

Τ.Ε.Ι. ΜΕΣΣΟΛΟΓΓΙΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΙΧΘΥΟΚΟΜΙΑΣ - ΑΛΙΕΙΑΣ

ANTI FouLING AGENTS: TBT και Irgarol

I. Χαρακτηριστικά, χρήση, νομοθεσία

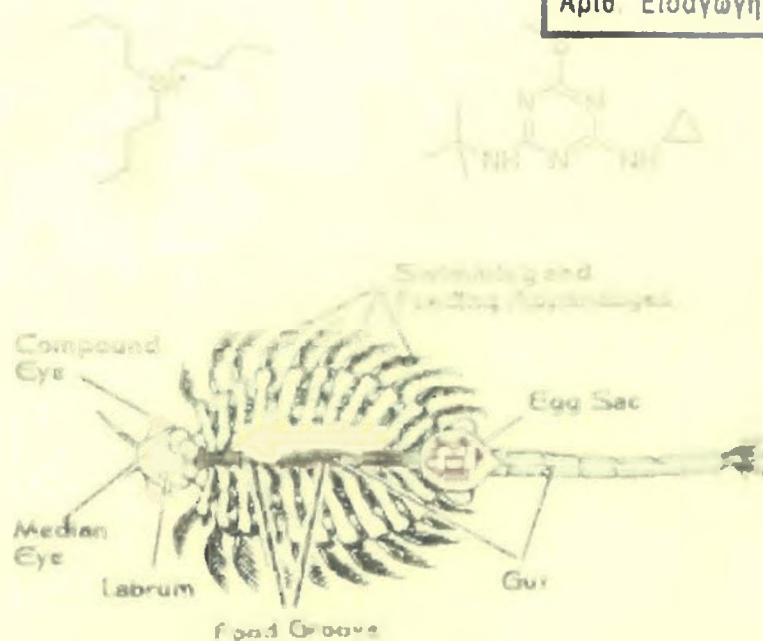
II. Προσδιορισμός της τοξικότητάς τους με 24h LC 50 Bioassay

Τ.Ε.Ι. ΜΕΣΣΟΛΟΓΓΙΟΥ

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Αριθ. Εισαγωγής

717



Σπουδάστριά:

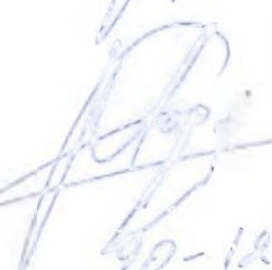
Μπακούλια Γιούλη

Εισηγήτρια:

Μαρκουλή Παναγιώτα

Αντιπρόλογος

Προλογίζοντας την πτυχιακή μου εργασία, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο της Πάτρας που με φιλοξένησε όλο αυτό το διάστημα στο τμήμα Βιολογίας (τομέας Βιολογίας Ζώων, Μονάδα Ρύπανσης και Διαχείρισης Περιβάλλοντος) και ιδιαίτερα την καθηγήτρια κα Ι. Ηλιοπούλου-Γεωργουδάκη για την αμέριστη βοήθειά της σε επιστημονικό και πρακτικό επίπεδο και για την δυνατότητα που μου προσέφερε, παράλληλα με την πρακτική μου άσκηση, να πραγματοποιήσω το πειραματικό μέρος της πτυχιακής μου εργασίας.

Ευχαριστώ

20-12-2020

Σκοπός

Έναυσμα για την επιλογή του αντικειμένου απετέλεσε η συχνά διατυπωμένη μέσα από επιστημονικά και περιβαλλοντικά ενδιαφέροντος έντυπα ανησυχία σχετικά με τις τοξικές επιδράσεις των δραστικών συστατικών των antifouling βαφών στους υδρόβιους οργανισμούς σε συνδυασμό με την διεθνώς αναγνωρισμένη αναγκαιότητα για εναλλακτικές antifouling ουσίες με αποτελεσματική μεν δράση αλλά με όσο το δυνατόν μικρότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Το κύριο συστατικό των antifouling βαφών είναι το TBT, του οποίου όμως η χρήση σύμφωνα με πρόταση της IMO (Διεθνής Θαλάσσιος Οργανισμός) θα πρέπει να απαγορευτεί το 2003. Μια από τις προτεινόμενες εναλλακτικές ουσίες είναι το Irgarol, για το οποίο όμως οι απόψεις δίστανται όσον αφορά την επικινδυνότητά του στο θαλάσσιο περιβάλλον. Μέσω αυτής της πτυχιακής γίνεται μια προσπάθεια θεωρητικής προσέγγισης του θέματος αυτού και μια εργαστηριακή συγκριτική αξιολόγηση του TBT και του Irgarol.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

- Εισαγωγή- Γενικά στοιχεία για την δράση του antifouling.....	6
- Γενικά.....	7
- Τύποι Βαφών με τριβουτυλ-κασσίτερο.....	9
- Βαφές τριβουτυλ-κασσίτερο τύπου free association.....	9
- TBT Self Polishing Copolymer Paints.....	9
- Ειδικότερα για το TBT	10
- TBT και γενικά για την ουσία.....	14
- Ιδιότητες του TBT.....	15
- Απαγόρευση του TBT.....	18
- Περιβαλλοντικές ανησυχίες και κανονισμοί.....	19
- Η τοξικότητα των Βιοκτόνων ουσιών.....	22
- Περιβαλλοντική ρύπανση.....	24
- Προσπάθεια για εναλλακτικές βαφές.....	27
- Συζήτηση.....	27

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

- Irgarol- χημικός τύπος και γενικά για την ουσία.....	30
- Ειδικότερα για το Irgarol.....	32
- Ιδιότητες του Irgarol 1051.....	33
- Επιπλέον πληροφορίες.....	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

- ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ANTIFOULING ΒΙΟΚΤΟΝΑ.....	36
- Εναλλακτικά βιοκτόνα.....	36
- Ο χαλκός στο υδάτινο περιβάλλον.....	36
- Οργανικές Ενισχυτικές Βιοκτόνες Ουσίες.....	38
- Αποικοδόμηση και τοξικότητα.....	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

- Νομοθεσία.....	44
- Ιστορική πλευρά.....	45
- Ηνωμένες Πολιτείες.....	45
- Γαλλία	47
- Ηνωμένο Βασίλειο.....	47

– Ελβετία και Αυστρία.....	48
– Γερμανία.....	48
– Ιαπωνία.....	48
– Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Κοινότητας.....	49
– Η επιτροπή του Παρισιού.....	50
– Η συνθήκη της Βαρκελώνης.....	50
– Η συνθήκη του Λονδίνου.....	51
– Σενάριο σταδιακής απόσυρσης για 5 χρόνια από την IMO.....	51
– Οι επιδράσεις της ισχύουσας ρυθμιστικής πολιτικής και πρακτικής.....	52
– Οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.....	52
– Μελλοντικοί κανονισμοί της MEPC, IMO.....	53
– Συνοπτική παρουσίαση των κανονισμών για το TBT ανά χώρα.....	53

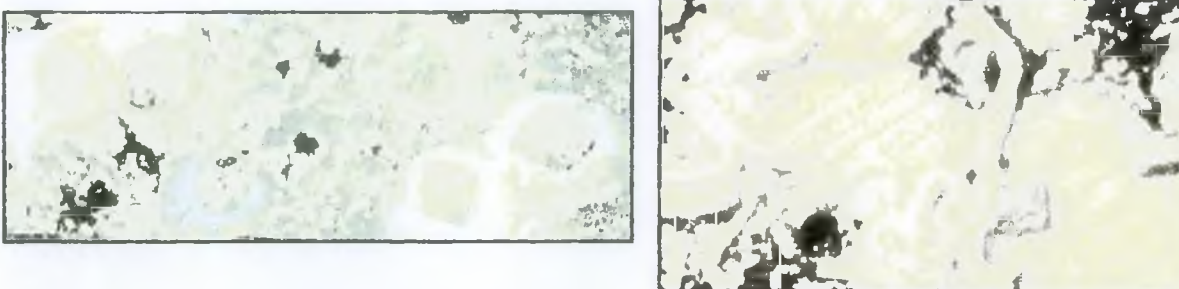
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

– Artemia.....	57
– Η Artemia ως οργανισμός δοκιμών σε μελέτες τοξικότητας.....	58
– Πειραματικό πρωτόκολλο.....	61
– Προετοιμασία θαλασσινού νερού.....	61
– Αποθήκευση του θαλασσινού.....	63
– Η εκκόλαψη των κύστεων άρχισε 48h πριν την έναρξη του test τοξικότητας... ..	63
– Μεταφορά των προνυμφών.....	64
– Προετοιμασία σειράς διαλυμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις της υπό μελέτη τοξικής ουσίας.....	65
– Range finding test.....	67
– Stock διάλυμα.....	68
– Λοιπές συγκεντρώσεις.....	68
– Definitive test (οριστικό test).....	69
– Μεταφορά των διαλυμάτων στις κυψελίδες.....	70
– Μεταφορά των προνυμφών στις κυψελίδες.....	71
– Υπολογισμός ορίου συγκέντρωσης τοξικότητας ουσίας.....	73
– Για το TBT.....	74
– Για το Irgarol.....	75
– Αποτελέσματα.....	76
– Βιβλιογραφία.....	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Εισαγωγή – Γενικά στοιχεία για την δράση των **antifouling**

Το fouling, δηλαδή η ανάπτυξη υδρόβιων φυτών και ζώων σε επιφάνειες που καλύπτονται ή βρέχονται από θαλασσινό νερό, είναι ένα φυσικό φαινόμενο, το οποίο παρατηρείται συνεχώς και έντονα στο θαλάσσιο περιβάλλον (εικ.1 και 2). Στα ποντοπόρα πλοία το fouling οδηγεί σε μια σημαντική αύξηση της κατανάλωσης των καυσίμων, καθώς και σε μείωση της ταχύτητας και της ικανότητας ελιγμών. Το πρόβλημα του fouling απασχολεί έντονα και τους ιχθυοκαλλιεργητές, οι οποίοι σε μικρό χρονικό διάστημα από την λειτουργία των μονάδων τους βλέπουν τις εγκαταστάσεις τους να καλύπτονται από φύκια, μύδια και διάφορα θυσανόποδα που προσθέτουν βάρος και τις καταπονούν. Το κύριο όμως πρόβλημα είναι η ανάπτυξη των οργανισμών αυτών στα δίχτυα που έχει ως αποτέλεσμα εκτός από την φθορά τους, την κακή κυκλοφορία του νερού, τις διακυμάνσεις στη συγκέντρωση του οξυγόνου και της θερμοκρασίας. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος χρησιμοποιούνται οι antifouling βαφές. Ως πιο αποτελεσματικές θεωρούνται οι TBT SPC (Self -Polyshing Copolymer) βαφές στις οποίες το βιολογικώς δραστικό συστατικό είναι συνδεδεμένο χημικά με πολυμερή αλυσίδα και η ελεγχόμενη και αργή υδρόλυση στην ενεργή ζώνη της επιφάνειας της βαφής εξασφαλίζει σταθερή και πολύ αργή απελευθέρωση TBT.



