεαλιστικό σενάριο

Από τα δυο παραπάνω σενάρια, το πρώτο το οποίο και θα εξεταστεί, είναι πιο απλοϊκό και ως εκ τούτου λιγότερο ακριβές, ωστόσο προσφέρει μια πιο απτή και προσβάσιμη αίσθηση του μεγέθους της επικινδυνότητας.

Το δεύτερο, είναι πιο περίπλοκο και βασίζεται σε παραδοχές ρυθμού απελευθέρωσης και συνέργιας ή αντιθετικής δράσης διάφορων παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται η τοξικότητα. Ωστόσο, προσφέρει μια πιο αντικειμενική θεώρηση της κατάστασης γι αυτό και τα εξαχθέντα συμπεράσματα αποκτούν ιδιαίτερη βαρύτητα.

Το “worst case scenario”

Το “worst case scenario” ή ελληνιστί το «χειρότερο πιθανό σενάριο», αποτελεί ουσιαστικά αυτό που υπονοεί η ίδια η ονομασία. Συγκεκριμένα, αποτελεί μια μεθοδολογία εκτίμησης επικινδυνότητας, η οποία προϋποθέτει την απλή παραδοχή ότι όλοι οι παράγοντες οι οποίοι επιδρούν σε ένα φαινόμενο ή διεργασία, θα δράσουν αθροιστικά με τον χειρίστο δυνατό τρόπο.

Στην περίπτωση που εξετάζουμε, το χειρίστο δυνατό σενάριο θα ήταν η τοξική επίδραση με το μέγιστο δυνατό ρυθμό απελευθέρωσης των βιοκτόνων ουσιών, κάτω από τις συνθήκες όπου εμφανίζεται ο συνδυασμός της μέγιστης βιοδιαθεσιμότητας της τοξικής ουσίας και δεκτικότητας των οργανισμών.

Από τα πειράματα μέτρησης του ρυθμού απελευθέρωσης του Χαλκού (Valkirs et al., 2003), υπολογίστηκε ότι ο ρυθμός απελευθέρωσης του Χαλκού υπό στατικές συνθήκες, είναι αρχικά υψηλός (μεταξύ 25-65 $\mu\text{g Cu/cm}^2\cdot\text{day}$ ανάλογα με τον τύπο του υφαλοχρώματος) και σταδιακά μειώνεται σημαντικά μέσα σε δυο μήνες (8-22 $\mu\text{g Cu/cm}^2\cdot\text{day}$), για να σταθεροποιηθεί σε ακόμη χαμηλότερες τιμές σε μεγαλύτερο βάθος χρόνου.

Το Green Passport του *Sea Diamond* όπως ειπώθηκε ήδη σε προηγούμενα, αναφέρει ως συνολική ποσότητα υφαλοχρώματος 1740 lt. Αυτή η ποσότητα εκτιμήθηκε προφανώς από την εργολαβία του έργου, όπου ο ανάδοχος θα αναφέρει τη συνολική ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία της βαφής. Σε αυτή την ποσότητα, όπως είναι λογικό, δεν υπολογίζεται το ποσοστό των πτητικών (οργανικοί διαλύτες κατά βάση) που απελευθερώνονται σε άμεσο χρονικό διάστημα (1-2 ημέρες).

Έτσι, μια ποσότητα της τάξης του 20-25% περίπου (τιμή που συμφωνεί και με τις μετρηθείσες διαφορές βάρους των δοκιμίων) πτητικοποιείται άμεσα μετά το πέρας των εργασιών συντήρησης και πριν από την κατέλκυση του πλοίου. Αυτό σημαίνει ότι η συνολική ποσότητα (όγκος) του υφαλοχρώματος τη στιγμή τη κατέλκυσης του πλοίου δεν είναι πλέον 1.740 lt, αλλά περίπου

$$1740 \text{ lt} \cdot 75\text{-}80\% = 1.305\text{-}1.392 \text{ lt ή ισοδύναμα } 1,305\text{-}1,392 \text{ m}^3$$

Εξάλλου, σύμφωνα με τις προδιαγραφές αυτού του είδους των υφαλοχρωμάτων, η τελική επικάλυψη του προϊόντος πρέπει να έχει πάχος $\sim 250 \mu\text{m}$. Η ακρίβεια αυτής της τιμής μπορεί να ελεγχθεί με έναν πολύ απλό υπολογισμό, συγκεκριμένα ανάγοντας την συνολική ποσότητα (όγκο) σε αυτό το πάχος, η συνολική βαμμένη επιφάνεια είναι:

$$\frac{1,305\text{-}1,392 \text{ m}^3}{250 \times 10^{-6} \text{ m}} = 5220 - 5568 \text{ m}^2$$

Έστω λοιπόν ότι η συνολική βαμμένη επιφάνεια των υφάλων του πλοίου ανέρχεται σε $\sim 5000 \text{ m}^2$, τιμή που ανταποκρίνεται πολύ κοντά στην πραγματικότητα. Η μέγιστη δυνατή ποσότητα απελευθέρωσης χαλκού θα είναι της τάξης των

$$65 \cdot 10^{-6} \text{ g Cu/cm}^2\cdot\text{day} \times 5000 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 = 3.250 \text{ g Cu/day}$$

Από τα πειράματα οικοτοξικότητας έχει υπολογιστεί ότι ο λόγος βαμμένης επιφάνειας/όγκος νερού στον οποίο παρατηρείται οξεία τοξικότητα είναι $\text{LC}_{50} \approx 60 \text{ mm}^2/\text{ml}$. Θεωρώντας τον μέγιστο ρυθμό απελευθέρωσης των $65 \mu\text{g Cu/cm}^2\cdot\text{day}$, η θανάσιμη συγκέντρωση μπορεί να εκφραστεί ισοδύναμα:

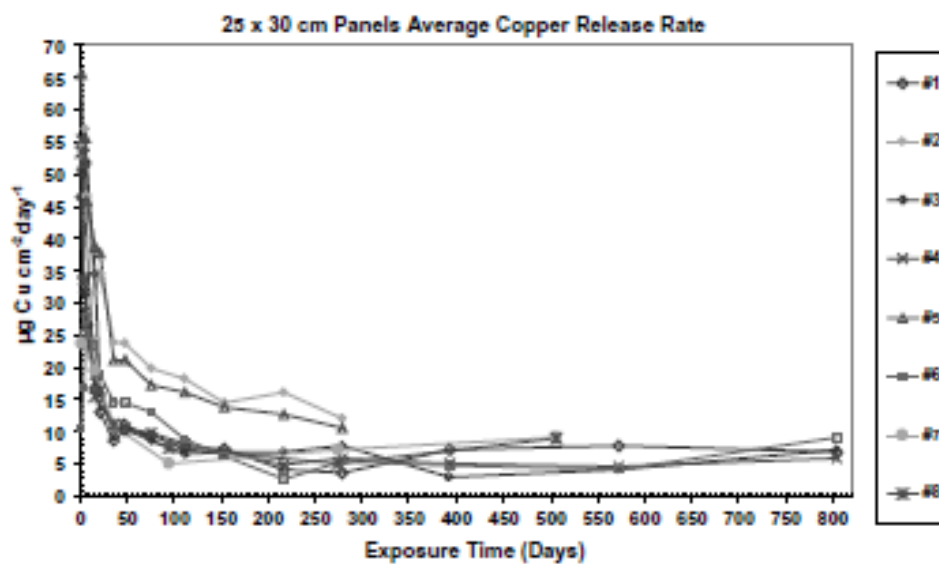
$$\text{LC}_{50} \approx 0,60 \text{ cm}^2/\text{ml} \times 65 \mu\text{g Cu/cm}^2\cdot\text{day} \times 2 \text{ days} = 78 \mu\text{g Cu/ml} = 0,078 \mu\text{g Cu/lt.}$$

Η περιεκτικότητα σε βιοκτόνες ουσίες των χρησιμοποιηθέντων υφαλοχρωμάτων η συνολική ποσότητα των οποίων όπως έχει ήδη ειπωθεί εκτιμάται σε 1.740 lt σύμφωνα με το Green Passport του πλοίου, αν αναχθεί σε μονάδες μάζας με βάση την πυκνότητα, δίνει τις τιμές που φαίνονται στον Πίνακα 4.4.4 που ακολουθεί. Οι περιεκτικότητες που δίνονται από τους κατασκευαστές θεωρείται ότι αναφέρονται σε % κ.β. και όχι % κ.ο., δεδομένου ότι ορισμένα από τα συστατικά είναι στερεά.

Πίνακας 4.4.4. Ποσότητες βιοκτόνων συστατικών στους δυο τύπους υφαλοχρωμάτων.

1 ^{ος} τύπος υφαλοχρώματος		2 ^{ος} τύπος υφαλοχρώματος	
Συστατικό	Περιεκτικότητα (% όπως ορίζει ο κατασκευαστής)	Συστατικό	Περιεκτικότητα (% όπως ορίζει ο κατασκευαστής)
Οξείδιο του χαλκού (Cu ₂ O)	25-50	Οξείδιο του χαλκού (Cu ₂ O)	25-50
Πυριθειόνη του ψευδαργύρου	2.5-10	Diuron	0.5-1
		Οξείδιο του Ψευδαργύρου	2.5-5
Ειδικό βάρος	1.529	Ειδικό βάρος	1.68
Συστατικό	Μέγιστη ποσότητα (kg)	Συστατικό	Μέγιστη ποσότητα (kg)
Οξείδιο του χαλκού (Cu ₂ O)	50%·1740 lt·1.529 kg/lt = 1330	Οξείδιο του χαλκού (Cu ₂ O)	50%·1740 lt·1.68 kg/lt = 1462
Πυριθειόνη του ψευδαργύρου	10%·1740 lt·1.529 kg/lt = 266	Diuron	1%·1740 lt·1.68 kg/lt = 29.24
		Οξείδιο του Ψευδαργύρου	5%·1740 lt·1.68 kg/lt = 146.16

Με βάση υπολογισμένους ρυθμούς απελευθέρωσης υπό στατικές συνθήκες, μελετώνται σενάρια που αφορούν τον ρυθμό απελευθέρωσης των βιοκτόνων ουσιών του υφαλοχρώματος του Sea Diamond, με βάση το χρονικό διάστημα από την στιγμή της βύθισης του μέχρι σήμερα. Αυτό γίνεται με σκοπό να εκτιμηθεί η συνολική ποσότητα των βιοκτόνων ουσιών που απελευθερώθηκε.



Εικόνα 4.4.4. Ρυθμός απελευθέρωσης Χαλκού από δοκίμια με επιφάνεια 25x30cm σε μονάδες $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ (Valkirs et. al., 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΒΑΡΥΝΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΝ ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΤΗΣ ΕΞΕΛΙΞΗ

5.1. Εισαγωγή

Δεδομένου ότι κατά την εκπόνηση της διπλωματικής δεν υπήρχαν ακόμη διαθέσιμες μετρήσεις από το θαλάσσιο χώρο του ναυαγίου, χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι ήδη υπάρχουσες μετρήσεις από το ΕΛΚΕΘΕ (ΕΛΚΕΘΕ, 2008&2009).

Για τη σωστή στατιστική επεξεργασία, θεωρήθηκε αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν εκείνες οι μετρήσεις μόνο που παρουσιάζουν διαχρονική συνέχεια και όχι οι αποσπασματικές. Η απαίτηση αυτή προέρχεται από την ανάγκη δημιουργίας χρονοσειρών, οι οποίες θα μπορούσαν να υποδείξουν κάποια αυξητική, σταθερή ή και μειωτική τάση συναρτήσει του χρόνου.

Στους Πίνακες 5.1.1 και 5.1.2 που ακολουθούν φαίνεται αναλυτικά η διαδικασία ελέγχου για την επιλογή των δειγματοληπτικών σταθμών για τους οποίους γίνεται στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων.

Έτσι προκύπτει ότι οι δειγματοληπτικοί σταθμοί που παρουσιάζουν αξιόλογη χρονική συνέχεια μετρήσεων, επαρκή για δημιουργία χρονοσειρών και εξαγωγή συμπερασμάτων, είναι οι ακόλουθοι:

- Για τους διαλυμένους/διασκορπισμένους **πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες** οι: SN1, SN3, SN4, SN5, SN6 και SN7.
- Για τα **βαρέα μέταλλα** οι: SN1, SN6 και SN7.

Πίνακας 5.1.1. Ιστορικό δειγματοληψιών στους διάφορους σταθμούς στη θαλάσσια στήλη
(παράμετρος: πετρελαιοειδή και οργανικοί ρύποι).

Περίοδος Μέτρησης Σταθμός Μέτρησης	Μάιος 2007	Σεπτέμβριος 2007	Νοέμβριος 2007	Μάιος 2008	Ιούλιος 2008	Σεπτέμβριος 2008	Νοέμβριος 2008
SN1	-	+	-	+	+	+	+
SN2	-	-	-	-	-	-	-
SN3	+	-	+	+	+	+	+
SN4	+	+	+	+	+	+	+
SN5	+	+	+	+	+	+	+
SN6	+	+	+	+	+	+	+
SN7	+	+	+	+	+	+	+
SN8	-	-	-	-	-	-	-
SN9	-	-	-	-	-	-	-
SN10	+	-	+	-	-	-	-

Πίνακας 5.1.2. Επιλογή θέσεων δειγματοληψίας με βάση τις υπάρχουσες μετρήσεις
(παράμετρος: βαρέα μέταλλα)

Περίοδος Μέτρησης Σταθμός Μέτρησης	Μάιος 2007	Σεπτέμβριος 2007	Νοέμβριος 2007	Μάιος 2008	Ιούλιος 2008	Σεπτέμβριος 2008	Νοέμβριος 2008
SN1	-	+	-	+	+	+	+
SN2	-	-	-	-	-	-	-
SN3	-	-	-	-	-	-	-
SN4	+	+	+	-	-	-	-
SN5	-	-	-	-	-	-	-
SN6	+	+	+	+	+	+	+
SN7	+	+	+	+	+	+	+
SN8	-	-	-	-	-	-	-
SN9	-	-	-	-	-	-	-
SN10	+	-	+	-	-	-	-

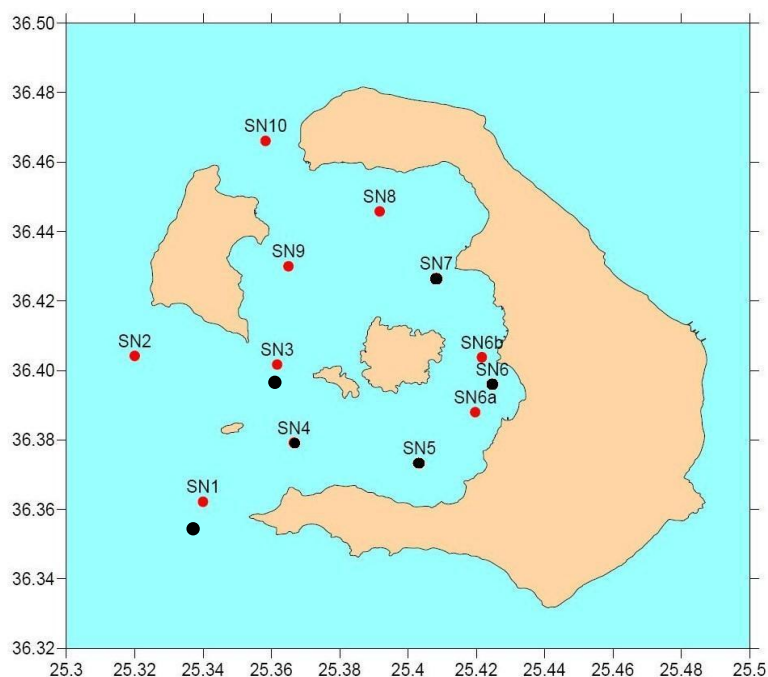
5.2. Πετρελαϊκοί και οργανικοί ρύποι

Μετρήσεις των πετρελαϊκών και οργανικών ρύπων πραγματοποιήθηκαν από το ΕΛΚΕΘΕ τόσο στη θαλάσσια στήλη (στην επιφάνεια και στο μέγιστο βάθος του κάθε δειγματοληπτικού σταθμού), όσο και στα επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα.

5.2.1. Θαλάσσια στήλη - Διαγράμματα

Πίνακας 5.2.1.1. Μέση τιμή των μετρήσεων στους σταθμούς δειγματοληψίας στη θαλάσσια στήλη (παράμετρος: πετρελαιοειδή και οργανικοί ρύποι).

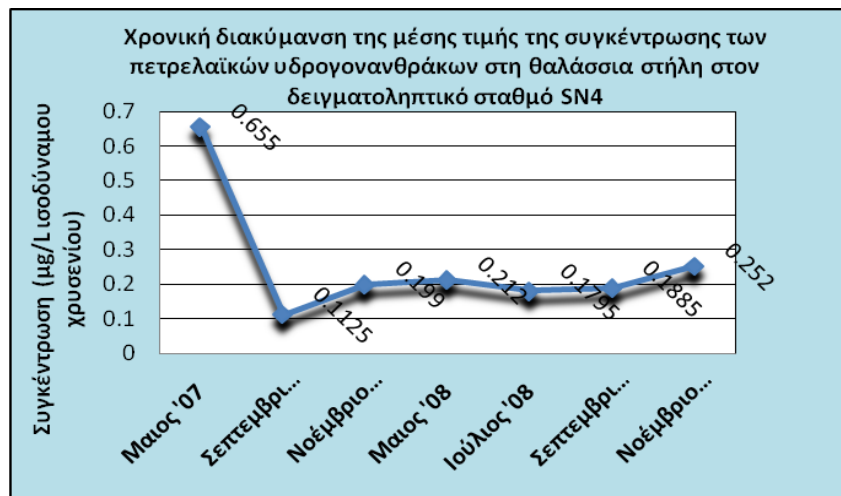
Περίοδος Μέτρησης Σταθμός Μέτρησης	Μάιος 2007 (μg/L)	Σεπτέμβριος 2007 (μg/L)	Νοέμβριος 2007 (μg/L)	Μάιος 2008 (μg/L)	Ιούλιος 2008 (μg/L)	Σεπτέμβριος 2008 (μg/L)	Νοέμβριος 2008 (μg/L)
SN1	-	0,103	-	0,112	0,092	0,123	0,11
SN3	0,8175	-	0,0995	0,2165	0,174	0,2395	0,2835
SN4	0,655	0,1125	0,199	0,212	0,1795	0,1885	0,252
SN5	0,6558	0,1275	0,0895	0,129	0,0995	0,2275	0,107
SN6	1,0355	0,6075	1,081	0,4995	0,498	0,462	0,379
SN7	0,792	0,212	0,833	0,246	0,306	0,3885	0,395



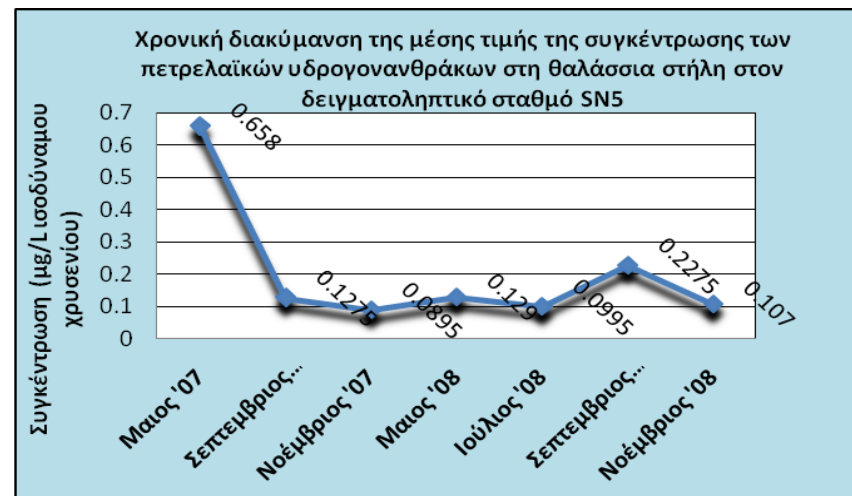
Εικόνα 5.2.1.1. Θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή της καλντέρας Σαντορίνης. Τα σημεία με μαύρες κουκίδες είναι οι σταθμοί που είχαν συνεχείς ενδείξεις ύπαρξης πετρελαιοειδών για τα 2 πρώτα έτη (ΕΛ.ΚΕ.ΘΕ,2008-09).

Εργαστήριο Διαχείρισης Επικίνδυνων & Τοξικών Αποβλήτων

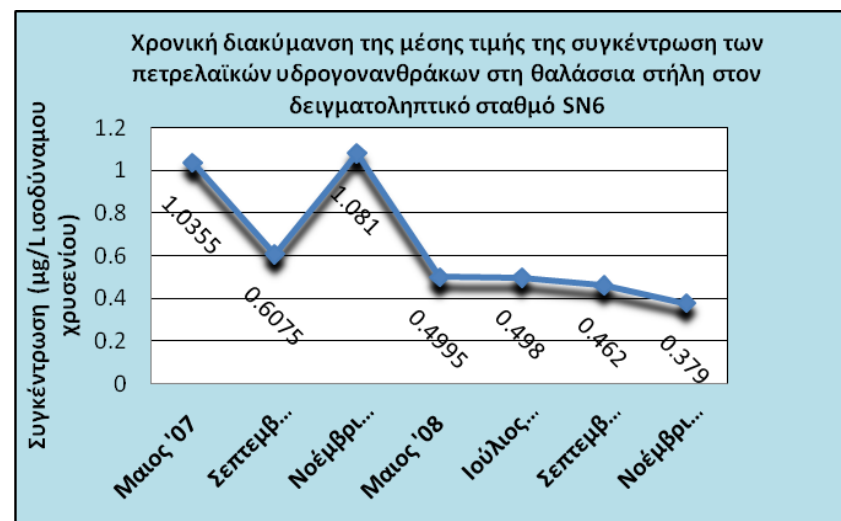
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα που απεικονίζουν την χρονική διακύμανση της συγκέντρωσης (μέση τιμή) των διασκορπισμένων/διαλυμένων πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη σε όλους τους δειγματοληπτικούς σταθμούς που εξετάστηκαν. (SN1, SN3, SN4, SN5, SN6 και SN7). Σκοπός είναι η εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων όσο αφορά την συμπεριφορά των πετρελαιοειδών στο θαλάσσιο οικοσύστημα και την κατάσταση της ρύπανσης.



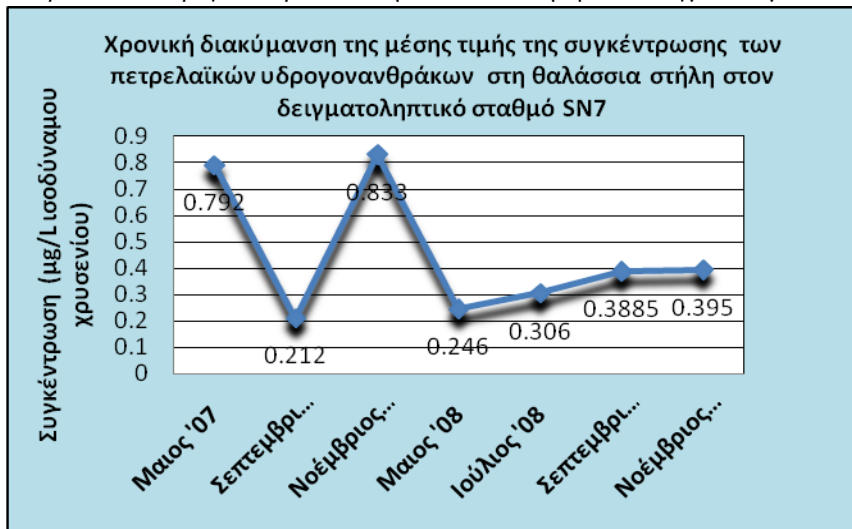
Διάγραμμα 1. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη στον δειγμ. σταθμό SN4.



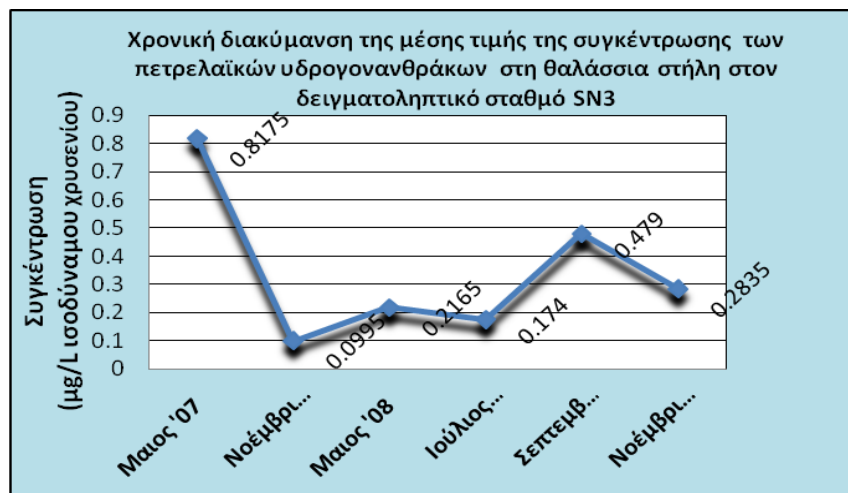
Διάγραμμα 2. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη στον δειγμ. σταθμό SN5.



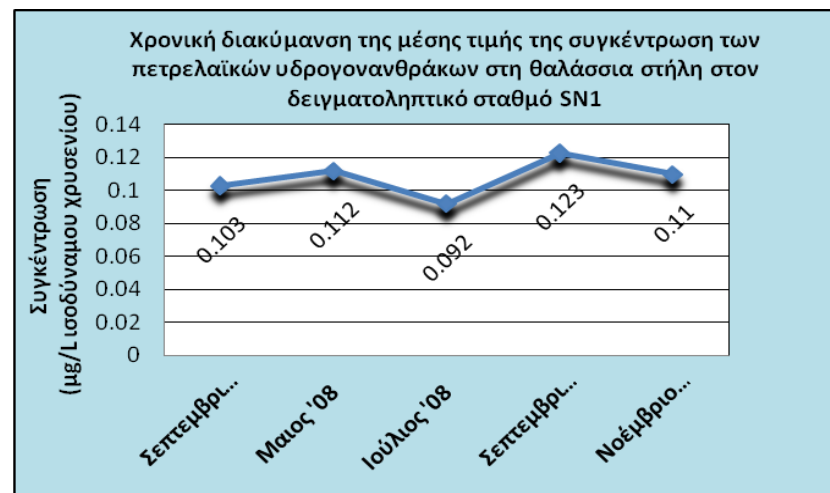
Διάγραμμα 3. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη στον δειγματοληπτικό σταθμό SN6.



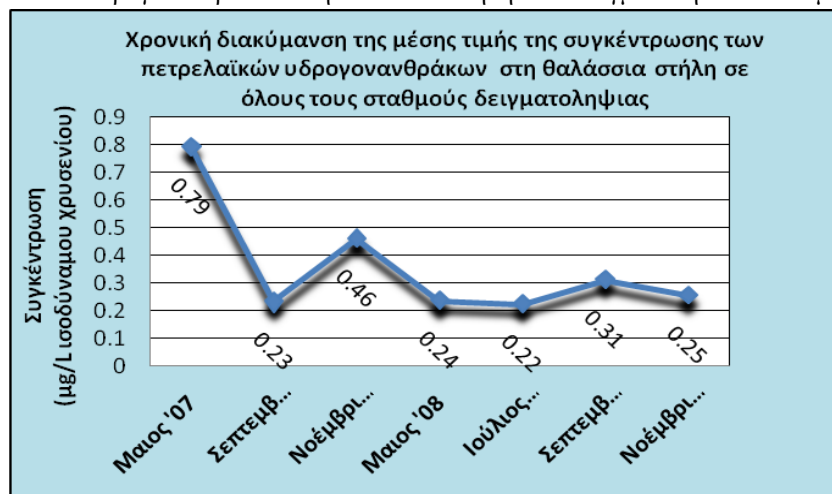
Διάγραμμα 4. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη στον δειγματοληπτικό σταθμό SN7.