Εικ. 1 και 2 : Ανάπτυξη πεταλίδων και εδραίων πολύχαιτων σε βυθισμένες επιφάνειες.

Πολλές από τις βαφές του εμπορίου που έχουν ως δραστικό συστατικό το TBT δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς. Όσον αφορά την τοξικότητά τους αυτή έχει μελετηθεί μόνο σε βραχυπρόθεσμη ή οξεία βάση και όχι σε μακροπρόθεσμη ή χρόνια βάση που είναι πιο σωστό για τις antifouling βαφές. Επιστήμονες έχουν προσδιορίσει μερικές από αυτές τις χημικές ουσίες (συστατικά των βαφών) στο περιβάλλον και σε συγκεντρώσεις

αντίστοιχες της συγκέντρωσης οξείας τοξικότητας για τους θαλάσσιους οργανισμούς. Το Irgarol R 1051 βρέθηκε στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις που έφταναν τα επίπεδα οξείας τοξικότητας για τη θαλάσσια ζωή (Tolosa και Readman 1996, Tolosa et.al. 1996, Gough et.al. 1994, Readman 1996). Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι παρουσιάζει σταθερότητα στο θαλάσσιο περιβάλλον. Μοντέλα πρόβλεψης οξείας και χρόνιας επικινδυνότητας του Sea-Nine R 211 έδειξαν επίσης ότι μπορεί να θέσει σε άμεσο ή χρόνιο κίνδυνο τους υδρόβιους οργανισμούς σε μερικές τοποθεσίες. Αντίθετα, συγκεντρώσεις του TBT που μετρήθηκαν στα νερά της Αμερικής από το 1991 έδειξαν ότι δεν παρουσιάζουν κίνδυνο οξείας τοξικότητας στους υδρόβιους οργανισμούς. Από το 1994 έως και το 1996 παρατηρήθηκαν επίπεδα χαμηλού κινδύνου χρόνιας τοξικότητας και μόνο σε βιομηχανοποιημένες περιοχές (Cardwell et. al. 1999). Όπως προκύπτει και από τα παραπάνω δεδομένα, εύλογη είναι η ανησυχία για το αν οι εναλλακτικές ουσίες είναι λιγότερο επικίνδυνες από το TBT. Κάθε εναλλακτικό του TBT πρέπει να αξιολογηθεί συστηματικά πριν αποφασισθεί ότι είναι λιγότερο επικίνδυνο, ειδικότερα αν ληφθούν υπόψη τα δεδομένα για το Irgarol R 1051 και το Sea-Nine R 211, τα οποία φαίνεται να αντικρούουν αυτήν την υπόθεση.

Η επιτροπή προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος του διεθνούς οργανισμού (IMO) προτείνει την απαγόρευση της χρησιμοποίησης όλων των antifouling συστημάτων (συμπεριλαμβανομένου του TBT συστήματος) τα οποία έχουν επικίνδυνες επιδράσεις στο περιβάλλον (IMO/ MEPC 40/1997). Αυτό απαιτεί ανάπτυξη antifouling συστημάτων με κριτήρια την απόδοση και την όσο το δυνατόν μικρότερη αρνητική επίδραση στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επίσης, απαιτείται η ανάπτυξη ενός πολυμερούς συστήματος το οποίο θα προσφέρει ελεγχόμενη αποδέσμευση του antifouling βιοκτόνου χωρίς να προκαλεί επιδράσεις σε οργανισμούς και με μικρή δυνατότητα βιοσυσσώρευσης.

Γενικά

Είναι διεθνώς αναγνωρισμένη η αναγκαιότητα για αποτελεσματικά antifouling που θα εμποδίζουν την εγκατάσταση και ανάπτυξη των υδρόβιων οργανισμών σε βυθισμένες επιφάνειες – κατασκευές όπως ιχθυοκλωβοί, επιφάνειες σκαφών, εγκαταστάσεις άντλησης πετρελαίου. Η ανάγκη αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική στη Ναυσιπλοΐα. Το fouling στο κέλυφος του πλοίου οδηγεί στην αύξηση της τριβής μεταξύ

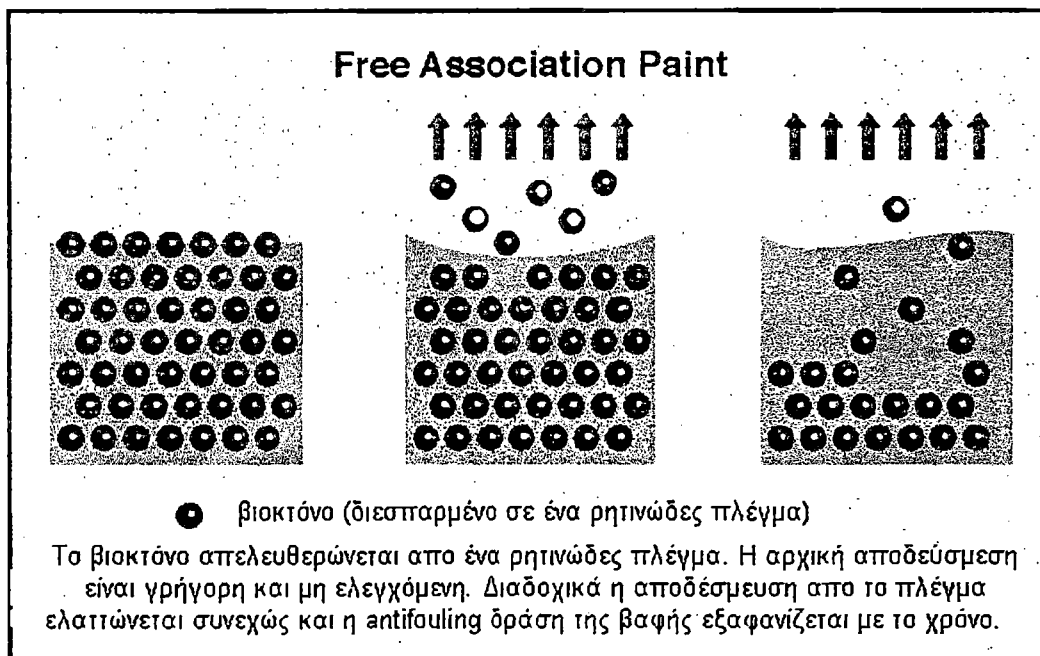
της επιφάνειας του σκάφους και του νερού, προκαλώντας « τραχύτητα » στην επιφάνεια του. Αυτό, σε συνδυασμό με το αυξημένο βάρος των οργανισμών (fouling) που είναι προσκολλημένοι στην επιφάνεια του σκάφους και μπορεί να επιφέρει σημαντική αύξηση στη κατανάλωση καυσίμου. Ένα στρώμα φυκών πάχους 1mm θα αυξήσει την τριβή κατά 80% προκαλώντας 15% μείωση της ταχύτητας του, ενώ μια κατά 5% αύξηση του fouling σε δεξαμενόπλοια χωρητικότητας 250,000 dwt αυξάνει την κατανάλωση καυσίμου κατά 17% (MER, 1996b).

Χημικές ουσίες όπως οι όργανο-υδραργυρικές ενώσεις, ο μόλυβδος, το αρσενικό και το DDT έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί ως antifouling. Παρόλα αυτά οι ουσίες αυτές θέτουν σε κίνδυνο τόσο το περιβάλλον όσο και την υγεία του ανθρώπου και για το λόγο αυτό από τις αρχές του '60 οι βιομηχανίες βαφών άρχισαν σταδιακά να τις αποσύρουν (Bennett, 1996). Κατά το μεγαλύτερο τους ποσοστό αντικαταστάθηκαν από ενώσεις του tributyltin (TBT). Αρχικά το TBT ενσωματώθηκε στις 'free association paints' στις οποίες το βιοκτόνο ήταν διασπαρμένο σε ένα διαλυτό ρητινώδες πλέγμα, αλλά ο ρυθμός απελευθέρωσης του δεν μπορούσε να ρυθμιστεί. Έτσι, ενώ αρχικά ο ρυθμός απελευθέρωσης του ήταν υψηλός προσδίδοντας καλή antifouling απόδοση, σταδιακά όμως μειωνόταν και η δράση του έπαυε. Η εισαγωγή των νέου τύπου βαφών 'Self-Polishing Copolymer' (SPC) άρχισε στα μέσα του '70. Το TBT δεσμεύεται χημικά σε ένα πολυμερές ρητινώδες σύστημα μέσω οργανικού κασσιτερικού-εστερικού δεσμού. Η απελευθέρωση του βιοκτόνου από την επιφάνεια βαφής είναι αργή και σταθερή, ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης του δεσμού αυτού από την επαφή του με το θαλασσινό νερό. Αυτά τα συστήματα αποδείχτηκαν εξαιρετικά αποτελεσματικά. Η antifouling δράση τους έχει διάρκεια για πέντε ή και περισσότερων χρόνων με αποτέλεσμα να θεωρούνται διεθνώς ως τα πιο αποτελεσματικά antifouling που σχεδιάστηκαν ποτέ (Bosselmann, 1996). Υπολογίστηκε ότι η μείωση του κόστους καυσίμου και η λιγότερο συχνή ανάγκη καθαρισμού και βαψίματος των σκαφών αντιστοιχούσε σε 5.7 δις. δολάρια το χρόνο για την Ναυσιτολία στα μέσα της δεκαετίας του 90 (Rouhi, 1998). Έτσι, δεν είναι παράξενο που οι βαφές αυτές κυριάρχησαν στις διεθνείς αγορές και χρησιμοποιούνται από ποσοστό μεγαλύτερο του 70% του παγκόσμιου εμπορικού ναυτικού στόλου. Πριν από την εφαρμογή νομοθετικών περιορισμών στη χρήση τους, χρησιμοποιούνταν επίσης, από μικρά σκάφη όπως γιοτ, αλιευτικά σκάφη και βάρκες.