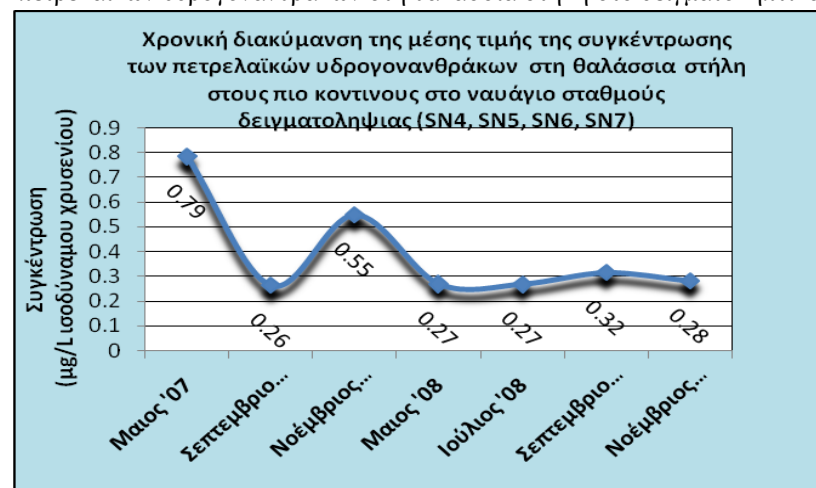
Διάγραμμα 5. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη στον δειγματοληπτικό σταθμό SN3.



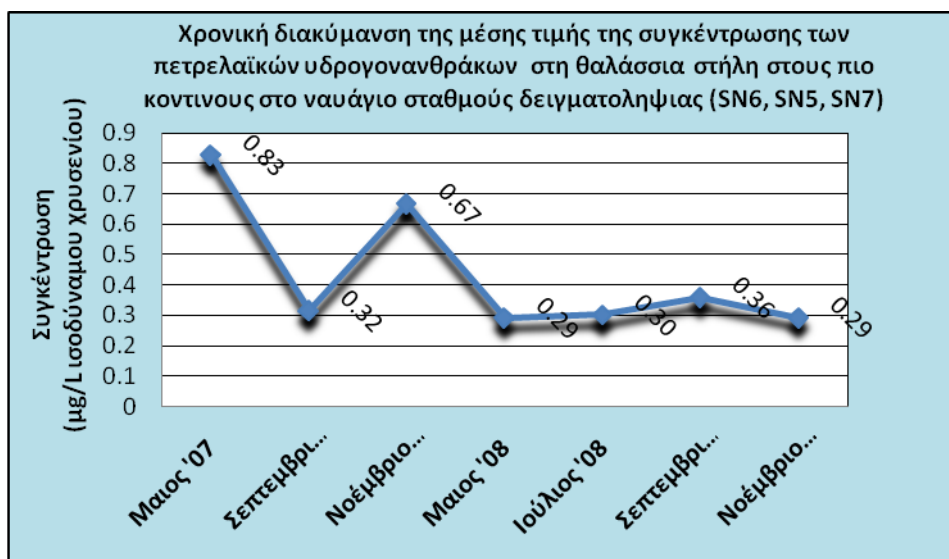
Διάγραμμα 6. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN1.



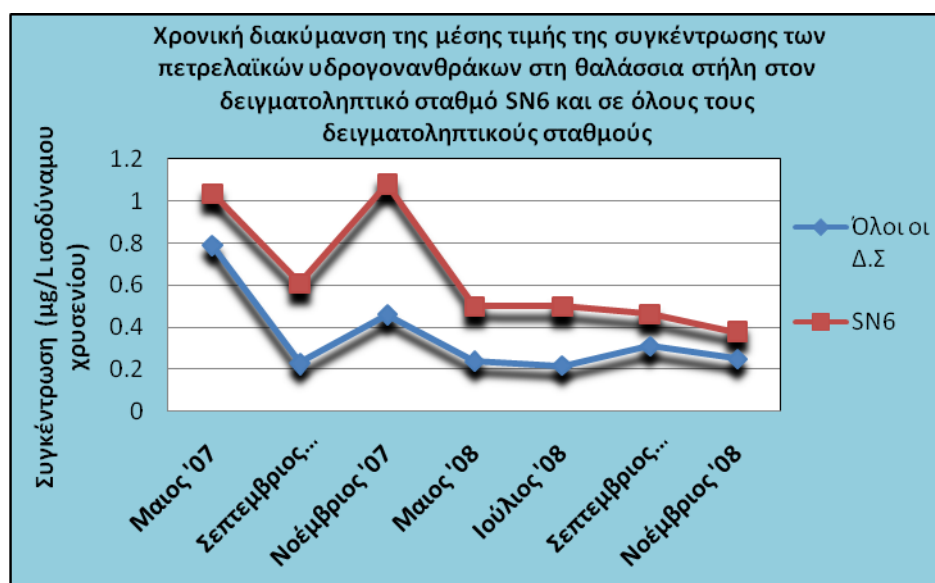
Διάγραμμα 7. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 8. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη στους πιο κοντινούς στο ναυάγιο σταθμούς δειγματοληψίας (SN4, SN5, SN6, SN7).



Διάγραμμα 9. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη στους πιο κοντινούς στο ναυάγιο σταθμούς δειγματοληψίας σταθμό (SN5, SN6, SN7).



Διάγραμμα 9α. (Ενιαίο Διάγραμμα). Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη στον δειγματοληπτικό σταθμό SN6 και σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας.

Πίνακας 5.2.1.2. Μέση τιμή της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στη θαλάσσια στήλη όλων των δειγματοληπτικών σταθμών και των κοντινότερων στην περιοχή του ναυαγίου.

Περίοδος μέτρησης	Μέση τιμή της συγκέντρωσης των π.υ. όλων των δειγματοληπτικών σταθμών (μg/L)	Μέση τιμή της συγκέντρωσης των π.υ. των δειγματοληπτικών σταθμών SN4,SN5,SN6,SN7 (μg/L)	Μέση τιμή της συγκέντρωσης των π.υ. των δειγματοληπτικών σταθμών SN5,SN6,SN7 (μg/L)
Μάιος '07	0,79	0,79	0,83
Σεπτέμβριος '07	0,23	0,26	0,32
Νοέμβριος '07	0,46	0,55	0,67
Μάιος '08	0,24	0,27	0,29
Ιούλιος '08	0,22	0,27	0,3
Σεπτέμβριος '08	0,31	0,32	0,36
Νοέμβριος '08	0,25	0,28	0,29

Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα, προκύπτει πως τον πρώτο μήνα μετά το ναυάγιο οι τιμές των συγκεντρώσεων των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων ήταν υψηλές σε όλους τους δειγματοληπτικούς σταθμούς, με μεγαλύτερες τιμές στους κοντινότερους στο ναυάγιο. Στη συνέχεια, οι μηχανισμοί απορρύπανσης του θαλάσσιου οικοσυστήματος καθώς επίσης και μία σειρά σημαντικών παραγόντων όπως οι υψηλές θερμοκρασίες και η έντονη ηλιακή ακτινοβολία (θερινοί μήνες), οι οποίοι επηρεάζουν σημαντικά την διασπορά, τη διαλυτότητα, την εξάτμιση και αποικοδόμηση των επιπλέοντων πετρελαϊκών στρωμάτων στο θαλάσσιο οικοσύστημα, συνέβαλλαν προφανώς σημαντικά μείωση των τιμών αυτών. Εντονότερη είναι η μείωση στους δειγματοληπτικούς σταθμούς που βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση από την περιοχή του ναυαγίου. Αντιθέτως, στους κοντινούς στο ναυάγιο δειγματοληπτικούς σταθμούς παρατηρείται μια σημαντική αυξομείωση τους

πρώτους μήνες, πράγμα που δείχνει πως η συγκεκριμένη περιοχή γύρω από το ναυάγιο επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την θαλάσσια ρύπανση που προκαλεί το ναυαγισμένο πλοίο. Μετά το χρονικό διάστημα του Μαΐου '07- Μαΐου '08, δηλαδή ενός έτους, φαίνεται πως η κατάσταση αρχίζει και σταθεροποιείται, με μικρά σημάδια όμως είτε αυξητικής είτε μειωτικής τάσης. Οι τιμές των συγκεντρώσεων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, έχοντας πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους. Αυτό αποδεικνύει πως η κατάσταση της ρύπανσης στην περιοχή του ναυαγίου και ευρύτερα, αρχίζει να σταθεροποιείται, και η τυχόν διαρροή πετρελαιοειδών να περιορίζεται σε κάποιο βαθμό. Ίσως, επιπλέον μετρήσεις μετά τον Νοέμβριο του 2008 να έδιναν καλύτερη εικόνα της κατάστασης στην ευρύτερη περιοχή της Καλντέρας.

Στον πίνακα 5.2.1.3 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στους δειγματοληπτικούς σταθμούς **Se1 Se2 Se3 Se4 Se5** στην επιφάνεια της θαλάσσιας στήλης, οι οποίοι βρίσκονται γύρω από την περιοχή του ναυαγίου και πάνω από αυτό. Ως σημείο αναφοράς και σύγκρισης, θεωρείται ο δειγματοληπτικός σταθμός SN1 ο οποίος (βλέπε εικόνα 5.2.1.1) βρίσκεται νοτιοδυτικά της περιοχής του ναυαγίου και σε μεγάλη απόσταση από αυτό. Με βάση το διάγραμμα 6, παρατηρείται μια σταθερή διακύμανση της συγκέντρωσης των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στον SN1. Επίσης, οι τιμές αυτές είναι αρκετά χαμηλές σε σύγκριση με τις τιμές των υπόλοιπων κοντινότερων στο ναυάγιο δειγματοληπτικών σταθμών. Παρατηρώντας τους μέσους όρους των τιμών των συγκεντρώσεων για τον Σεπτέμβριο 2007 για όλους τους σταθμούς (Se1 Se2 Se3 Se4 Se5) και συγκρίνοντας τον μέσο όρο τους με την τιμή της συγκέντρωσης στον σταθμό SN1, προκύπτει πως η απόκλιση αυτών των τιμών είναι πολύ μεγάλη. Ο σταθμός SN1 όπως αναφέρθηκε παραπάνω, βρίσκεται σε μεγάλη απόσταση από το ναυάγιο και αυτό σημαίνει ότι η συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή δεν επηρεάζεται από την παρουσία πετρελαιοειδών, τουλάχιστον όχι σε μεγάλο βαθμό.

Πίνακας 5.2.1.3. Συγκεντρώσεις πετρελαϊκών υδρογονανθράκων στους δ.σ. Se1 Se2, Se3, Se4, Se5 στην επιφάνεια της θαλάσσιας στήλης, οι οποίοι βρίσκονται στην περιοχή του ναυαγίου & σύγκριση με τις συγκεντρώσεις του δ.σ. SN1.

Δειγματοληπτικός σταθμός	Σεπτέμβριος 2007 (μg/l)
Se1 (επιφάνεια)	0.681
Se2 (επιφάνεια)	0.761
Se3 (επιφάνεια)	0.761
Se4 (επιφάνεια)	4.852
Se5 (επιφάνεια)	0.197
Μέσος όρος	1.4504
Σταθμός SN1(σύγκριση)	0.103

5.2.2. Επιφανειακά Ιζήματα

Πίνακας 5.2.2.1. Ιστορικό δειγματοληψιών στους διάφορους σταθμούς στα επιφανειακά ιζήματα (παράμετρος: υδρογονάνθρακες).

Περίοδος μέτρησης Σταθμός Μέτρησης	Μάιος 2007	Σεπτέμβριος 2007	Νοέμβριος 2007	Μάιος 2008	Ιούλιος 2008	Σεπτέμβριος 2008	Νοέμβριος 2008
SN1	-	-	-	+	+	+	+
SN2	-	-	-	-	-	-	-
SN3	+	-	+	+	+	+	+
SN4	+	-	+	+	+	+	+
SN5	-	-	-	+	+	+	+
SN6	+	-	+	+	+	+	+
SN7	+	-	+	+	+	+	+
SN8	-	-	-	-	-	-	-
SN9	-	-	-	-	-	-	-
SN10	+	-	+	-	-	-	-

- **Αλειφατικοί και Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)**

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-PAHs), αποτελούν μια μεγάλη ομάδα οργανικών ρύπων, οι οποίοι προέρχονται κυρίως από την ατελή καύση ή πυρολυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες με συμμετοχή άνθρακα και υδρογόνου. Θεωρούνται εν δυνάμει καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ουσίες.

Όσον αφορά τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά, διακρίνονται για την χαμηλή τους διαλυτότητα στο νερό και παρουσιάζουν αξιόλογη υδροφοβικότητα, ενώ είναι ιδιαίτερα ανθεκτικοί (persistent) ρύποι. Τα χαρακτηριστικά τους αυτά υποδεικνύουν ότι στην περίπτωση που εισέλθουν στο θαλάσσιο περιβάλλον, τείνουν να προσροφώνται και να συσσωρεύονται στα θαλάσσια ιζήματα (Papadopoulou and Samara, 2002).

Η βιοδιαθεσιμότητά τους, η οποία αποτελεί την κύρια πηγή ανησυχίας, είναι δύσκολο να εκτιμηθεί, δεδομένου ότι όλα τα κλάσματα των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (στο εξής PAHs) δεν παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά.

Συγκεκριμένα, τα χαμηλού μοριακού βάρους κλάσματα δεν προσροφώνται τόσο ισχυρά όσο τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους τα οποία είναι ιδιαίτερα καρκινογόνα.

Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (Aliphatic Hydrocarbons-AH) είναι οι οργανικές ενώσεις των οποίων τα άτομα του άνθρακα από τα οποία αποτελείται το μόριο τους, αποτελούν ανοιχτή αλυσίδα (ευθεία ή διακλαδισμένη). Οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες διακρίνονται σε κεκορεσμένους και ακόρεστους. Όσο αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους, είναι σώματα άχρωμα, αδιάλυτα στο νερό, άλλα διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Από χημική άποψη παλαιότερα πίστευαν ότι ήταν σώματα αδρανή. Οι απόψεις αυτές αποδείχτηκαν λανθασμένες.

5.2.2.1. Σύγκριση με άλλες τιμές

Από μετρήσεις σε βενθικά επιφανειακά ιζήματα στη θαλάσσια περιοχή της Καβάλας (βλέπε πίνακα 5.2.2.1) (Papadopoulou and Samara, 2002), οι τιμές των ολικών PAHs που μετρήθηκαν κυμαίνονταν μεταξύ 44-166 ng/g για τα αργιλώδη ιζήματα και μεταξύ 45-148 ng/g για τα αμμώδη ιζήματα.