Τύποι Βαφών με τριβουτυλ-κασσίτερο

Βαφές τριβουτυλ-κασσίτερο τύπου free association

Από παλιά χρησιμοποιούνταν οι tributyltin (TBT)-free association βαφές. Free association είναι εκείνες οι βαφές όπου τα ενεργά συστατικά είναι διεσπαρμένα σε ένα ρητινώδες πλέγμα από το οποίο απελευθερώνονται (leach) αργά. Αυτός ο τύπος συστήματος βαφής αποτέλεσε τη βάση των περισσότερων παραδοσιακών antifouling βαφών, που χρησιμοποιούνται από τον περασμένο αιώνα. Είναι δύσκολος ο έλεγχος του ρυθμού απελευθέρωσης των βιοκτόνων από το free association paint system έτσι, ώστε να εξασφαλίζεται ένα σταθερό επίπεδο απελευθέρωσης. Οι βαφές που περιέχουν ελεύθερα συνδεδεμένα βιοκτόνα όπως ενώσεις του χαλκού και TBT έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων των βιοκτόνων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

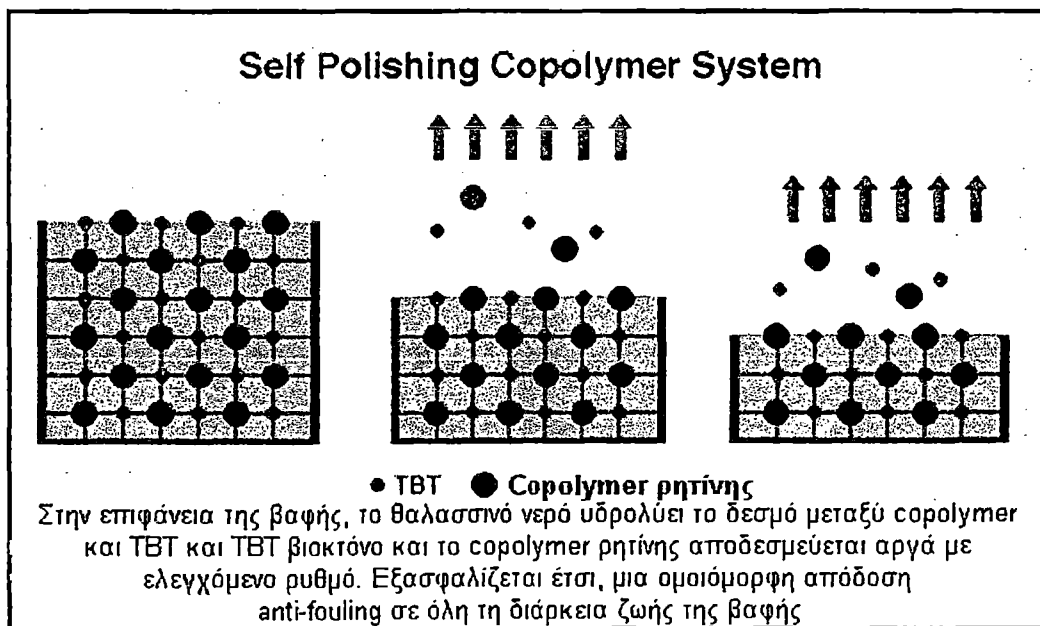


TBT Self Polishing Copolymer Paints

Σήμερα χρησιμοποιούνται κυρίως οι TBT self polishing copolymer (SPC) βαφές. Τα συμπολυμερή συστήματα βασίζονται στο συνδυασμό βιολογικών ενεργών ρητίνων και άλλων δραστικών συστατικών συνήθως TBT copolymer ρητίνες και ενώσεων του χαλκού. Το βιοκτόνο TBT είναι χημικά συνδεδεμένο ανάμεσα και σε ολόκληρο το

copolymer ρητινώδες σύστημα. Αυτή η επίστρωση σε πλοίο το οποίο έχει βαφτεί με TBT-SPC σύστημα βαφής αντιδρά με υδρόλυση με το θαλασσινό νερό, με αποτέλεσμα την αργή αποδέσμευση του TBT που εμποδίζει το fouling. Η απομένουσα επιφάνεια του συστήματος βαφής είναι μηχανικά αδύναμη και διαβρώνεται από το κινούμενο θαλασσινό νερό έχοντας σαν αποτέλεσμα την έκθεση μιας νέας κάθε φορά επιφάνειας του πολυμερούς TBT. Αυτή η πορεία υδρόλυσης/διάβρωσης επαναλαμβάνεται μέχρι να φύγει όλη η βαφή από την επιφάνεια και όλο το triorganotin βιοκτόνο εξαντληθεί. Η διαδικασία υδρόλυσης/διάβρωσης προσφέρει τρεις βασικές ιδιότητες του TBT copolymer συστήματος βαφής:

- Ικανότητα ελέγχου/ρύθμισης του ρυθμού αποδέσμευσης του βιοκτόνου
- Η διαδικασία διάβρωσης δημιουργεί πιο «λείες» επιφάνειες, δηλαδή αυτολείανση εξ' ου και self-polishing copolymer ή 'SPC' antifouling
- Μεγάλη διάρκεια ζωής



Ειδικότερα για το TBT

Το TBT είναι μια από τις οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου που μαζί με άλλες ενώσεις του που έχουν τρία οργανικά μόρια ενωμένα με τον κασσίτερο αποτελούν την πιο τοξική κατηγορία του. Οι κύριες χρήσεις των οργανικών ενώσεων του κασσιτέρου είναι: στην βιομηχανία των πετροχημικών-πλαστικών, σε αυτό τον τομέα διοχετεύεται

το 70% της παγκόσμιας παραγωγής του και το υπόλοιπο αφορά την χρήση του ως μυκητοκτόνου (γεωργικές καλλιέργειες), ως συντηρητικού ξύλου κατασκευών και ως προσθετικού στις θαλάσσιες βαφές για την αποτροπή του φαινομένου του fouling.

Μέχρι το 1990 προσδιορίστηκαν πάνω από 2000 οργανισμοί στους οποίους οφείλεται το fouling και στο παρελθόν για την αντιμετώπισή τους είχαν χρησιμοποιηθεί φύλλα μετάλλου από χαλκό και μόλυβδο και βαφές από χαλκό, μόλυβδο, αρσενικό και υδράργυρο που απορρίφθηκαν εξαιτίας της ισχυρής τοξικής επίδρασης που είχαν στους υδρόβιους οργανισμούς αλλά και στον άνθρωπο. Έτσι αυτή τη στιγμή τα πιο πολλά σκάφη που πλέουν στους ωκεανούς, τα ποτάμια και τις λίμνες έχουν στα ύφαλα τους TBT.

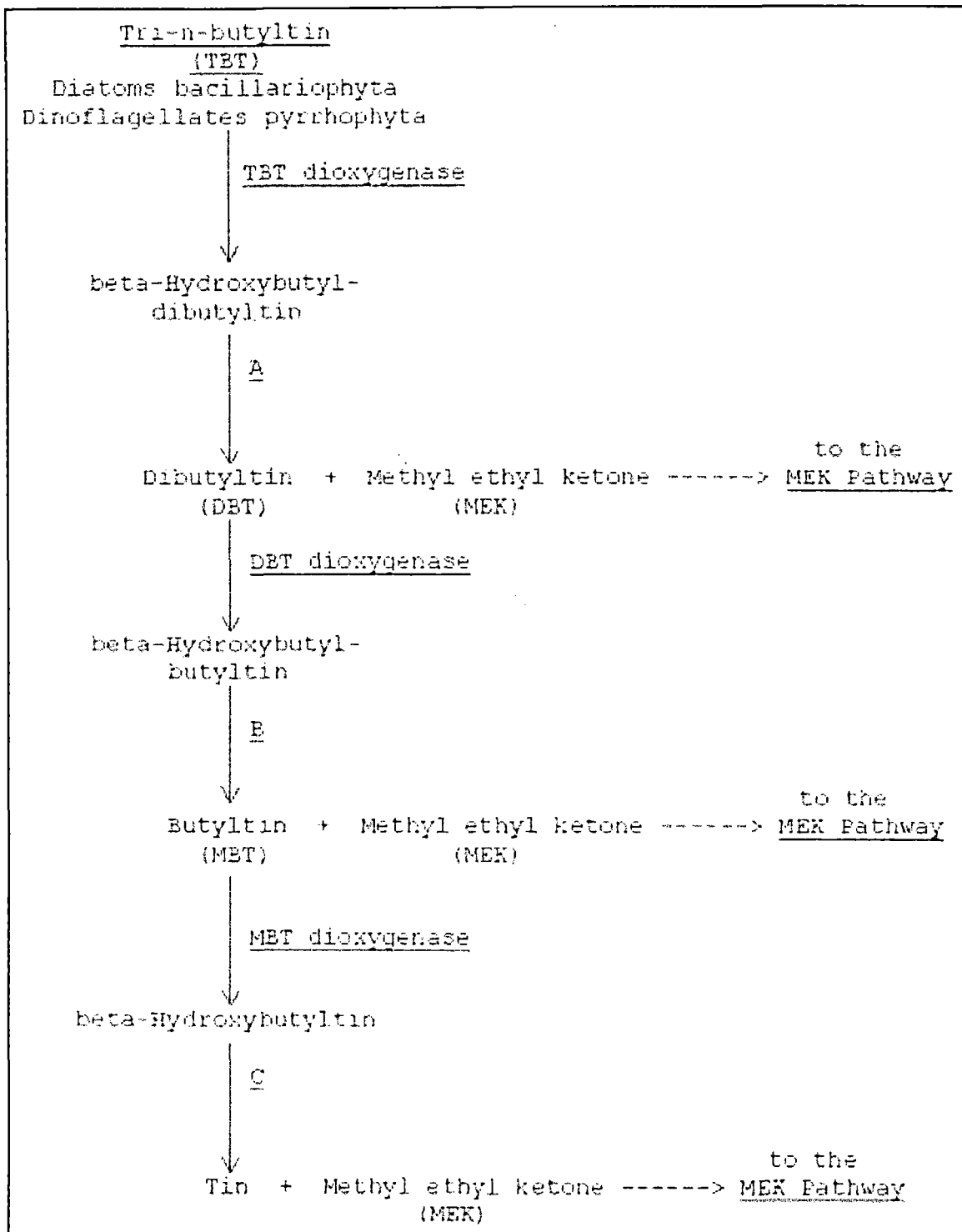
Το Tri-n-butyltin (TBT) χρησιμοποιείται ως antifouling στα ύφαλα των πλοίων. Η ρύπανση που προκαλείται από το TBT είναι εκτεταμένη στις παράκτιες περιοχές. Σε συγκεντρώσεις 1μg/l ή λιγότερο το TBT μπορεί να είναι τοξικό για πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των φυκών. Μερικά είδη μικροφυκών παρουσιάζουν ανοχή σε συγκεντρώσεις του TBT έως 25μg/l και διασπούν το TBT σε dibutyltin (DBT), butyltin (MBT), και σε ανόργανο κασσίτερο.