Σε άλλες περιοχές της χώρας, όπως στον κόλπο του Σαρωνικού (E. Sklivagou et.al., 2008) και το Κρητικό πέλαγος (A.Gogou et.al., 2000), οι τιμές των αλειφατικών υδρογονανθράκων που μετρήθηκαν κυμαίνονταν από (85,7-1062) μg/g και (0,562-5,697)

μg/g αντίστοιχα. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των αλειφατικών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων που υπολογίστηκαν στα επιφανειακά ιζήματα της κρητικής θάλασσας (Νότιο Αιγαίο) στην ανατολική Μεσόγειο (0,562-5,697) μg/g και (14,6-158,5) ng/g αντίστοιχα, ήταν χαμηλές συγκριτικά με άλλα παράκτια ιζήματα παγκοσμίως και με τις συγκεντρώσεις που βρέθηκαν στις περιοχές ανοικτής θάλασσας. Οι χωρικές διανομές των πολυκυκλικών αρωματικών και αλειφατικών υδρογονανθράκων έδειξαν ότι η αστική απορροή και η μεταφορά είναι η σημαντικότερη διάβαση των υδρογονανθράκων στην κοντινή περιοχή ακτών, ενώ η ατμοσφαιρική μεταφορά είναι η σημαντική πηγή υδρογονανθράκων στην ανοικτή περιοχή.

Λαμβάνοντας υπόψη την τιμή του δειγματοληπτικού σταθμού SN7 για τους συνολικούς πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (**484,2 ng/g**), αυτή φαίνεται αρκετά υψηλή σε σχέση με τις άλλες τιμές των άλλων δειγματοληπτικών σταθμών. Να σημειωθεί ότι ο δειγματοληπτικός σταθμός SN7 είναι βόρεια του ναυαγίου και αυτή η υψηλή συγκέντρωση τυχόν να οφείλεται στην μεταφορά πετρελαιοειδών στη συγκεκριμένη περιοχή μέσω θαλάσσιων ρευμάτων. Συγκριτικά με αντίστοιχες τιμές σε άλλες περιοχές του Ελλαδικού χώρου, παρατηρούνται σημαντικές διαφορές. Για παράδειγμα, οι τιμές των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην Κρήτη και στο Αιγαίο (ανοιχτές θάλασσες) είναι 15-162 ng/g και 15,3-145 ng/g αντίστοιχα (A.Gogou et.al., 2000), δηλαδή πολύ χαμηλότερες από αυτήν του SN7. Αυτό δείχνει καθαρά την ύπαρξη ρύπανσης στην περιοχή που εξετάζεται. Παρόλα αυτά, υπάρχουν περιοχές όπως ο Θερμαϊκός και η Μασσαλία, όπου παρουσιάζουν υψηλές τιμές πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (580-930 ng/g και 34-13780 (μέση τιμή 2423,8) ng/g αντίστοιχα, (G.Mille et. Al., 2007), γεγονός που ίσως να οφείλεται στο ότι αυτές οι περιοχές χαρακτηρίζονται ως βιομηχανικές και υπάρχει τυχόν εκβολή αποβλήτων πλούσια σε πετρελαιοειδή. Τέλος, όσο αφορά τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, δεν υπάρχουν υψηλές τιμές σε κανέναν δειγματοληπτικό σταθμό. Συγκριτικά με άλλες περιοχές, φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι τιμές των δειγματοληπτικών σταθμών γύρω από το ναυάγιο κυμαίνονται σε φυσιολογικά επίπεδα.

Στον Πίνακα 5.2.2.1 που ακολουθεί, συνοψίζεται η σύγκριση των τιμών των μετρημένων υδρογονανθράκων στα ιζήματα γύρω από την περιοχή του ναυαγίου με μετρημένες τιμές σε διάφορα μέρη στην Ελλάδα και το εξωτερικό.

Πίνακας 5.2.2.1. Συγκεντρώσεις Πετρελαϊκών Υδρογονανθράκων στα επιφανειακά ιζήματα και σύγκριση τιμών με άλλες περιοχές ανά τον κόσμο.

Μέτρηση	Συνολικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)		Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (μg/g)		Συνολικοί πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ng/g)	
Σαντορίνη SN ₆	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	2,73	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	2,73	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	53,4
Σαντορίνη SN ₇	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	14,06	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	13,56	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	484,2
Σαντορίνη SN ₃	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	8,96	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	8,9	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	79,86
Σαντορίνη SN ₄	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	10,6	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	10,56	Μέσος όρος (Μάιος 07', Νοεμβ. 07', Μάιο 08')	148,1
Καβάλα					Αμμώδες ιζημα:45-148	
					Αργιλώδες ιζημα:44-166	
Σαρωνικός ^{E.} SKLIVAGOU et. al.			85,7-1062			
Κρήτη ^{A.Gogou et.al.}			0,562-5,69		15-162	
Μασσαλία ^{G.Mille et. al.}					34-13780 (μέση τιμή 2423,8)	
Θερμαϊκός			28-965,4		580-930	
Αιγαίο(ανοιχτή θάλασσα)					15,3-145	
Αιγαίο(εκβολές ποταμών)					185-654	
Ιταλία			6,5-29,7			
Αίγυπτος, Αλεξάνδρεια			20,3-1356			
Μαύρη Θάλασσα			1,9-240			
Ιταλία, Αδριατική			10,1-12,4			

5.3. Βαρέα Μέταλλα

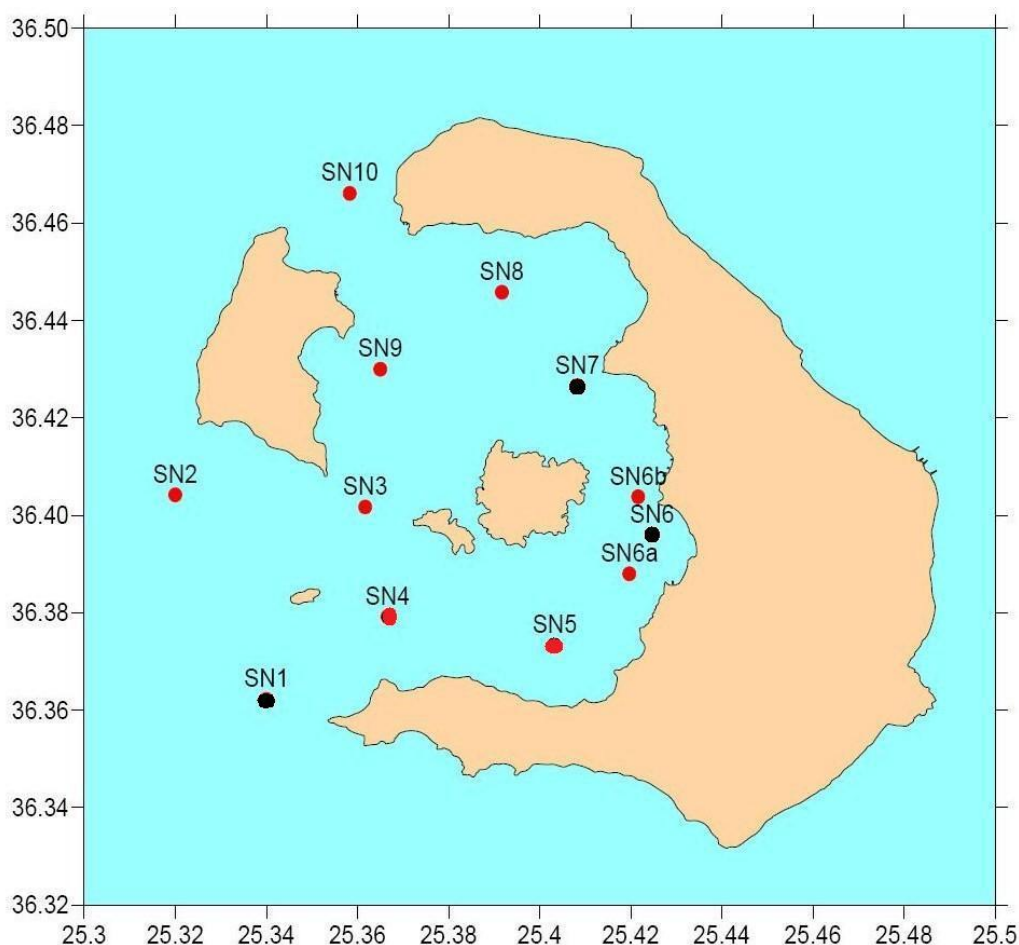
5.3.1. Γενικά

Το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας των βαρέων μετάλλων που φθάνει στη θάλασσα μέσα από μία σειρά φυσικών και χημικών διαδικασιών, καταλήγει να αποτίθεται στο ίζημα ενώ από το μέρος που βρίσκεται εν διαλύσει στο θαλασσινό νερό μεγάλες ποσότητες προσροφώνται στην επιφάνεια των φυτοπλακτονικών οργανισμών. Πολλά από τα μέταλλα είναι απαραίτητα σε πολύ μικρές ποσότητες για τους θαλάσσιους οργανισμούς. Για παράδειγμα ο χαλκός είναι συστατικό της αιμοκυανίνης που είναι η αναπνευστική χρωστική των καρκινοειδών (καβούρια, γαρίδες κλπ). Σε μεγάλες όμως συγκεντρώσεις ο χαλκός όπως και άλλα μέταλλα παρεμποδίζουν σοβαρές λειτουργίες του οργανισμού. Γενικά, η τοξικότητα των μετάλλων εμπίπτει σε 3 κατηγορίες (Ochiai 1977):

1. Βαρέα μέταλλα που παρεμποδίζουν τις ουσιώδεις βιολογικές λειτουργικές ομάδες των βιομορίων (π.χ. πρωτεΐνες, ένζυμα)
2. Βαρέα μέταλλα που εκτοπίζουν το ιόν μετάλλου στα βιομόρια και
3. Βαρέα μέταλλα που τροποποιούν την στερεοδομή των βιομορίων (δηλαδή την διαμόρφωσή τους στο χώρο), η οποία είναι πολύ σημαντική για την λειτουργία τους.

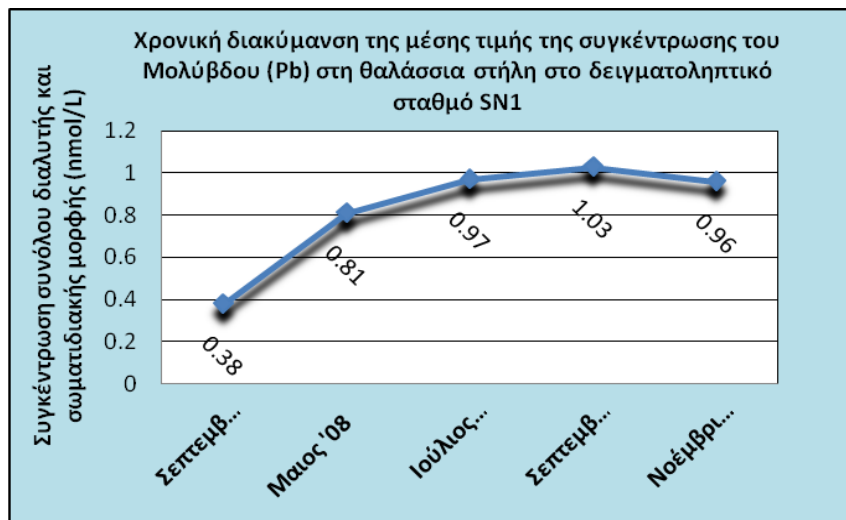
Ελάχιστες μελέτες υπάρχουν για την επίδραση των μετάλλων σε επίπεδο οικοσυστήματος. Σύμφωνα με τους Connell & Miller (1984) η επίδρασή τους έχει τα εξής γενικά χαρακτηριστικά: Παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα τοξικότητας στους θαλάσσιους οργανισμούς. Γενικά τα Μαλάκια, τα Καρκινοειδή και οι ολιγόχαιτοι είναι οι περισσότερο ευαίσθητες ταξινομικές ομάδες στον Ψευδάργυρο, ενώ τα φύκη δείχνουν μια ευρεία απόκλιση στις επιπτώσεις που υφίστανται από τα βαρέα μέταλλα.

5.3.2. Θαλάσσια στήλη – Διαγράμματα

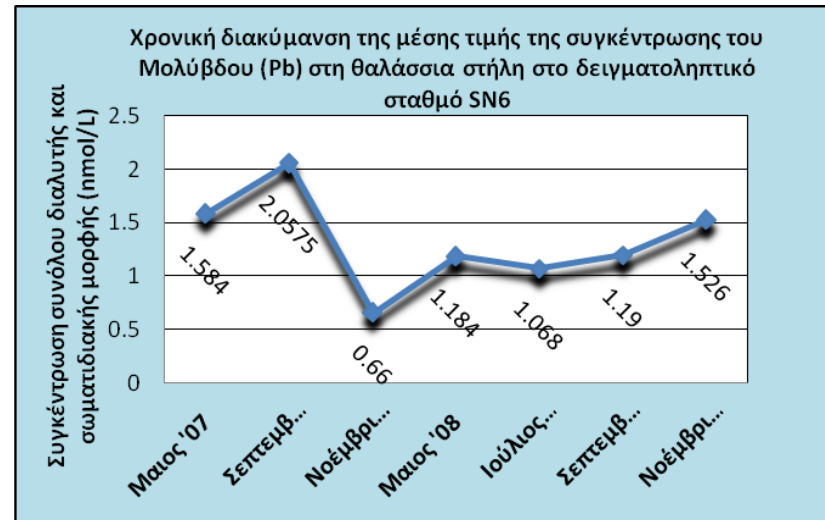


Εικόνα 5.3.2. Θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή της καλντέρας Σαντορίνης. Τα σημεία με μαύρες κουκίδες είναι οι σταθμοί που είχαν συνεχείς ενδείξεις ύπαρξης βαρέων μετάλλων για τα 2 πρώτα έτη (ΕΛ.ΚΕ.ΘΕ,2008-09).