Τα παρακάτω διαγράμματα (1 και 2) παρουσιάζουν την αποικοδόμηση του TBT από μικροφύκη, διάτομα, δινωμαστιγωτά, πυροφύκη κλπ. Τα βήματα A, B και C πιθανόν να καταλύονται ενζυμικά. Η β-υδροξυλίωση κυριαρχεί κατά την διάσπαση του TBT αν και άλλοι τύποι υδροξυλίωσης είναι πιθανοί. Πολλοί οργανισμοί μπορούν να συμμετέχουν σε επόμενα στάδια αλλά αυτοί που σηματοδοτούν την έναρξη της διάσπασης είναι συγκεκριμένοι και φαίνονται στο διάγραμμα.

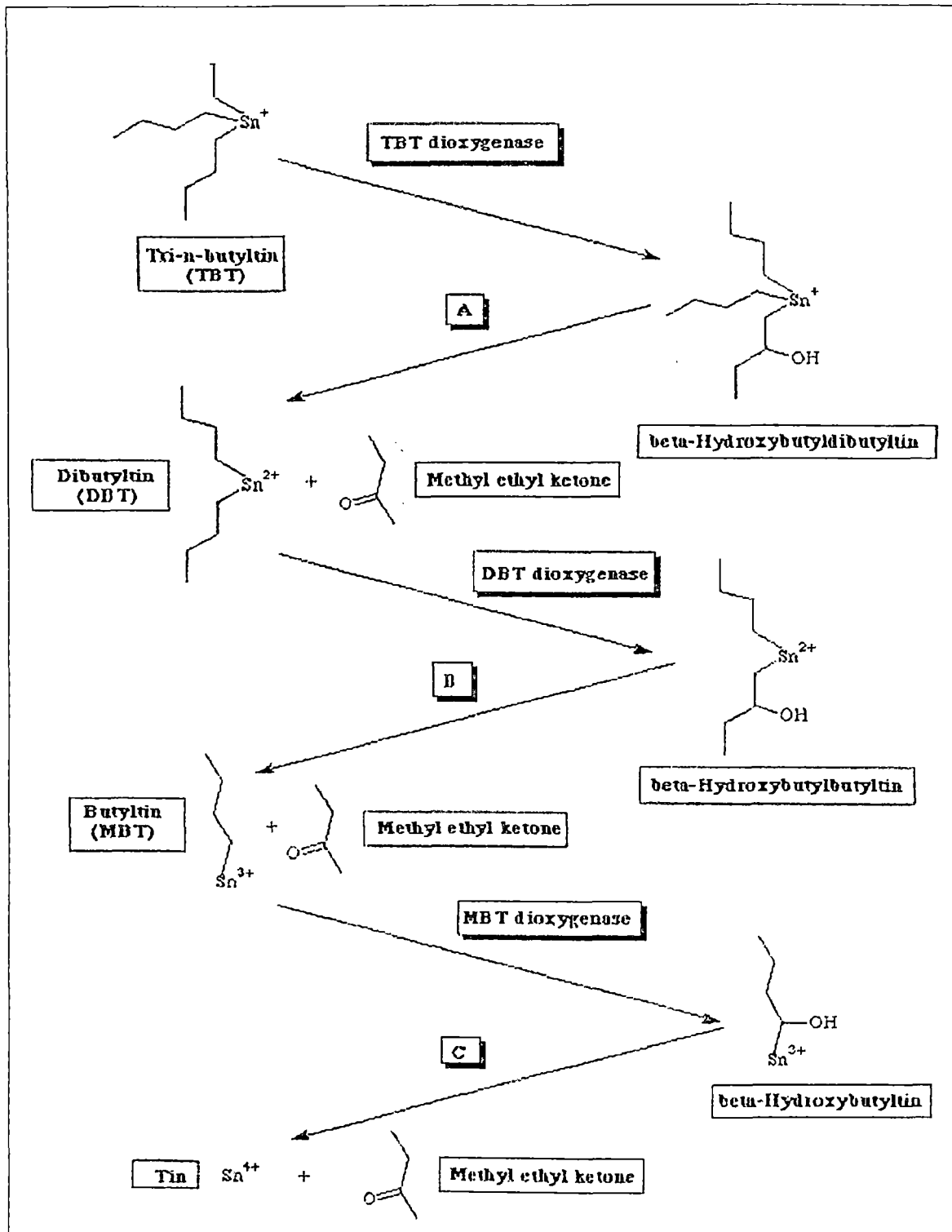
Το σύστημα TBT-SPC φαίνεται να είναι μοναδικό. Ο συνδυασμός του με την ελεγχόμενη υδρόλυση έχει ως αποτέλεσμα τη λείανση της επικαλυμμένης επιφάνειας, την αποτελεσματική βιοκτόνο δράση από το TBT και τη διατήρηση των καλών ιδιοτήτων της επίστρωσης.

Το TBT είναι χημικά δεσμευμένο με ένα πολυμερή σκελετό μέσω ενός οργανικού κασσιτερικού-εστερικού δεσμού. Η εστερική ομάδα υδρολύεται στο θαλάσσιο περιβάλλον απελευθερώνοντας δραστικό TBT στο νερό. Η υδρολυτική αντίδραση εξασφαλίζει το σταθερό και αργό ρυθμό απελευθέρωσης του TBT από την επιφάνεια.

Έτσι, σχηματίζεται ένα πολυμερές με ελεύθερες τις καρβοξυλικές ομάδες καθιστώντας την επιφάνεια υδρόφιλη. Καθώς η εξωτερική επιφάνεια της βαφής διαβρώνεται, εκτίθενται διαδοχικά νέα στρώματα του βιοκτόνου πολυμερούς.



Διάγραμμα 1: απεικόνιση της αποικοδόμησης του Tri-n-butyltin



Διάγραμμα 2: απεικόνιση της δημιουργίας δεσμών κατά την διαδικασία αποικοδόμησης

TBT και γενικά για την ουσία

Μέχρι το 1960 το TBT χρησιμοποιούταν ευρέως μέχρι τη διαπίστωση των αρνητικών επιπτώσεων του στους θαλάσσιους οργανισμούς. Το TBT εισέρχεται στο νερό και καθιζάνει ως αποτέλεσμα της αποδέσμευσης του από τα υπολείμματα της αφαιρούμενης βαφής πριν το εκ νέου βάψιμο του πλοίου ή με τη μορφή σκόνης που ξεπλένεται και δυστυχώς αφήνεται να εισέλθει στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Το 1982 η Γαλλία απαγόρευσε τη χρησιμοποίηση του TBT σε σκάφη μικρότερα των 25m. Λίγο αργότερα και οι Η.Π.Α., Αγγλία, Ν. Ζηλανδία, Νορβηγία εφάρμοσαν την απαγόρευση αυτή. Το 1989 οι New South Wales, Queensland, Tasmania απαγόρευσαν τη χρησιμοποίηση του TBT σε σκάφη μικρότερα των 25m ενώ σε μεγαλύτερα των 25m επιτράπηκε η χρήση του, εφόσον ο ρυθμός αποδέσμευσης του δεν ήταν μεγαλύτερος από $5 \mu\text{gTBT}/\text{cm}^2/\text{μέρα}$. Η Αμερική με πρόσφατο νόμο απαγόρευσε τη χρησιμοποίηση του TBT σε σκάφη όχι από αλουμίνιο μικρότερα των 65 ποδιών.

Πολλές εταιρείες ερευνούν την αντικατάσταση των βαφών TBT με εναλλακτικές ενώ μία Ιαπωνική εταιρεία προσπαθεί να αναπτύξει μία μέθοδο όπου με ηλεκτρικά ρεύματα να εμποδίζεται η προσκόλληση των θαλάσσιων οργανισμών στις πλευρές των πλοίων.

Ο χαλκός χρησιμοποιείται σε πολλές antifouling βαφές και είναι τοξικός για τους θαλάσσιους οργανισμούς σε επίπεδα μεγαλύτερα των 30mg/k στη λάσπη.

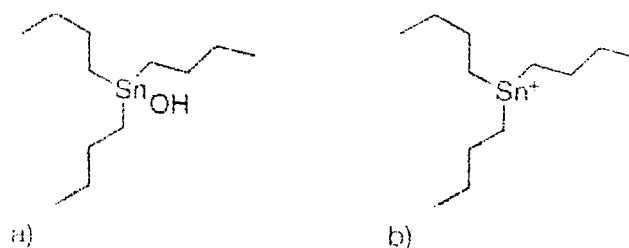
Το TBT είναι ίσως το πιο τοξικό χημικό που ποτέ εισήχθη στο νερό. Επίσης, είναι ενδιαμέσα ως λίγο τοξικό για τα θηλαστικά. Μέσω της εισπνοής παρεμποδίζεται η αναπνοή προκαλώντας πονοκεφάλους, αδυναμία, ρίγη και αστάθεια. Η μικρότερη συγκέντρωση που εισπνεόμενη προκαλεί τοξικότητα στον άνθρωπο είναι 10 ppm για 5 λεπτά. Υπάρχει έλλειψη σε δεδομένα σχετικά με την επίδραση του TBT στα θηλαστικά σε ότι αφορά στην αναπαραγωγή, ανάπτυξη και μεταλλαξιγένεση. Οι εργαζόμενοι στα Ναυπηγεία που εκτίθενται σε σκόνη/ατμούς του TBT υποφέρουν από αναπνευστικά προβλήματα, καθώς και από ερεθισμούς του δέρματος, πονοκεφάλους, συμπτώματα αντίστοιχα της γρίπης/κρυολογήματος, κούραση, ζαλάδες και στομαχικούς πόνους. Η έκθεση σε TBT μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό των ματιών, της επιδερμίδας, των βλεννογόνων και χρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει βλάβες στη λειτουργία του ήπατος και των νεφρών (Extension Toxicology Network, Cornell University, Michigan State University, Oregon State University and University of California at Davis, 1998).

Έχει τοξικές επιδράσεις στους θαλάσσιους οργανισμούς (στρείδια, καρκινοειδή, dogwelks) και είναι πολύ σταθερό στα ιζήματα με χρόνο ημιζωής περίπου 15 ετών. Τα θηλυκά βενθικά γαστερόποδα (mud snails) και τα dogwelks αναπτύσσουν αρσενικά χαρακτηριστικά όταν εκτίθενται σε συγκεντρώσεις TBT μικρότερες των 3ppb. Επίσης, τα αυγά της ιριδίτσουσας πέστροφας θανατώνονται μετά από 10-12 μέρες όταν εκτεθούν σε 5 ppb TBT. Παρατηρήθηκαν μείωση της ανάπτυξης και αλλαγές στο ήπαρ σε ιχθύδια πέστροφας που εκτέθηκαν σε χαμηλά επίπεδα του TBT-chloride. Το TBT βιοσυσσωρεύεται σε στρείδια, μύδια, καρκινοειδή, μαλάκια, ψάρια και φύκη. (Extension Toxicology Network, Cornell University, Michigan State University, Oregon State University and University of California at Davis, 1998).

Κάτω από αερόβιες συνθήκες το TBT αποικοδομείται σε 1-3 μήνες, ενώ σε αναερόβιες (παρατηρούνται στο βούρκο) παραμένει αναλλοίωτο για περισσότερο από δύο χρόνια. Είναι γνωστό ότι το TBT παραμένει σταθερό στο ιζήμα για δεκαπέντε χρόνια. Το TBT δεσμεύεται έντονα σε καθιζάνοντα υλικά όπως μικροσκοπική οργανική ύλη ή ανόργανα ιζήματα όπως άργιλος. (Extension Toxicology Network, Cornell University, Michigan State University, Oregon State University and University of California at Davis, 1998).

Ιδιότητες του TBT

Λόγω της αποδέσμευσης των ενώσεων του TBT (εικόνα 3) στο περιβάλλον από τη χρήση του σε antifouling επιστρώσεις για την προστασία του ξύλου και άλλων υλικών, σημαντικές έρευνες για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και την τύχη του έχουν οδηγήσει σε ένα μεγάλο αριθμό δημοσιεύσεων. Μέχρι το 1975 οι οργανικές ενώσεις του κασσίτερου θεωρούνταν περιβαλλοντικά αβλαβείς μια που η βιοσυσσώρευση τους και η ικανότητα τους να παρεμβαίνουν στο ενδοκρινικό σύστημα κάποιων οργανισμών δεν ήταν ακόμα γνωστές. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι δείκτες επικινδυνότητας και η κατάταξη του με βάση αυτούς σε σύγκριση με άλλα βιοκτόνα.



Εικ.3 δομή ενώσεων του tributyltin a) TBT-OH και β) TBT⁺ όπως εμφανίζεται στα φυσικά νερά

	Ρυθμός αποδέσμευσης	Χωροχρονική διακύμανση	Βιοσυσσώρευση	Βιολογική δραστηριότητα	Εναπομένουσα αβεβαιότητα
TBT acrylate	2a	2b	4a	4a	1
Άλλες ενώσεις του TBT	3b	2b	4a	4a	1
Cu acrylate	3d	3d	3a	3c	3
Άλλες ενώσεις του Cu	4c	3d	3a	3c	3
Irgarol 1051	2b	2c	3c	2b	3
Sea-Nine 911	2b	3c	3c	3d	3
Zinc pyrithione	2b	3d	2d	3d	4

Πίνακας 1: ταξινόμηση με βάση δείκτες επικινδυνότητας πέντε βιοκτόνων σε κλίμακα από το 1 έως το 4. Τα γράμματα δίπλα από τους αριθμούς εκφράζουν την αβεβαιότητα κρίσης όπου a η μικρότερη και d η μεγαλύτερη αβεβαιότητα.

Ρυθμός αποδέσμευσης: οι ενώσεις του tributyltin, όπως το (TBT)₂O, TBTCI ή TBTF ενσωματώνονται στο συγκολλητικό μέσο (binder) επιστρώσεων με απλή ανάμιξη («Free Association Paints») και /ή με δημιουργία δεσμών σε ένα ακρυλικό/μεθακρυλικό copolymer ('Self-Polishing Copolymer', SPC). Λόγω της σταθερότερης και μακροβιότερης χημικά ελεγχόμενης αποδέσμευσής του από τις επιστρώσεις TBT του δεύτερου τύπου και σε συνδυασμό με την ευκολότερη εφαρμογή του, η τεχνολογία αυτή προτιμάται επί του παρόντος. Ο ρυθμός αποδέσμευσης του TBT έχει περιοριστεί σε 4(5) μg cm² d⁻¹ στις Η.Π.Α., τον Καναδά και τη Σουηδία (Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία). Ο ρυθμός αποδέσμευσης μετρημένος κατευθείαν από το κέλυφος ήταν 0.35 μg cm² d⁻¹ μετά από δύο με τρεις εβδομάδες. Ο ρυθμός αποδέσμευσης για τις επιστρώσεις τύπου TBT-SPC θεωρείται χαμηλός με πολύ μικρό ποσοστό αβεβαιότητας.

Για άλλους τύπους επιστρώσεων που περιέχουν TBT, οι αρχικοί ρυθμοί αποδέσμευσης πρέπει να είναι υψηλότεροι για να εξασφαλίζεται η μακροβιότητα του. Οι ρυθμοί αυτοί θεωρούνται υψηλοί με μικρό ποσοστό αβεβαιότητας.

Χωροχρονική διακύμανση: η χημική συγγένεια του TBT με μικροσκοπικά υλικά είναι

μέτρια. Οι σταθερές διακύμανσης K_d μεταξύ θαλασσινού/γλυκού νερού και ιζήματος κυρίως κυμαίνονται μεταξύ $1 \cdot 10^3$ και $3 \cdot 10^3$ L/Kg. Με βάση το πρότυπο ισορροπίας που περιγράφεται παραπάνω, το 3.2 μέχρι 9 τοις εκατό της συνολικής ποσότητας παραμένει στο νερό. Η διασπορά TBT είχε χαρακτηριστεί ως « σημαντικό ποσοστό και στο νερό και στο ίζημα ». Η αποικοδόμηση του TBT στο θαλασσινό νερό συνήθως λαμβάνει χώρα με χρόνο ημιζωής από λίγες ημέρες έως λίγες εβδομάδες, μειούμενο σε σχέση με την θερμοκρασία. Το TBT έχει επίσης παρατηρηθεί ότι αποικοδομείται στα θαλασσινά ιζήματα αλλά ο χρόνος ημίσειας ζωής κυμαίνεται μεταξύ 4 και 6 εβδομάδων. Το TBT ταξινομείται ως σταθερό τόσο στο ίζημα όσο και στο θαλασσινό νερό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ταξινόμησης που φαίνονται στο πίνακα 2, η χωροχρονική του διακύμανση είναι χαμηλή. Η παράλειψη της εκτίμησης της προσρόφησης του σε διαλυμένη και μακροσκοπική οργανική ύλη στη στήλη του νερού και της πολύπλοκης αλληλεπίδρασης μεταξύ του υδροφοβικού και ιοντικού δυναμικού αντίδρασης του TBT καταλήγουν σε μια αβεβαιότητα, η οποία χαρακτηρίζεται συγκριτικά χαμηλή.

	Όχι σταθερό	Σταθερό μόνο στο νερό	Σταθερό μόνο στο ίζημα	Σταθερό και στο νερό και στο ίζημα
Κυρίως στο νερό	1	3	2	3
Κυρίως στο ίζημα	1	2	3	3
Σημαντικές ποσότητες στο νερό και στο ίζημα	2	3	3	4

Πίνακας 2: μαθηματικός πίνακας αξιολόγησης της χωροχρονικής διακύμανσης από την κατανομή ισορροπίας σταθερότητας σε κλίμακα από το 1 έως 4.