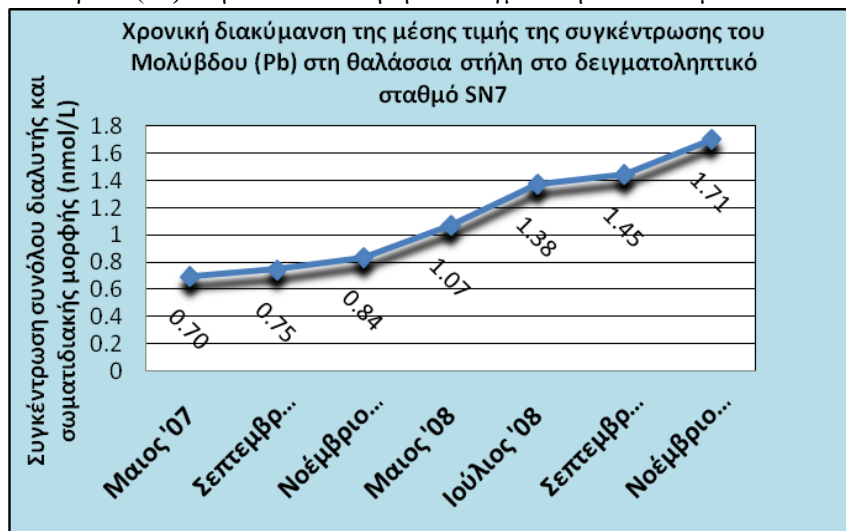
Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζουν την χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης στη θαλάσσια στήλη των βαρέων μετάλλων που εξετάστηκαν (Pb, Cd, Zn, Cu) στους δειγματοληπτικούς σταθμούς SN1, SN6 και SN7, αντίστοιχα.



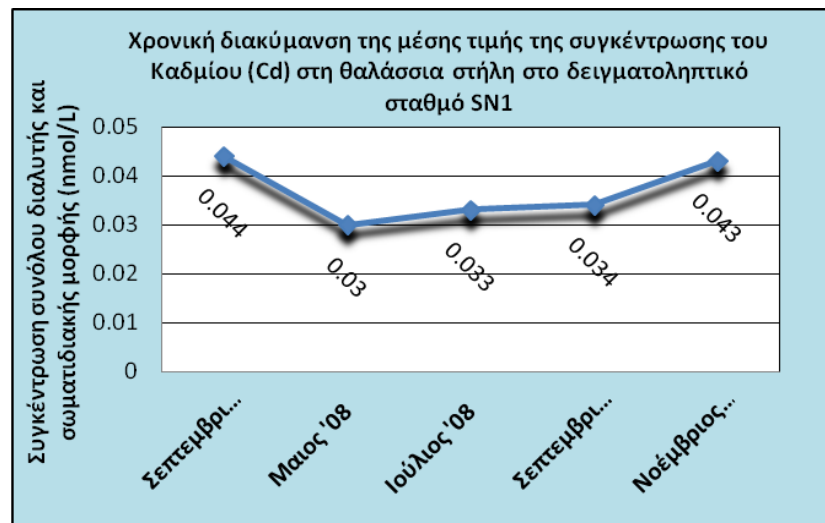
Διάγραμμα 10. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Μολύβδου (Pb) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN1.



Διάγραμμα 11. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Μολύβδου (Pb) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN6.

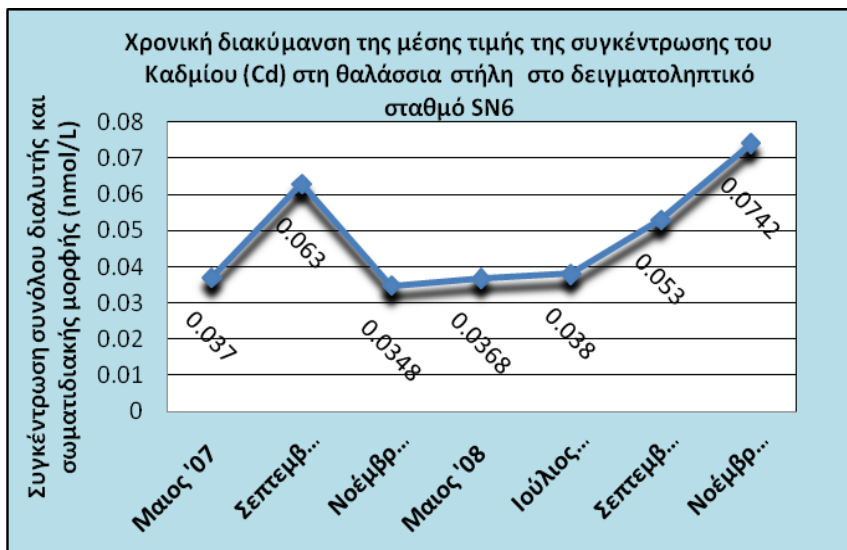


Διάγραμμα 12. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Μολύβδου (Pb) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN7.

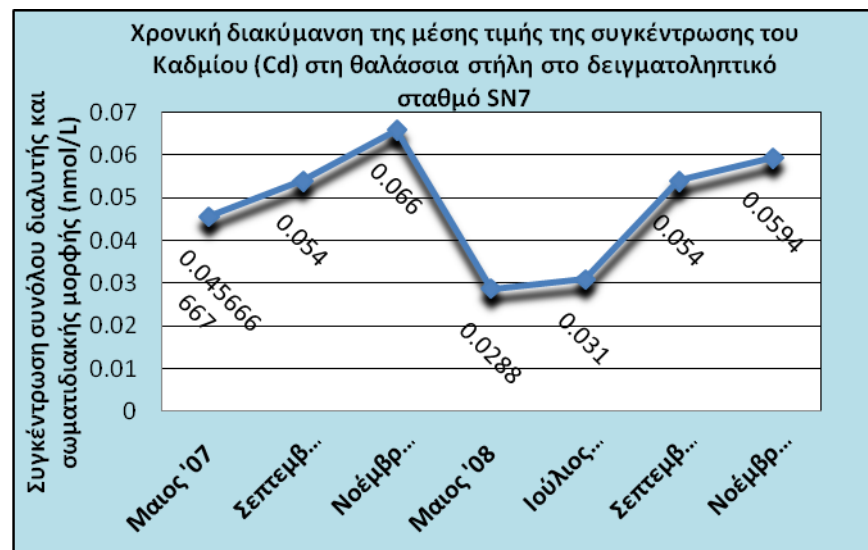


Διάγραμμα 13. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Καδμίου (Cd) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN1.

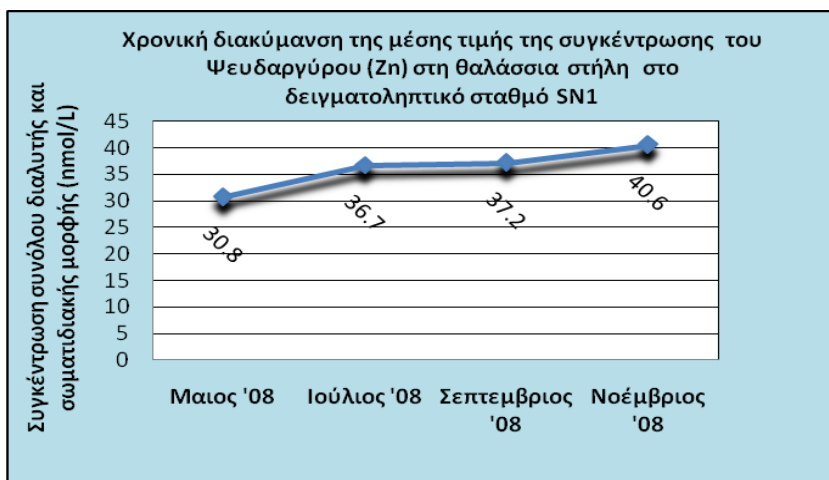
Εργαστήριο Διαχείρισης Επικίνδυνων & Τοξικών Αποβλήτων



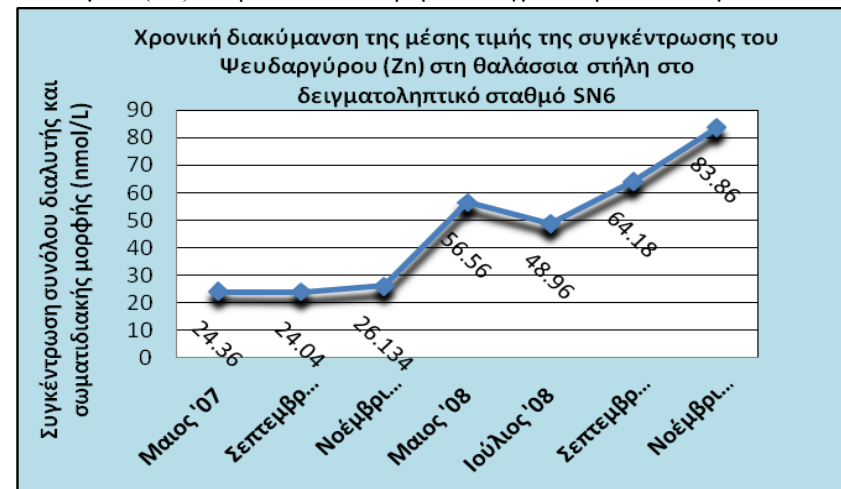
Διάγραμμα 14. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Καδμίου (Cd) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN6.



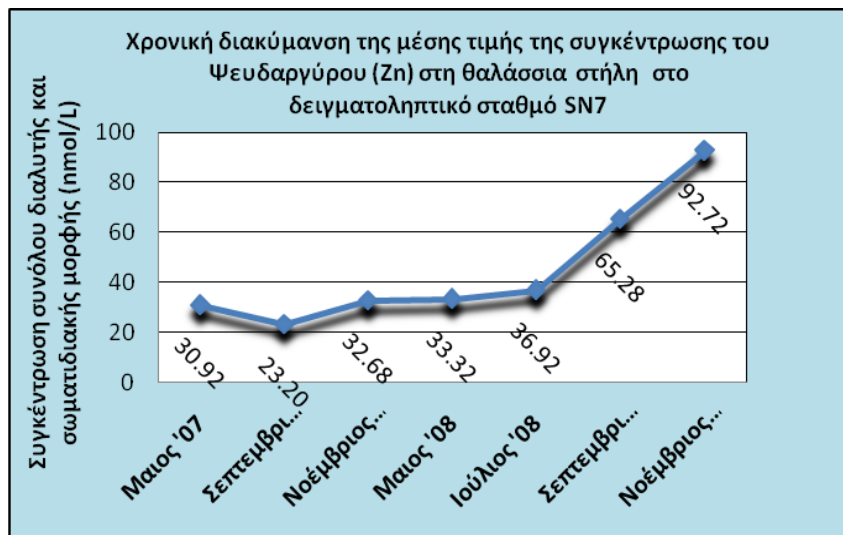
Διάγραμμα 15. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Καδμίου (Cd) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN7.



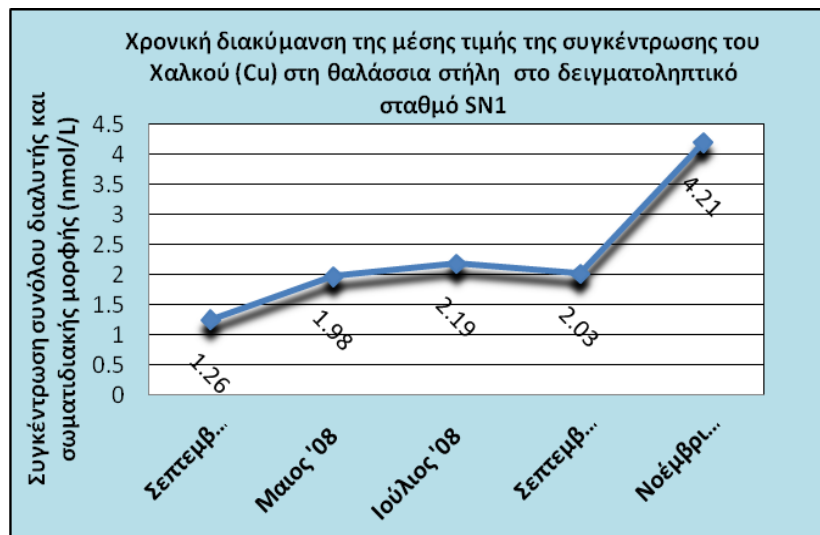
Διάγραμμα 16. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης Ψευδαργύρου (Zn) στη θαλάσσια στήλη του στο δειγματοληπτικό σταθμό SN1.



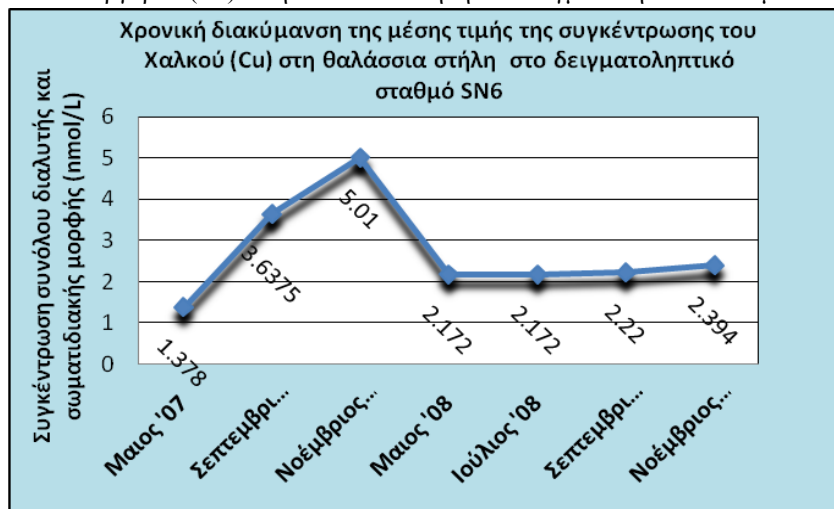
Διάγραμμα 17. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης Ψευδαργύρου (Zn) στη θαλάσσια στήλη του στο δειγματοληπτικό σταθμό SN6.



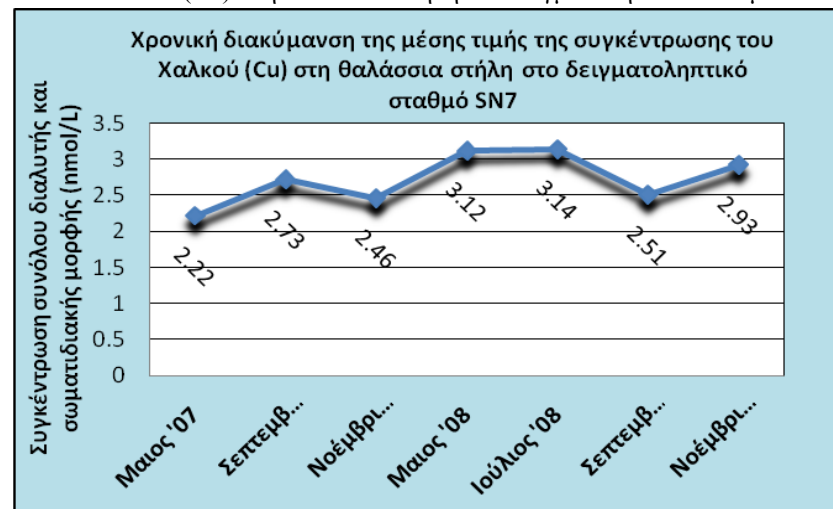
Διάγραμμα 18. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης Ψευδαργύρου (Zn) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN7.