Βιοσυσσώρευση: οι συντελεστές βιοσυσσώρευσης BCF ποικίλουν κατά πολύ ανάλογα με το είδος του οργανισμού. Οι τιμές του BCF για τα ψάρια και τα φύκη είναι υψηλές έως πάρα πολύ υψηλές τιμές, πάνω από 100 έως 1000. Για τα διηθητικά μαλάκια έχουν αναφερθεί τιμές πάνω από 100.000. Η ικανότητα μεταβολισμού του TBT έχει αναφερθεί ότι είναι η μεγαλύτερη στα ανώτερα ζώα, ειδικά στα σπονδυλωτά. Η βιομεγέθυνση του TBT κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας έχει θεωρηθεί ασήμαντη. Η δυνατότητα βιοσυσσώρευσης του TBT θεωρείται πολύ υψηλή με πολύ χαμηλή εναπομένονσα αβεβαιότητα.

Βιολογική δραστηριότητα: συγκεντρώσεις του TBT όπου κατά προσέγγιση 10% των ειδών διαφόρων ταξινομικών ομάδων εκδηλώνουν συμπτώματα οξείας τοξικότητας που κυμαίνονται από 5ng/l (ζωοπλαγκτόν) μέχρι 2μg/l (ψάρια). Οι συγκεντρώσεις ενώσεων ακόμα και σε ίχνη TBT προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις σε επίπεδο πληθυσμών σε ποικιλία μυδιών και γαστερόποδων. Διαπιστώθηκε πως η αύξηση του ποσοστού των γαστερόποδων με αρσενικά όργανα αναπαραγωγής οφείλεται πιθανότατα στην χρόνια έκθεσή τους σε 2ng/l TBT. Οι βιοχημικές οδοί δράσης του σε μικρομοριακές συγκεντρώσεις περιλαμβάνουν τοξικότητα μεμβρανών σε κύτταρα ηπατόματος ψαριών, διαταραχή της ομοιόστασης του Ca^{+2} και επαγωγή της απόπτωσης των θυμοκυττάρων (ανοσοτοξικότητα), αναστολή της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης και φωτοφωσφορυλίωσης (ATP-σύνθεση στα μιτοχόνδρια και τους χλωροπλάστες) αναστολή της αντλίας ιόντων, συμπεριλαμβανομένης της αντλίας $Na^+ / K^+ -ATP$ ασης και αναστολή του συστήματος κυτόχρωματος P_{450} . Ο συνδυασμός του θετικού φορτίου με την υψηλή λιποφιλικότητα φαίνεται ότι τελικά ευθύνεται για τις επιπτώσεις της μεταφοράς ιόντων στις μεμβράνες. Η βιολογική δραστηριότητα χαρακτηρίζεται ως υψηλή, αλλά η εναπομένουσα αβεβαιότητα είναι πολύ μικρή.

Εναπομένουσα αβεβαιότητα: δημοσιεύσεις και δεδομένα σχετικά με όλες τις απόψεις που αφορούν την εκτίμηση του κινδύνου είναι άφθονα. Παρόλα αυτά ερωτήματα σχετικά με την βιοσυγκέντρωση και την χωροχρονική διακύμανση απομένουν να απαντηθούν. Η συνολική εναπομένουσα αβεβαιότητα είναι πολύ χαμηλή.

Η απαγόρευση του TBT

Υπάρχει ανησυχία ότι οι βιοκτόνες ουσίες στις antifouling βαφές οι οποίες θα αντικαταστήσουν το TBT μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές ζημιές στο περιβάλλον. Η κυριαρχία των TBT βαφών στις διεθνείς αγορές ανέστειλε την έρευνα για εναλλακτικά προϊόντα, αλλά η απαγόρευση του TBT (πιθανόν από το 2003) τους προκάλεσε το ερευνητικό ενδιαφέρον πολλών αρμόδιων φορέων. Επίσης, ιδιαίτερη ανησυχία υπάρχει για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των βιοκτόνων, οι οποίες μπορεί να αυξήσουν την τοξική τους δράση. Έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση ενώσεων triazines (Irgarol) ως antifoulant ευθύνεται για τα επίπεδα αυτού του βιοκτόνου στο περιβάλλον το οποίο επηρεάζει την πρωτογενή παραγωγή. Γι' αυτό το λόγο υπάρχει διαφωνία για την απαγόρευση των TBT antifoulants μέχρι να αποδειχθεί ότι τα εναλλακτικά προϊόντα

είναι λιγότερα επιβλαβή για το περιβάλλον. Ως αποτέλεσμα των ρυθμιστικών κανονισμών και της ανάπτυξης της τεχνολογίας για τις βαφές, τα επίπεδα TBT στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι τώρα μικρά και μπορεί να μειωθούν περισσότερο.

Περιβαλλοντικές ανησυχίες και κανονισμοί

Υπάρχουν περιβαλλοντικά οφέλη από δραστικά antifouling όπως είναι τα TBT-based antifoulants. Η μικρότερη κατανάλωση καυσίμων οδηγεί σε χαμηλότερη εκπομπή αέριων ρύπων υπεύθυνων για το φαινόμενο του « θερμοκηπίου » και της όξινης βροχής (Bennett, 1996). Τα πλοία θεωρούνται σημαντική πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε παγκόσμια κλίμακα (Corbett και Fischbank, 1997), γι' αυτό η χρησιμοποίηση αποτελεσματικών antifouling συνεισφέρει σημαντικά στις προσπάθειες μείωσής τους. Αποτελεσματικά antifouling είναι επίσης απαραίτητα για να εμποδίσουν την εξάπλωση των εισβαλλόντων ειδών (μη-ενδημικών) δια μέσου των ωκεανών. Αρχικά, εθεωρείτο ότι τα περισσότερα από αυτά τα είδη ταξίδευαν μεταφερόμενα από το νερό που χρησιμοποιείται ως έρμα (ballast water). Παρόλα αυτά ισχυροποιείται η άποψη ότι ο κυριότερος τρόπος μεταφοράς τους είναι από τις επιφάνειες των σκαφών (fouled), (Reise *et. al.*, 1999) και σύμφωνα με τον Eno και τους συνεργάτες του (1997), περισσότερα από τα εισβάλλοντα είδη βρέθηκαν στα παράκτια νερά της Βρετανίας κυρίως μέσω του οπ fouled hull παρά από το ballast water, (πίνακας 3). Γενικά, επικρατεί η αντίληψη ότι τα εισβάλλοντα είδη αποτελούν απειλή για την ενδημική υδρόβια βιοποικιλότητα και μπορεί να προκαλέσουν την εξαφάνιση ενδημικών ειδών λόγω ανταγωνισμού, θήρευσης ή μέσω εισαγωγής ασθενειών (Bartley και Minchin, 1996). Μερικά από αυτά γίνονται αιτία ή απειλή σοβαρής περιβαλλοντικής ή οικονομικής ζημιάς. Για παράδειγμα, η εισαγωγή του Ευρωπαϊκού πράσινου καβουριού *Carcinus maenas* απείλησε τους τοπικούς πληθυσμούς καβουριών στις δυτικές ακτές της βόρειας Αμερικής (Dumbauld και Kauffman, 1998) η μέδουσα *Mnemiopsis leidyi* προκάλεσε την κατάρρευση των αποθεμάτων σαρδέλας στη Μαύρη Θάλασσα (Harbison και Volonik, 1994), ο πολύχαιτος *Sabella spallanzanii* αποτέλεσε την κύρια απειλή για τα αποθέματα των χτενιών στο Port Philip Bay, στην Αυστραλία (Bonny, 1995) και η πεταλίδα *Crepidula fornicata* είναι το κύριο παράσιτο των πληθυσμών των στρειδιών στην Ευρώπη (Blanchard, 1995).

Υπάρχει όμως και περιβαλλοντικό κόστος από την χρησιμοποίηση TBT-based βαφών. Το ιδανικό antifouling βιοκτόνο θα είναι αυτό το οποίο έχει τη μέγιστη

Πίνακας 3: πιθανές κύριοι οδοί εισαγωγής μη ενδημικών ειδών θαλάσσιας χλωρίδας και πανίδας που βρέθηκαν στα νερά της Αγγλίας

	Ο αριθμός των εισβαλλόντων ειδών στα νερά της Βρετανίας	Εισβάλλοντα είδη (%)
Ballast water	9	17.6
Ballast water and fouled ships' hulls	6	11.8
Fouled flying boats	1	2.0
Fouled ships' hulls	12	23.5
Drinking water barrels	1	2.0
Deliberate commercial introductions	4	7.8
Unintentional introductions with mariculture	16	31.4
Unknown	2	3.9

Πηγή Εno και οι συνεργάτες του, 1997.

απόδοση στην επιφάνεια της βαφής αλλά, θα αποικοδομείται σε αβλαβή παραπροϊόντα αμέσως μετά την αποδέσμευση του στην υδάτινη στήλη. Δυστυχώς, το TBT αποικοδομείται με μικρότερο ρυθμό στο ίζημα από ότι είχε αρχικά προβλεφθεί. Διασπάτε στο νερό σε διάστημα ημερών ή ακόμα και εβδομάδων, αλλά η ημίσεια ζωή του στο ίζημα είναι θέμα μηνών ή ακόμα και χρόνων (Batley,1996). Ωστόσο, η βιοδιαθεσιμότητα του TBT στο ίζημα και συνεπώς ο κίνδυνος του για την υδρόβια ζωή, είναι πολύ λίγο γνωστά. Μια δεύτερη ανησυχία είναι ότι το TBT μπορεί ίσως να κάνει ζημιά στη θαλάσσια ζωή ακόμα και σε χαμηλές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις (Alzieu,1996). Η χρησιμοποίησή του στις antifouling βαφές, ιδιαίτερα του τύπου free association, οδήγησε σε υψηλές συγκεντρώσεις TBT στην υδάτινη στήλη, στο ίζημα και στους ιστούς θαλάσσιων οργανισμών κατά την διάρκεια της δεκαετίας 1970 και 1980. Οι συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα υψηλές σε περιοχές όπου υπήρχε έντονη δραστηριότητα σκαφών ή βαρκών, όπως σε λιμάνια, μαρίνες και ναυπηγεία. Σοβαρές βιολογικές επιδράσεις ήταν αναπόφευκτες στις περισσότερες ρυπασμένες περιοχές αλλά έγιναν αντιληπτές μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα. Το TBT θεωρήθηκε υπεύθυνο για την ανώμαλη ανάπτυξη, το φτωχό αναπαραγωγικό αποτέλεσμα και την ανεπιτυχή αναπαραγωγή στα καλλιεργούμενα στρείδια *Crassostrea gigas* με αποτέλεσμα την κατάρρευση της στρειδοκαλλιέργειας στο Arcachon Bay της δυτικής Γαλλίας στην αρχή της δεκαετίας του 1980 (Alzieu,1998). Περίπου την ίδια χρονική περίοδο, η ρύπανση από TBT συνδεόταν με την μείωση του πληθυσμού των

dogwhelks, *Nucella lapillus* νοτιοδυτικά της Αγγλίας (Bryan *et. al.*, 1986). Στην περίπτωση αυτή προκλήθηκε το φαινόμενο γνωστό ως imposex.

Τα θηλυκά dogwhelks αναπτύσσουν τα αρσενικά χαρακτηριστικά, τα οποία επικρατούν πάνω στα δικά τους γεννητικά όργανα. Σε σοβαρές περιπτώσεις μπορεί να προκαλέσουν στειρότητα και ακόμα πρόωμο θάνατο. Παρόμοιες επιδράσεις περιγράφηκαν σε διάφορες περιπτώσεις ανά τον κόσμο και έτσι τα επίπεδα του TBT αποτελούν μια παγκόσμιο πρόβλημα (Ellis και Pattisina, 1990).

Δύο καινοτομίες οδήγησαν στην μείωση της ρύπανσης από TBT κατά την διάρκεια του 1980 και 1990. Αρχικά η αντικατάσταση των TBT 'Free Association' βαφών από βαφές SPC στα εμπορικά σκάφη είναι πιθανόν υπεύθυνη για την μείωση της ρύπανσης, η οποία περιγράφηκε σε περιοχές όπως το Sullon Voe και σε εμπορικά λιμάνια στην Ισλανδία (Nicholson και Evans, 1997 Svavarsson, *in press*). Δεύτερον, οι κανονισμοί οι οποίοι εφαρμόστηκαν από πολλές κυβερνήσεις, απαγορεύοντας την χρησιμοποίηση TBT-based βαφών σε σκάφη μήκους μικρότερα των 25m, είχαν υψηλή αποτελεσματικότητα στην μείωση της ρύπανσης στα παράκτια νερά. Η Γαλλική κυβέρνηση ήταν η πρώτη που τους εφάρμοσε το 1982, λόγω της ανησυχίας της για τις στρειδοκαλλιέργειες αλλά παρόμοιοι κανονισμοί εφαρμόστηκαν από την Βόρεια Αμερική, την Αυστραλία, την Νέα Ζηλανδία, την Νότια Αφρική, το Χονγκ-Κονγκ και οι περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες στα τέλη του 1980 και στις αρχές του 1990 (Stewart, 1996). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των επιπέδων του TBT στην υδάτινη στήλη, στο ίζημα και στους ιστούς των θαλάσσιων οργανισμούς όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα προγραμμάτων παρακολούθησης ανά τον κόσμο (Evans *et.al.*, 1995; Evans, 1999a). Παρόλα αυτά υπάρχει ανησυχία σχετικά με τον εντοπισμό του butyltin στα θαλάσσια σπονδυλωτά. Αυτό περιλαμβάνει ψάρια, θαλάσσια πουλιά (Guruge *et al.*, 1996) και θαλάσσια θηλαστικά (Iwata *et. al.*, 1994; Kannan *et. al.*, 1996). Ο Kannan και οι συνεργάτες του, (1997) πρότειναν ότι το TBT μπορεί να καταστέλλει το ανοσοποιητικό σύστημα σε αυτά τα ζώα, όμως η σχέση αυτή είναι αμφισβητήσιμη και αναπόδεικτη (Green *et. al.*, 1997).

Δυναμικές εκστρατείες για την απαγόρευση του TBT ιδιαίτερα από τους περιβαλλοντικούς μη κυβερνητικούς οργανισμούς (NGO) είχαν υψηλή επιτυχία στο να διατηρηθεί το πρόβλημα στο προσκήνιο και ο διεθνής θαλάσσιος οργανισμός (IMO) αναμένεται να υποστηρίξει την πρόταση της επιτροπής προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος για την απαγόρευση TBT βαφών από το 2003. Τα σκάφη πρέπει να είναι απαλλαγμένα από αυτές τις επιστρώσεις εντελώς μέχρι το 2008. Η πρόταση αυτή

αποτελεί μέρος ενός μακρόχρονου σχεδιασμού για την απαγόρευση από την IMO, όλων των antifoulants τα οποία ενδεχομένως έχουν επιβλαβείς επιδράσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ενώ αυτή η σκέψη υποστηρίζεται από τους περισσότερους επιστήμονες υπάρχει ανησυχία σχετικά με το χρονικό διάστημα για την έναρξη της απαγόρευσης του TBT. Υπάρχει διαφωνία σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των βιοκτόνων που θεωρούνται υποψήφια για την ανάπτυξη εναλλακτικών antifoulants για τα οποία όμως πολύ λίγα είναι γνωστά (Stewart, 1996; Champ, 1999; Voulvoulis *et. al.*, 1999) με αποτέλεσμα να υπάρχει πιθανότητα να αποβούν πιο επικίνδυνα για το περιβάλλον από ότι το TBT (Evans, 1999a,b). Ο Evans (1999a) τόνισε ότι η απαγόρευση είναι πρόωρη και θα πρέπει να αναβληθεί μέχρι τα εναλλακτικά antifoulants να αποδειχθούν τουλάχιστον ισότιμα με το TBT σε οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος/όφελος.

Η τοξικότητα των Βιοκτόνων Ουσιών

Ο Voulvoulis και οι συνεργάτες του, (1999) συνέταξαν κατάλογο από οργανικές βιοκτόνες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν σε antifouling προϊόντα στο Ηνωμένο Βασίλειο (πίνακας 4). Τα περισσότερα από αυτά χρησιμοποιήθηκαν και στην γεωργία. Όπως ήταν αναμενόμενο οι ουσίες αυτές που χρησιμοποιούνται για να σκοτώσουν επιβλαβείς οργανισμούς στην γεωργία και στην πανίδα του fouling, είναι πολύ τοξικές. Ωστόσο, λίγες αξιόλογες πληροφορίες υπάρχουν για την τοξικότητα τους στους θαλάσσιους οργανισμούς. Αν και η ανάλυση του κινδύνου είναι αναγκαία για να συγκρίνουμε την επίδραση των antifoulants, η έλλειψη δημοσιεύσεων για την τοξικότητα των οργανικών βιοκτόνων ουσιών ουσιαστικά περιορίζουν την πραγματοποίηση της.

Η έλλειψη δεδομένων για την χρόνια τοξικότητα είναι ιδιαίτερα ανησυχητική. Είναι πια αναγνωρισμένο ότι η θνησιμότητα είναι ανεπαρκής ως αποτέλεσμα σε περιβαλλοντικές βιοδοκιμές οξείας τοξικότητας και μεγαλύτερη προσοχή πρέπει να δοθεί σε βιοδοκιμές που θα αποκαλύπτουν μακροχρόνιες επιδράσεις των ρυπαντών (Stebbing, 1975, 1980). Η εμπειρία του TBT δίνει έμφαση στην σημαντικότητα αυτής της προσέγγισης. Τα πειράματα με TBT έδειξαν τις μη προβλέψιμες υποθανατηφόρες επιδράσεις σε στρείδια και γαστερόποδα που διαπιστώθηκαν μόνο μετά από μια δεκαετία χρησιμοποίησης του στις antifouling βαφές. Ακόμα και τώρα τα στοιχεία για τις φυσιολογικές επιδράσεις του TBT δεν έχουν ολοκληρωθεί.

Πίνακας 4.: Οργανικά βιοκτόνα και εφαρμογές τους

Βιοκτόνα	Εμπορικό όνομα	Άλλες εφαρμογές
Triazine	Irgarol 1051	Ζιζανιοκτόνο
Isothiazolone	Sea-Nine, Kathon 5287	
Diuron		Ζιζανιοκτόνο
Chlorothalonil		Μυκητοκτόνο, κόλλες
Dichlofluanid		Μυκητοκτόνο
Zinc pyrithione		Βακτηριοκτόνο, μυκητοκτόνο, shampoos
TCMS pyridine		
TCMTB		Μηκυτοκτόνο, συντηρητικά ξύλων
Dithiocarbantes:		
Maneb		Μυκητοκτόνο
Thiram		Μυκητοκτόνο
Zineb		Μυκητοκτόνο
Ziram		Μυκητοκτόνο

Πηγή: *Voulvoulis και οι συνεργάτες του, 1999.*

Μπορεί να προκαλέσει imposex (αναστροφή φύλου) σε *N.lapillus* μέσω ενδοκρινικής παρεμπόδισης αλλά η δράση και σε άλλα είδη δεν έχει πλήρως διερευνηθεί (Matthiessen και Gibbs, 1998). Η σημερινή γνώση για τις οργανικές βιοκτόνες ουσίες και τη δράση τους παραμένει ανεπαρκής και ο Voulvoulis μαζί με τους συνεργάτες του (1999), υποστηρίζουν ότι αυτά έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν περιβαλλοντική καταστροφή. Αυτό υποστηρίζεται και από πλήθος αναφορών για τις επιδράσεις αυτών των χημικών στην ανθρώπινη υγεία και σε άλλους οργανισμούς. Οι περισσότερες από τις επιδράσεις που φαίνονται στον πίνακα 5, δεν μπορούν να προσδιορισθούν στα κλασσικά test οξείας τοξικότητας. Ωστόσο, μπορούν να έχουν μακροπρόθεσμες επιδράσεις στην θαλάσσια πανίδα.