Διάγραμμα 19. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Χαλκού (Cu) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN1.



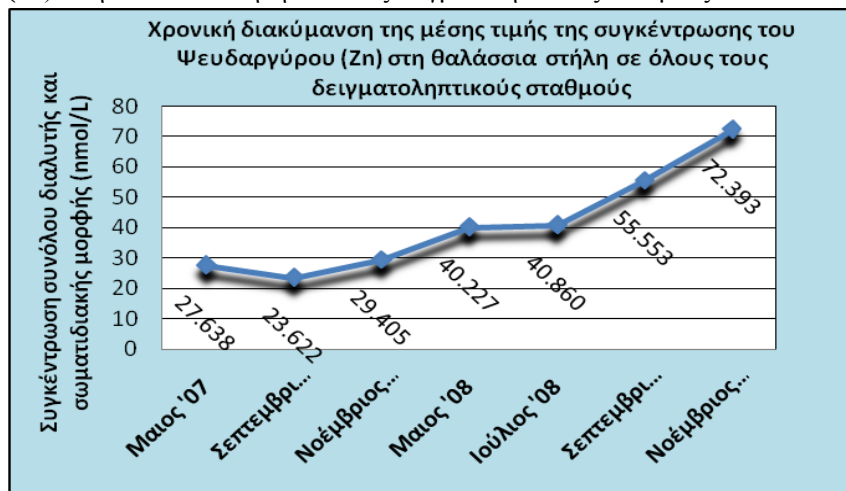
Διάγραμμα 20. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Χαλκού (Cu) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN6.



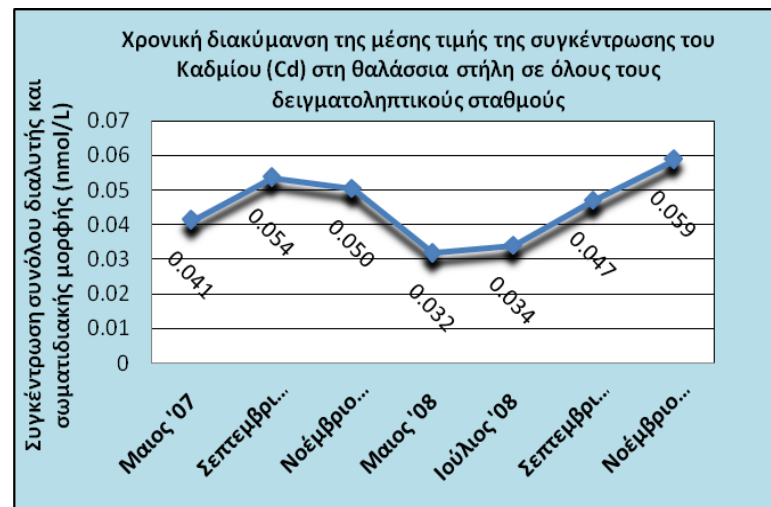
Διάγραμμα 21. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Χαλκού (Cu) στη θαλάσσια στήλη στο δειγματοληπτικό σταθμό SN7.



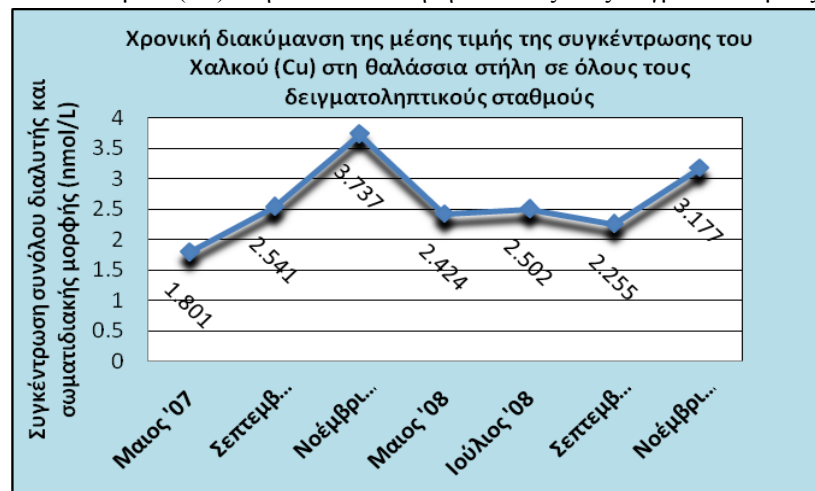
Διάγραμμα 22. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης (Pb) στη θαλάσσια στήλη σε όλους δειγματοληπτικούς σταθμούς.



Διάγραμμα 24. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Ψευδαργύρου (Zn) στη θαλάσσια στήλη σε όλους τους δειγματοληπτικούς σταθμούς.



Διάγραμμα 23. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης Μολύβδου του Καδμίου (Cd) στη θαλάσσια στήλη σε όλους τους δειγματοληπτικούς σταθμούς.



Διάγραμμα 25. Χρονική διακύμανση της μέσης τιμής της συγκέντρωσης του Χαλκού (Cu) στη θαλάσσια στήλη σε όλους τους δειγματοληπτικούς σταθμούς.

Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο Μόλυβδος και ο Ψευδάργυρος, όπου τα διαγράμματά τους και για τους τρεις δειγματοληπτικούς σταθμούς απεικονίζουν μια καθαρά αυξητική τάση συναρτήσεως του χρόνου. Για τον Ψευδάργυρο μάλιστα αξίζει να σημειωθεί, πως οι τιμές της συγκέντρωσης του είναι αρκετά υψηλές ανάλογα με τις τιμές των άλλων βαρέων μετάλλων. Περισσότερο ενδιαφέρον θα είχαν ανάλογες μετρήσεις και μετά τον Νοέμβριο του 2008.

Όσον αφορά τον δειγματοληπτικό σταθμό **SN1** και τα τέσσερα αυτά βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Zn, Cu) , αξίζει να σημειωθεί πως οι τιμές των συγκεντρώσεών τους είναι μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες στους άλλους δύο δειγματοληπτικούς σταθμούς. Αυτό συμβαίνει διότι, όπως ήδη έχει αναφερθεί, ο SN1 βρίσκεται σε μεγάλη απόσταση από το ναυάγιο και προφανώς δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θαλάσσια ρύπανση.

5.3.3. Σύγκριση με άλλες τιμές

Μετρήσεις βαρέων μετάλλων στη θαλάσσια στήλη και στα επιφανειακά βενθικά ιζήματα (βλέπε πίνακα 5.3.3.1) για την εκτίμηση της επιβάρυνσης από βαρέα μέταλλα, πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του 2007 στην θαλάσσια περιοχή της Αδριατικής (Abeshi et al., 2008). Οι τιμές του Καδμίου (Cd) που μετρήθηκαν στη θαλάσσια στήλη κυμαίνονταν από 0,095-0,179 $\mu\text{g/l}$ και 0,094-0,193 $\mu\text{g/l}$ για τις δυο περιοχές δειγματοληψίας, ενώ αντίστοιχα για τον Μόλυβδο (Pb) οι τιμές που μετρήθηκαν κυμαίνονταν μεταξύ 0,105-0,568 $\mu\text{g/l}$ και 0,004-0,153 $\mu\text{g/l}$.

Από αντίστοιχες μετρήσεις στη θαλάσσια περιοχή της Σιγκαπούρης (Cuong et al., 2008), οι τιμές των βαρέων μετάλλων στη θαλάσσια στήλη κυμαίνονταν για το Κάδμιο, τον Χαλκό, το Νικέλιο, το Μόλυβδο και τον Ψευδάργυρο (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), μεταξύ 0,013-0,109, 0,23-1,16, 0,28-0,78, 0,009-0,062 και 0,97-3,66 $\mu\text{g/l}$ για τη διαλυτή φάση (dissolved phase) και 0,16-0,73, 12,87-118,29, 4,34-60,71, 1,10-6,08 και 43,09-370,49 $\mu\text{g/g}$ για τη σωματιδιακή φάση (suspended particulate matter).

Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο η παρατήρηση των ερευνητών που διεξήγαγαν τις μετρήσεις στη Σιγκαπούρη, σύμφωνα με την οποία τόσο για τη διαλυτή φάση, όσο και για την σωματιδιακή, τα προφίλ της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων ως προς το βάθος, υποδεικνύουν μια μειωτική τάση αυξανόμενου του βάθους. Αυτή η μείωση της συγκέντρωσης από την επιφάνεια προς τον πυθμένα της θαλάσσιας στήλης θεωρείται ότι συνδέεται με τον βιολογικό κύκλο του θαλάσσιου οικοσυστήματος.

Εκτός από αυτές τις τιμές, στον πίνακα 5.3.3.1 παρουσιάζονται και άλλες μετρήσεις από άλλες περιοχές του κόσμου, όπως από την Τουρκία και την παραλία της Gokona με τιμές 0,01- 2,26, 0,19 -3,26, 0,01- 4,3 $\mu\text{g/l}$ για τα βαρέα μέταλλα Μόλυβδο, Κάδμιο και Χαλκό αντίστοιχα (N. Balkis, et. al., 2009), στην Βαλτική θάλασσα οι τιμές κυμαίνονται 0,001-0,4 0,001-0,1 0,2-5,80,001-2,2 για τους Μόλυβδο, Κάδμιο, Ψευδάργυρο και Χαλκό, αντίστοιχα (Cuong et.al., 2008), καθώς και για άλλες περιοχές στον ελληνικό χώρο (Αιγαίο πέλαγος). Απ'ότι φαίνεται, για όλα τα βαρέα μέταλλα, δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις τιμές των συγκεντρώσεων των δειγματοληπτικών σταθμών της Σαντορίνης και στα όρια των τιμών των υπολοίπων περιοχών. Αυτό δείχνει πως η ρύπανση από αυτά τα βαρέα μέταλλα στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα δεν είναι μεγάλη, συγκριτικά πάντα με άλλες περιοχές.

Πίνακας 5.3.3.1. Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων στην θαλάσσια στήλη και σύγκριση τιμών με άλλες περιοχές ανά τον κόσμο.

Μέτρηση	Μόλυβδος Pb (σε nmol/L)		Κάδμιο Cd (σε nmol/L)		Ψευδάργυρος Zn (σε nmol/L)		Χαλκός Cu (σε nmol/L)	
Σαντορίνη SN ₁	Μέσος όρος (από Μάιο 07'- Νοεμβ. 08')	0,83 ή 0,17 $\mu\text{g/L}$	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	0,0368 ή 0,004 μ g/L	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	36,32 ή 2,36 $\mu\text{g/L}$	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	2,334 ή 0,151 $\mu\text{g/L}$
Σαντορίνη SN ₆	Μέσος όρος (από Μάιο 07'- Νοεμβ. 08')	1,324 ή 0,27 $\mu\text{g/L}$	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	0,0481 ή 0,005 μ g/L	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	46,87 ή 3,05 $\mu\text{g/L}$	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	2,712 ή 0,17 μ g/L
Σαντορίνη SN ₇	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	1,127 ή 0,23 $\mu\text{g/L}$	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	0,0484 ή 0,0054 $\mu\text{g/L}$	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	45 ή 2,9 $\mu\text{g/L}$	Μέσος όρος (από Μάιο 07'-Νοεμβ. 08')	2,73 ή 0,19 μ g/L

Σύγκριση με άλλες περιοχές (σε µg/L)				
Λέσβος , ^{A.M} Gavril,(2005)		0,010-0,020		0,35
Γοκονα, Τουρκία ^{N.B} alkis et. al. (2009),	0,01- 2,26	0,19 -3,26		0,01- 4,3
Σιγκαπούρ η ^{Cuong et.al.} (2008)	0,009–0,062	0,013–0,109	0,97–3,66	0,23–1,16
Ιταλία, Αδριατική (Durries) ^{J.} Abeshi et. al.	0,105-0,57	0,095-0,179		
Ιταλία, Αδριατική (Vlora) ^{J.Abe} shi et. al.	0,004-0,153	0,094-0,173		
Βαλτική ^{Cuo} ng et. al. (2008)	0,001-0,4	0,001-0,1	0,2-5,8	0,001-2,2
Γερμανία ^{Cuong et. al.} (2008)	0,77-2,07	0,02-18,4	10,2-20,5	1,4-4,7
Β.Αιγαίο ^{Cuong et. al.} (2008)	3,5-20,5	0,160-0,52	13,4-23	0,7-2,08
Β.Θάλασσα ^{Cuong et.} al.(2008)	0,017-0,032	0,015-0,025	0,160-0,61	0,230-0,39

Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Για την μελέτη βιοσυσσώρευσης των ανόργανων και οργανικών ρύπων στους υδρόβιους οργανισμούς, χρησιμοποιούνται κάποιες ειδικές κατηγορίες οργανισμών που ονομάζονται βιοδείκτες. Αυτοί οι οργανισμοί έχουν την ιδιότητα - πλεονέκτημα να βιοσυγκεντρώνουν τους ρύπους σε μεγάλο βαθμό στους ιστούς τους, να είναι ικανού μεγέθους και να μετακινούνται ελάχιστα. Τέτοιου είδους οργανισμός είναι το μύδι (*Mytilous galloprovincialis*)(ΕΛ.ΚΕ.ΘΕ).

Σύμφωνα με τις μελέτες του Ελληνικού Κέντρου Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.ΘΕ), τοποθετήθηκε ειδικός κλωβός που περιείχε 5 κιλά μυδιών του είδους *Mytilous galloprovincialis* που αγοράστηκαν από μυδοτροφείο. Η εμφύτευση πραγματοποιήθηκε στις 14/09/2008 και η συλλογή τους έγινε στις 26/11/2008, δηλαδή παρέμειναν περίπου 2,5

μήνες. Το διάστημα αυτό θεωρείται ικανό για την προσαρμογή των συγκεκριμένων οργανισμών στις τοπικές συνθήκες του θαλάσσιου οικοσυστήματος. Έστερα από την συλλογή των μυδιών, έγινε η τοποθέτησή τους σε ισόθερμα δοχεία και η μεταφορά τους στο εργαστήριο εντός 24 ωρών. Τέλος, επακολούθησαν οι κατάλληλες διαδικασίες για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων και υδρογονανθράκων.

Στο πίνακα 5.3.3.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στους ιστούς μυδιών του είδους *Mytilous galloprovincialis* στην περιοχή του ναυαγίου της Σαντορίνης και σε διάφορες περιοχές στα παράλια της Τουρκίας (βλέπε εικόνα 5.3.3). Αξίζει όμως να σημειωθεί, ότι στην δεύτερη περίπτωση μελετήθηκαν από τους ερευνητές μύδια τα οποία ζούσαν ήδη στις περιοχές αυτές, δηλαδή υπήρχαν σε φυσικές αποικίες και όχι καλλιέργειες, όπως στην περίπτωση της Σαντορίνης.

Αρχικά, παρατηρούνται υψηλές τιμές στην πρώτη εμφύτευση την περίοδο Μαΐου-Αυγούστου 2007 όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα Μόλυβδο, Κάδμιο και Ψευδάργυρο (5,07, 0,85, 207,1 $\mu\text{g/g}$ επί ξηρού βάρους, αντίστοιχα). Σε σύγκριση με τις τιμές των άλλων περιοχών-παράλιων της Τουρκίας, διαπιστώνεται η μεγάλη απόκλιση ανάμεσα τους, πράγμα που δείχνει ξεκάθαρα την ύπαρξη ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στην περιοχή του ναυαγίου και γενικότερα στο θαλάσσιο περιβάλλον της Καλντέρας. Όσο αφορά τον Χαλκό, οι τιμές των συγκεντρώσεών του και στις δύο περιόδους δείχνουν μία σταθερή κατάσταση (4,33 και 4,95 $\mu\text{g/g}$ ξηρού βάρους), και εμφανίζονται λίγο υψηλές σε σχέση με τις τιμές στα παράλια της γειτονικής χώρας.

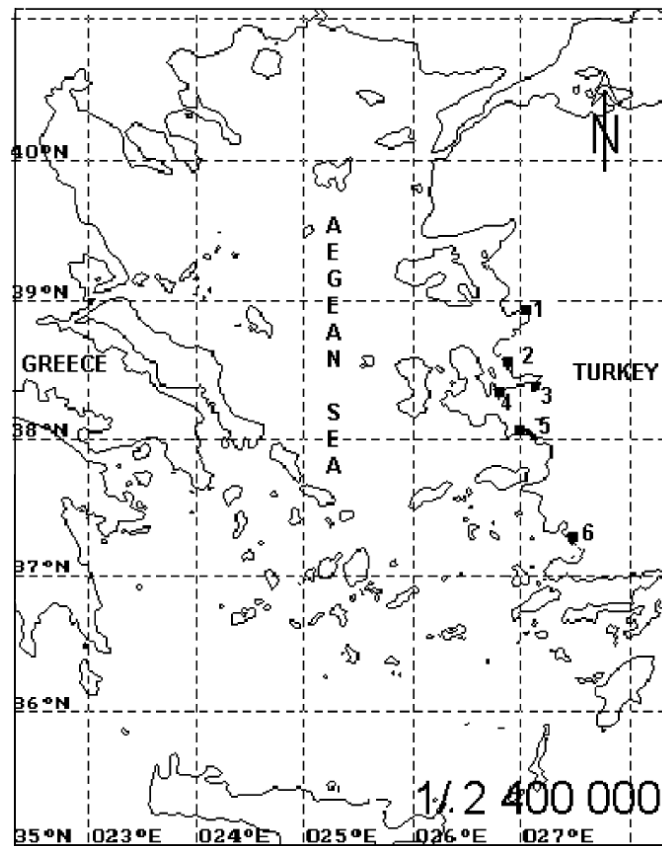
Την δεύτερη περίοδο (Σεπτέμβριος-Νοέμβριος 2008) εμφύτευσης μυδιών του είδους *Mytilous galloprovincialis*, παρατηρείται μία μείωση στις τιμές των συγκεντρώσεων, ειδικότερα όσο αφορά τον Μόλυβδο όπου η μείωση είναι σημαντική. Στην περίπτωση του Καδμίου, η μείωση είναι πολύ μικρή και η τιμή της συγκέντρωσης την δεύτερη περίοδο εμφύτευσης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αντίστοιχες τιμές των περιοχών της Τουρκίας. Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στον Ψευδάργυρο όπου παρότι η μείωση του είναι σημαντική, εξίσου σημαντική είναι και η τιμή της συγκέντρωσής του την δεύτερη περίοδο εμφύτευσης καθώς συγκριτικά με τις άλλες τιμές, είναι εξαιρετικά υψηλή (154,3 $\mu\text{g/g}$ ξηρού βάρους).

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως τα παράλια της Τουρκίας με τα οποία έγινε η σύγκριση στις τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στους ιστούς των μυδιών, είναι μία συνεχώς αναπτυσσόμενη βιομηχανικά και αστικά περιοχή, αυξάνοντας έτσι τις

μολυσματικές αποθέσεις με βαρέα μέταλλα και άλλες μολυσματικές ουσίες στα παράκτια ύδατα της.

Πίνακας 5.3.3.2. Συγκεντρώσεις Βαρέων Μετάλλων σε ιστούς μυδιών του είδους *Mytilus galloprovincialis* στην περιοχή του ναυαγίου και σύγκριση με τις τιμές του αντίστοιχου είδους μυδιών στα παράλια της Τουρκίας.

Βαρέα Μέταλλα Τοποθεσίες		Μόλυβδος (Pb) (μg/g ξηρού βάρους)	Κάδμιο(Cd) (μg/g ξηρού βάρους)	Ψευδάργυρος (Zn) (μg/g ξηρού βάρους)	Χαλκός(Cu) (μg/g ξηρού βάρους)
Σαντορίνη- Περιοχή ναυαγίου	Μάιος- Αύγουστος 2007	5,07	0,85	207,1	4,33
	Σεπτέμβριος- Νοέμβριος 2008	0,99	0,64	154,3	4,95
1.Παραλία Candarli ^{Ugur} Sunlu(2006)	2002	0,61	0,085	24,525	1,55
	2003	0,6	0,095	24,505	1,53
2. Παραλία Outer Izmir	2002	1,425	0,29	22,795	1,59
	2003	1,395	0,315	22,87	1,64
3. Παραλία Inner Izmir	2002	1,71	0,49	35,83	1,81
	2003	1,68	0,515	35,7	1,82
4. Παραλία Middle Izmir	2002	0,925	0,48	20,075	1,44
	2003	0,925	0,475	21,76	1,53
5. Παραλία Sigacik	2002	0,725	0,75	18,12	1,29
	2003	0,665	0,45	16,955	1,3
6. Παραλία Gulluk	2002	0,605	0,55	18,935	1,125
	2003	0,5	0,45	17,705	1,075



Εικόνα 5.3.3. Χάρτης με τις περιοχές εμφύτευσης μυδιών στα παράλια της Τουρκίας (Sunlu, 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε κυρίως στην καταγραφή των επικίνδυνων και τοξικών ουσιών που περιέχονται στο ναυάγιο του Sea Diamond ή έχουν ήδη απελευθερωθεί στην ευρύτερη θαλάσσια περιοχή της Καλντέρας της Σαντορίνης και στην προσπάθεια ποσοτικοποίησης του κινδύνου που καθιστούν για το θαλάσσιο οικοσύστημα.

Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση των επικίνδυνων και εν δυνάμει επικίνδυνων και τοξικών υλικών και ουσιών του Sea Diamond, όπως αυτή καταγράφεται τόσο από το Πράσινο Διαβατήριο του πλοίου, όσο και από την βιβλιογραφική ανασκόπηση δυνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, αποδεικνύει ότι:

- Πετρελαιοειδή και λοιποί οργανικοί ρύποι, μεγάλες ποσότητες εκ των οποίων, έχουν ήδη απελευθερωθεί και συνεχίζουν να απελευθερώνονται στο θαλάσσιο οικοσύστημα, όπως αποδεικνύεται και από την στατιστική επεξεργασία των μέχρι σήμερα μετρήσεων. Το οικοσύστημα φαίνεται να διαχειρίζεται την προκαλούμενη επιβάρυνση όπως αυτό καταγράφεται από επιλεγμένους βιοδείκτες, ωστόσο, παραμένει άγνωστη ακόμη η εναπομένουσα ποσότητα αυτών των ρύπων μέσα στο πλοίο, καθώς και ο κίνδυνος που εγκυμονούν για το περιβάλλον. Σημαντική επιβάρυνση αποτελούν τα βαρύτερα οργανικά κλάσματα, τα οποία κατά κανόνα ενσωματώνονται στο ίζημα, όπου και παραμένουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Λαμβάνοντας υπόψη την αργή κινητική των αντιδράσεων μετασχηματισμού και το χαμηλό βαθμό βιοαποικοδομησιμότητας αυτών των ρύπων, αναμένονται μετρήσεις υψηλών τιμών στα επιφανειακά ιζήματα εν όψει των προγραμματισμένων δειγματοληψιών από το εργαστήριο.
- Τα βαρέα μέταλλα, η απελευθέρωση των οποίων, αν και πραγματοποιείται με αργούς ρυθμούς, αποτελούν ήδη παράγοντα κινδύνου για το οικοσύστημα, ιδιαίτερα αν ληφθεί υπόψη η βαρύτητα της παραμέτρου της βιοσυσσωρευσης. Η ισχυρή συσχέτιση που παρατηρείται στις καταγεγραμμένες συγκεντρώσεις ορισμένων βαρέων μετάλλων που είναι γνωστό ότι παρουσιάζουν παρόμοιους μηχανισμούς απελευθέρωσης, αποτελεί σημαντική ένδειξη ότι η αυξητική τάση αποδίδεται με μεγάλο βαθμό βεβαιότητας σε σημειακή πηγή.
- Η στατιστική επεξεργασία των υπάρχουσών μετρήσεων απέδειξε πως το βυθισμένο πλοίο αποτελεί σημειακή πηγή ρύπανσης από βαρέα μέταλλα και πετρελαιοειδή, χωρίς όμως,

συγκριτικά με άλλες περιοχές, να παρουσιάζονται πολύ υψηλές τιμές. Για ορισμένα βαρέα μέταλλα, φαίνεται πως υπάρχει ενδεχόμενη αυξητική τάση με το χρόνο, και ίσως αν υπήρχαν περισσότερες τιμές μετά τον Μάιο του 2008, αυτό να βεβαιωνόταν. Όσο αφορά τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, φαίνεται πως οι τιμές τους γύρω από το ναυάγιο σταθεροποιούνται μετά από το χρονικό διάστημα ενός έτους.

- Ηλεκτρικές / Ηλεκτρονικές συσκευές – Βρωμιούχοι Επιβραδυντές Φλόγας. Αξιόλογες ομάδες, η τοξικότητα των οποίων είναι αποδεδειγμένη, αποτελούν μεγάλη πηγή ανησυχίας. Τόσο τα βαρέα μέταλλα των ΗΗΕ, όσο και οι βρωμιούχες και χλωριούχες ενώσεις των επιβραδυντών φλόγας χαρακτηρίζονται από τον υψηλό βαθμό βιοσυσσωρευσης. Μερικά ζώα του θαλάσσιου περιβάλλοντος μάλιστα, έχουν την ιδιότητα να βιοσυσσωρεύουν τέτοιους ρύπους κατά εκατοντάδες ή χιλιάδες φορές. Η ομάδα αυτή αποτελεί έναν ιδιαίτερο βαθμό ρύπανσης και σήμα κινδύνου, αναφορικά με την απελευθέρωση των πολυάριθμων ουσιών από το Sea Diamond στο υδάτινο περιβάλλον.
- Η ποσοτικοποίηση της επικινδυνότητας για ορισμένες από τις τοξικές και επικίνδυνες ουσίες, όπως για παράδειγμα τα υφαλοχρώματα, έδειξε ότι καμία από αυτές που εξετάστηκαν, δεν αποτελεί άμεσο κίνδυνο για το οικοσύστημα και τον άνθρωπο από τις πιθανές οδούς έκθεσης (τροφική αλυσίδα, επαφή με το νερό κτλ).
- Τα πρώτα πειραματικά αποτελέσματα και υπολογισμοί που αφορούν την οικοτοξικότητα των υφαλοχρωμάτων, αποδεικνύουν ότι με βάση τον ποσοτικό προσδιορισμό τους και λαμβάνοντας υπόψη τους μέγιστους δυνατούς ρυθμούς απελευθέρωσης, η συνολική ποσότητα των βιοκτόνων ουσιών που δύνανται να απελευθερωθούν, είναι συγκριτικά μικρή. Πράγματι, λαμβάνοντας υπόψη την χρονολογία ανακατασκευής του πλοίου και το μέσο χρόνο ζωής των υφαλοχρωμάτων σε σχέση με τη χρονική στιγμή που έγινε το ναυάγιο, θεωρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος των βιοκτόνων ουσιών, είχε ήδη απελευθερωθεί πριν το ατύχημα. Η εναπομένουσα ποσότητα αποτελεί απειροελάχιστη εισροή ακόμη και συγκριτικά με φυσικές εισροές στο περιβάλλον. Έτσι λοιπόν, μελετώνται σενάρια που αφορούν τον ρυθμό απελευθέρωσης των βιοκτόνων ουσιών του υφαλοχρώματος του Sea Diamond, με βάση το χρονικό διάστημα από την στιγμή της βύθισης του μέχρι σήμερα. Αυτό γίνεται με σκοπό να εκτιμηθεί η συνολική ποσότητα των βιοκτόνων ουσιών που απελευθερώθηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

7.1. Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αναστασιάδου Κ., «Εκτίμηση τοξικότητας της ευρύτερης περιοχής των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος», 2004.
- Βαλαβανίδης Θ. και Ευσταθίου Κ., «Η χημική ένωση του μήνα: Τετραβρωμοδισφαινόλη-Α (TBBPA)», από το site του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.
- Γιδαράκος Ευ., «Επικίνδυνα Απόβλητα – Διαχείριση και Επεξεργασία», Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη, 2005.
- Greenpeace Greece, Αύγουστος 2006, «Οι επιπτώσεις της ρύπανσης από πετρελαιοειδή».
- Επιμελητήριο Περιβάλλοντος και Βιωσιμότητας – Μαρία Καραμανώφ, «Πρόληψη και Αποκατάσταση της Περιβαλλοντικής Ζημίας εκ Ναυαγίων».
- Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.), «Μελέτη των επιπτώσεων της ρύπανσης που προκλήθηκε από το ατύχημα του Sea Diamond στον όρμο Αθηνιός της νήσου Θήρας», Τελική έκθεση 1^{ου} και 2^{ου} έτους, Φεβρουάριος 2009.
- Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών – Τομέας Μελέτης Πλοίου και Θαλάσσιων Μεταφορών, «Ναυάγια: Εισαγωγή, Προβλήματα και Λύσεις», Νικόλαος Π.Βεντικός Λέκτορας Ε.Μ.Π.
- Ζάρρος Απόστολος, Σκανδάλη Νικολίνα, Hussam Al-Humadi, Λιάπη Χάρης, «Το Κάδμιο (Cd) ως παράγοντας πρόκλησης καρκίνου του πνεύμονα».
- Κομνίτσας Κ., «Πρότυπες δοκιμές τοξικότητας», από τις σημειώσεις του μαθήματος “Τεχνολογίες Προστασίας και Αποκατάστασης Περιβάλλοντος”, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κολλάρου Β., «Έλεγχος ποιότητας & διαχείριση περιβάλλοντος», 2009.
- Μπινιάρης Σ., «Το Περιβάλλον, Ρύπανση και Προστασία», (2004).
- Οικονομόπουλος Α.Π., «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών».
- Παπαιωάννου Χ., Μηχανικός Αντιρρύπανσης, «Χρώμιο – Ενώσεις – Τοξικότητα – Τρόποι Αντιμετώπισης».
- Παπαγιαννόπουλος Φίλιππος, «Ανάπτυξη Λαμπτήρων Ηλεκτρικών Εκκενώσεων Φιλικών προς το Περιβάλλον».

Εργαστήριο Διαχείρισης Επικίνδυνων & Τοξικών Αποβλήτων

- Παπαποστόλου Μ. «Υδράργυρος και Μεθυλουδράργυρος σε εμπορικά ψάρια της Μεσογείου».
- Υπουργείο Εργασίας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων – Γενική Διεύθυνση Συνθηκών και Υγιεινής της Εργασίας, «Αμύαντος – Μέτρα Προστασίας».
- Φυτιανός Κ., «Ρύπανση θαλασσών», University Studio Press.
- Χάλαρης Μ., Πρόεδρος της Ένωσης Ελλήνων Χημικών, «Κάδμιο: Οικοτοξικολογικές Έρευνες και Τοξικολογικές Επιπτώσεις».

7.2. Ξένη Βιβλιογραφία

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, September 1997.
- Abeshi, Dhaskali et al. (2008), “Evaluation of heavy metals in water and sediments of Adriatic Sea”, *Natura Montenegrina*, Podgorica 7 (20), 475-483.
- Abeshi J., Dhaskali L., Adhami M., Canaj E., Rada Z., “Evaluation of heavy metals in water and sediments of Adriatic sea”, *Natura Montenegrina*, Podgorica 7(2):475-483.
- Anubha Singh Kanwar (2007), “Brine shrimp (*Artemia salina*)- a marine animal for simple and rapid biological assays”, *Journal of Chinese Clinical Medicine*, Volume 2, Number 4, April 2007.
- ARTOXKIT MTM Microbiotests, Estuarine/Marine toxicity screening test, Bench Protocol.
- Almeida, Diamantino, de Sousa (2007), “Marine paints: The particular case of antifouling paints”, *Progress in organic coatings* (59), 2-20.
- Banks, Sanderson, Hughes, Cranswick et al. (2008), «The Sea Empress oil spill (Wales, UK): Effects on Common Scoter *Melanitta nigra* in Carmarthen Bay and status ten years later», *Marine Pollution Bulletin* (56), 895-902.
- Botha G., «Cathodic protection for ships», *Mechanical Technology* (May 2000).
- Balkis N., Aksu A., Okus E., Apak R. (2009), “Heavy metal concentration in water, suspended matter, and sediment from Gokova bay, Turkey”, *Environmental Monitoring Assessment*.
- 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.
- Clark R.B., “Marine Pollution”, Fifth Edition, Oxford University Press, New York 2002.
- “Curie”, from Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Curie>
- Costa M. and Liss P. (2000), «Photoreduction and evolution of mercury from seawater», *The Science of the Total Environment* (261), 125-135.
- Cavallo D., Campopiano A., Cardinali G. et al. (2004), «Cytotoxic and oxidative effects induced by man-made vitreous fibers (MMVFs) in a human mesothelial cell line», *Toxicology* (201), 219-229.
- Cuong, Karuppiah and Obbard (2008), “Distribution of heavy metals in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer, seawater column and in sediments of Singapore’s coastal environment”, *Environmental Monitoring Assessment* (138), 255-272.
- Cardellicchio Nicola, Buccolieri Alessandro, Giandomenico Santina, Lopez Luigi, Pizzulli Filomena, Spada Lucia (2007), “Organic pollutants (PAHs, PCBs) in sediments from the Mar Piccolo in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy)”, *Marine Pollution Bulletin* (55), 451–458.
- Dyrinda, Law, Dyrinda, Kelly, Pipe, Graham, et al. (1997), «Modulations in cell-mediated immunity of *Mytilus edulis* following the *Sea Empress* oil spill», *JMBA* (77), 281–284.
- D’Adamo, Pelosi, Trotta and Sansone (1997), “Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms”, *Marine Chemistry* (56), 45-49.
- Dagan, Dubey, Bitton and Townsend (2007), «Aquatic toxicity of leachates generated from electronic devices», *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* (53), 168-173.
- Dagan, Dubey, Bitton and Townsend, “E-waste: Harmful materials-Earth911.com”, (2007),
- Environmental Protection Engineering S.A., «Cruise ship *Sea Diamond* Green Passport», March 2008.
- Environmental Protection Agency, 2008, “Cruise ship discharge assessment report”.
- Erich R. Gundlach, Paul D. Boehm, Michel Marchand, Ronald M. Atlas, David M. Ward and Douglas A. Wolfe, “The Fate of Amoco Cadiz Oil”, (1983).

- Eriksson P, Fredriksson A. 1996. Developmental neurotoxicity of four *ortho*-substituted polychlorinated biphenyls in the neonatal mouse. *Environ Toxicol Pharmacol* 1: 155-165.
- England and Carlton (1999), “Worker exposures during use of a non-chromate aircraft primer (tie coat)”, *Applied Occupational Environmental Hygiene* (14), 65-70.
- Environmental Contamination and Toxicology, «Aquatic toxicity of leachates generated from electronic devices», *Archives of* (53), 168-173.
- Environmental Pollution Agency (EPA), Smoke detectors & radiation.
- 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.
- Gavriil A.M, Angelidis M.O. (2005), “Metal and organic carbon distribution in water column of a shallow enclosed Bay at the Aegean Sea Archipelago: Kalloni Bay, island of Lesbos, Greece”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* (64), 200-210.
- Gogou Alexandra, Bouloubassi Ioanna, Stephanou Euripides G., (2000) “Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments”, *Marine Chemistry* (68), 265-282.
- Goka K. (1999), “Embryotoxicity of zinc pyrithione, an antidandruff chemical, in fish”, *Environmental Research* (81), 81–83.
- Health Care Without Harm (2006), «Going Green: A Resource Kit for Pollution Prevention in Health Care», www.noharm.org/goinggreen.
- Hall L.W. and Anderson R.D. (1999), “A deterministic ecological risk assessment for copper in European saltwater environments”, *Marine Pollution Bulletin* (38), 207-218.
- Idaas Kathrine (1994), «Norwegian Pollution Control Authority work on shipwrecks», Norwegian Pollution Control Authority, Oil Pollution Control Department.
- Jones R.J. (2007), «Chemical contamination of a coral reef by the grounding of a cruise ship in Bermuda», *Marine Pollution Bulletin* (54), 905-911.
- Jensen Allan Astrup, “Risk assessment of boron in glass wool insulation”, 4 October 2007.
- Jones R.J. (2007), «Chemical contamination of a coral reef by the grounding of a cruise ship in Bermuda», *Marine Pollution Bulletin* (54), 905-911.
- Kummer Peiry Katharina, «Environmental requirements and market access: Turning challenges into opportunities», CBTF International Symposium, 3 October 2007.

- Kudo Y., Kotani M. and Aizawa Y. (2009), «Cytotoxicity study of rock wool by cell magnetometric evaluation», Regulatory Toxicology and Pharmacology, Article in Press
- 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.
- 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.
- 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.
- Kummer Peiry Katharina, «Environmental requirements and market access: Turning challenges into opportunities», CBTF International Symposium, 3 October 2007.
- Kwok K.W.H. and Leung K.M.Y. (2005), “Toxicity of antifouling biocides to the intertidal harpacticoid copepod *Tigriopus japonicus* (Crustacea, Copepoda): Effects of temperature and salinity”, Marine Pollution Bulletin (51), 830-837.
- Li, Richardson, Niu, Jackson, Laster, Walker (2009), «Dynamic leaching test of personal computer components», Journal of Hazardous Materials, Article in press.
- Linda S. Birnbaum and Daniele F. Staskal (2004), «Brominated Flame Retardants: Cause for Concern?», Environmental Health Perspectives (112), 9-17.
- Laboratory of Ecotoxicology and LCA, Department of Environmental Chemistry, ICT Prague. “Acute toxicity test on brine shrimp (*Artemia salina*)”,
- Li, Richardson, Niu, Jackson, Laster, Walker (2009), «Dynamic leaching test of personal computer components», Journal of Hazardous Materials, Article in press.
- Laffon B., Rábade T., Pásaro E., Méndez J. (2006), «Monitoring of the impact of *Prestige* oil spill on *Mytilus galloprovincialis* from Galician coast», Environmental International (32), 342-348.
- Mearns Alan J., «Toxicity studies of chromium», (1974).
- Muniz, Danulat et al. (2004), “Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay)”, Environmental International (29), 1019-1028.

- Mille Gilbert, Asia Laurence, Guiliano Michel, Malleret Laure, Doumenq Pierre (2007), “Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France)”, *Marine Pollution Bulletin* (54), 566–575.
- Maraldo and Dahllöf (2004), “Indirect estimation of degradation time for zinc pyrithione and copper pyrithione in seawater”, *Marine Pollution Bulletin* (48), 894-901.
- NEMA (The Association of Electrical and Medical Imaging Equipment Manufacturers)
- Ostler, Byrne and Malachowski, «Health effects of hazardous materials», Prentice Hall’s Environmental Technology Series-Volume 3, Prentice Hall Editions, USA 1996.
- Papadopoulou and Samara (2002), “Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination and Lumistox® solvent extract toxicity of marine sediments in the north Aegean Sea, Greece”,
- Perugini M. et. Al. 2009, “Levels of Total Mercury in Marine Organisms from Adriatic Sea, Italy”, *Bull Environ Contam Toxicol* (2009) 83:244–248).
- 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.
- Rousseau C., Baraud F., Leleyter L., Gil O. (2009), «Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination», *Journal of Hazardous Materials*, Article in Press.
- Smith Nicola A. (2004), «Environmental impact of the MV CITA on the foreshore of Porth Hellick, Isles of Scilly», *Marine Pollution Bulletin* (49), 1105-1108.
- Schmitz, Eisenträger, Lindvogt, Möller and Dott (1998), «Increase of the toxic potential of synthetic ester lubricant oils by usage: Application of aquatic bioassays and chemical analysis», *Chemosphere* (36), 1513-1522.
- Sunil Herat (2008), «Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment», *Environmentalist* (28), 348-357.
- Sunil Herat (2008), «Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment», *Environmentalist* (28), 348-357.
- Sklivagou E., Varnavas S. P., Hatzianestis I., Kanas G. (2008), “Assessment of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Trace Elements in Coastal Sediments of the Saronikos Gulf, Greece (Eastern Mediterranean)”, *Marine Georesources & Geotechnology* 2008.

- Tsai Wen-Tien, An overview of environmental hazards and exposure risk of hydrofluorocarbons (HFC's), September 2004.
- Taylor David M., «The biodistribution and toxicity of plutonium, americium and neptunium».
- Taylor Brian, “Bioaccumulation and biomagnification”, Bio Factsheet, number 14, January 1998.
- Turley P.A., Fenn R.J., Ritter J.C. (2000), “Pyrithiones as antifoulants: environmental chemistry and preliminary risk assessment”, Biofouling (15), 175–182.
- Turley P.A., Fenn R.J., Ritter J.C. and Calow M.E. (2005), “Pyrithiones as antifoulants: environmental fate and loss of toxicity”, Biofouling (21), 31–40.
- Thomas K.V. (1999), “Determination of the antifouling agent zinc pyriithione in water samples by copper chelate formation and high performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry”, Journal of Chromatography (833), 105–109.
- Ugur Sunlu (2006), “Trace metal levels in mussels (*Mytilus galloprovincialis* L.1758) from Turkish Aegean sea coast”, Environmental Monitoring and Assessment (114), 273–286.
- U.S. International Institute of Concern for Public Health (2005), “The potential hazard of ionizing radiation in smoke detectors”.
- U.S. Department of Health and Disease Registry, «Toxicological profile for Hydraulic Fluids», Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 1997.
- Vos J., Becher G., van den Berg M., de Boer J., Leonards P. (2003), «Brominated flame retardants and endocrine disruption», Pure and Applied Chemistry (75), 2039–2046.
- WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark , “Man-made vitreous fibres”, 2000
- 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.
- Zheng Gene J. and Richardson Bruce J., (1999) “Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in Hong Kong marine sediments”, Chemosphere, Vol.38, No. 11, pp. 2625–2632.

- Zenetos, Hatzianestis, Lantzouni, Simboura, Sklivagou, Arvanitakis (2004), «The Eurobulker oil spill: mid-term changes of some ecosystem indicators», Marine Pollution Bulletin (48), 122-131.

7.3. Διαδίκτυο

- www.scopus.com
- www.sciencedirect.com
- www.wikipedia.com
- www.epa.com
- www.google.com
- www.chem.uoa.gr
- www.econews.com
- www.lightingdesignlab.com
- www.sigmalive.com
- (www.onepetro.org)
- earth911.com/electronics/e-waste-harmful-materials
- www.howstuffworks.com