Πίνακας 5.: Αναφορά για τις επιδράσεις των οργανικών βιοκτόνων ουσιών στους ζωντανούς οργανισμούς

Βιοκτόνα	Επιδράσεις	Αναφορά
Irgarol	Αναστολή της φωτοσύνθεσης στα φυτά	Dahl και Blanck (1996)
Isothiazolone	Ερεθισμός των ματιών, τοξικό για το άνθρωπο μέσω εισπνοής, δερματίτιδα στον άνθρωπο	Berzins (1992); Lye <i>et.al.</i> (1995) De Groot <i>et. al.</i> (1985)
Diuron	Αναστολή της φωτοσύνθεσης στα φυτά, καρκινογόνο, δύσμορφη ανάπτυξη προνυμφών ιχθυδίων	Voulvoulis <i>et.al.</i> (1999) Call <i>et. al.</i> (1987), Kobayashi <i>et. al.</i> (1992); Yamashino και Nishihira (1995)
Dithiocarbamates	Τερατογενείς επιδράσεις στις προνύμφες ιχθυδίων, λευκοπενία, ενίσχυση της πρόσληψης των βαρέων μετάλλων από τα μικρόβια, δημιουργία όγκου στα ποντίκια, ανωμαλίες σπέρματος στα ποντίκια	Giavini <i>et. al.</i> (1983); Van Leeuwen <i>et. al.</i> (1986b) Van Leeuwen (1986a) Phinney και Bruland (1997) Shukla <i>et. al.</i> (1996) Hemavathi και Rahiman (1993)
Zinc pyrithione	Αλλεργική δερματίτιδα εξεπαφής σε ανθρώπους, αναστολή της ανάπτυξης των κυττάρων σε θηλαστικά, τερατογενή επιδράσεις στις προνύμφες των ψαριών, αναστολή των μεμβρανικών συστημάτων μεταφοράς στους μύκητες, παράλυση στα κουνέλια, μεταλλαξιγόνο	Goh και Lim 1984; Pereira <i>et. al.</i> (1995); Nielsen και Menne (1997), Santa Maria <i>et.al.</i> (1996), Goka (1999), Ermolayeva και Sanders (1995), Snyder <i>et.al.</i> (1965); Nelson <i>et. al.</i> (1965), Adam <i>et. al.</i> (1995)
Dichlofluanid	Καρκινογόνο / ματαλλαξιγόνο	Heil <i>et. al.</i> (1991)
Chlorothalonil	Επιμήκυνση του χρόνου του πρώτου σταδίου αναπαραγωγής της <i>Daphia</i>	Ernst <i>et. al.</i> (1991)

Περιβαλλοντική ρύπανση

Η τοξικότητα μιας ουσίας εξαρτάται από την συγκέντρωση της, την διάρκεια έκθεσης σε αυτή και την βιοδιαθεσιμότητά της. Ο ρυθμός αποικοδόμησης είναι σημαντικός και μπορεί να επηρεαστεί από πολλούς παράγοντες. Αυτοί περιλαμβάνουν τις χημικές και φυσικές ιδιότητες της ουσίας, περιβαλλοντικές παραμέτρους όπως η φύση και η συγκέντρωση των μικροβιακών πληθυσμών, τα διαλυμένα και αιωρούμενα υλικά, τη θερμοκρασία και το φωτισμό. Παρόλα αυτά η σταθερότητα της ουσίας δεν συνεπάγεται ότι είναι τοξική γιατί μπορεί να μην είναι βιοδιαθέσιμη. Σε εργαστηριακές μελέτες παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες διαφορές στην αποικοδόμηση των βιοκτόνων. Το Diuron και το Irgarol αποικοδομούνται πολύ αργά (Callow και Willingham, 1996)

και αναμένεται να συσσωρευούνται στο περιβάλλον. Από αυτή την σκοπιά τα αποτελέσματα για την ισοθειαζόλη και πυριθειόνη είναι περισσότερο ενθαρρυντικά γιατί δείχνουν ότι αποσυντίθενται πολύ γρήγορα. Η ισοθειαζόλη έχει ημιζωή 8.5 ημέρες ενώ η φωτολυτική αποικοδόμηση της πυριθειόνης μπορεί να είναι λιγότερο από 1h παρουσία υπεριώδους φωτισμού (Neihof *et. al.* 1979). Ωστόσο, γίνεται η υπόθεση ότι η πυριθειόνη μπορεί να βιοσυσσωρεύεται στο ίζημα είτε ως σύμπλοκο του μαγγανίου (Mn) ή ως σύμπλοκο πυριθειόνης-χαλκού όταν οι συγκεντρώσεις του χαλκού είναι υψηλές στο νερό και δεν υπάρχει ο υπεριώδης φωτισμός (Galvin *et. al.*, 1998; Thomas *et. al.*, υπό έκδοση). Το Dichlofluanid είναι σχετικά αδιάλυτο στο νερό και επικρατεί η άποψη ότι μπορεί ενδεχομένως να βιοσυσσωρεύεται συνδεδεμένο σε μικροσκοπικά υλικά.

Λίγα μόνο προγράμματα παρακολούθησης έχουν πραγματοποιηθεί και περιορισμένες είναι οι καταγραφές που αφορούν την συγκέντρωση των βιοκτόνων ουσιών στο περιβάλλον. Αναμφίβολα αυτό οφείλεται εν μέρει στην σχετικά μικρή πιθανότητα εύρεσης ουσιών των οποίων η χρήση δεν έχει ακόμα κατοχυρωθεί σε χώρες όπου ισχύουν περιοριστικοί κανονισμοί ή έχουν μικρό μερίδιο στην αγορά των antifouling. Για παράδειγμα, σε πρόσφατη μελέτη των ιζημάτων στις παράκτιες περιοχές του Ηνωμένου Βασιλείου δεν μετρήθηκαν τα επίπεδα dichlofluanid και πυριθειόνης γιατί αυτά χρησιμοποιούταν σε μικρές ποσότητες σε antifouling προϊόντα ώστε να μπορούν να ανιχνευτούν. Ωστόσο, στην παγκόσμια αγορά το μερίδιο των προϊόντων που δεν περιείχαν TBT αυξήθηκε από 2% σε 16% μεταξύ 1988 και 1993 (Voulvoulis *et. al.*, 1999). Υπάρχουν ήδη ανησυχίες σχετικά με τις υψηλές συγκεντρώσεις του Irgarol που έχουν αναφερθεί σε δείγματα νερού από τη νότια Αγγλία (Gough *et. al.*, 1994; Scarlett *et. al.*, 1996), στα Μεσογειακά παράλια (Tolosa *et. al.*, 1996) Queensland (Scalett *et. al.*, 1999), Δανία (CONSSO, 1998) και Ιαπωνία (Okamura *et. al.*, submitted). Οι antifouling βαφές θεωρούνται ως οι κύριες πηγές γιατί τα υψηλότερα επίπεδα βρέθηκαν σε περιοχές με υψηλή δραστηριότητα πλοίων, ιδιαίτερα σε μαρίνες και λιμάνια. Η συγκέντρωση του Irgarol στα ιζήματα βρέθηκε να συνδέεται με τις υψηλές συγκεντρώσεις αυτής της ουσίας στην υδάτινη στήλη (Gough *et. al.*, 1994; Thomas *et. al.*, in press). Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι πια σε επίπεδα τα οποία μπορεί να είναι ικανά για να προκαλέσουν προβλήματα στις κοινωνίες των μικροφυκών (Dahl και Blank, 1996) μακροφυκών (Scarlett *et. al.*, 1997), ενδοσυμβιωτικών κοραλλίων και έμμεσα στα φυτοφάγα θηλαστικά (Scarlett *et. al.*, 1999). Για το Diuron έχουν επίσης καταγραφεί σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στα

παράκτια νερά, γεγονός που αποδίδεται κυρίως στη χρήση του ως ζιζανιοκτόνου στην γεωργία (Voulvoulis *et. al.*, 1999). Ωστόσο, η CONSSO (1998) ανέφερε υψηλές συγκεντρώσεις του Diuron στις Δανέζικες μαρίνες και σε γειτονικά νερά και ο Thomas και οι συνεργάτες του (υπό έκδοση) βρήκαν υψηλές συγκεντρώσεις Diuron σε μια μαρίνα νότια της Αγγλίας. Αυτοί το απέδωσαν στην παρουσία κατάλοιπων βαφών (που περιείχαν diuron) στο ίζημα. Αυτό έλκει την προσοχή για ενδεχόμενα προβλήματα στην εκτίμηση της συσσώρευσης βιοκτόνων στο περιβάλλον και στις επιπτώσεις στη θαλάσσια πανίδα. Από μόνες τους οι εργαστηριακές μελέτες της κινητικής της αποικοδόμησης είναι ανεπαρκείς. Ο Κο και οι συνεργάτες του (1995) τόνισαν ότι τα κατάλοιπα των βαφών που περιέχουν TBT μπορεί να αυξήσουν τα επίπεδα του TBT στο ίζημα. Από ότι φαίνεται τα κατάλοιπα υπάρχουν μόνο εκεί όπου οι επιστρώσεις αυτές αφαιρούνται με αμμοβολή αλλά ο Thomas και οι συνεργάτες του (υπό έκδοση) τονίζουν ότι μπορεί να αποτελούν μια συνεχή πηγή για οποιοδήποτε βιοκτόνο περιέχουν, ακόμα και για αυτά που δεν ενσωματώνονται στα ιζήματα.

Επιπλέον ανησυχίες υπάρχουν σχετικά με την συσσώρευση χαλκού στο περιβάλλον και την συνεργηστική επίδρασή του με τις βιοκτόνες ουσίες. Πρέπει να εκτιμηθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις στη περίπτωση που οι ιδιοκτήτες των πλοίων αντικαταστήσουν τις TBT βαφές με αυτές που ήδη κυκλοφορούν ή με νέας σύνθεσης βιοκτόνα, από τις οποίες οι περισσότερες περιέχουν πολύ περισσότερο χαλκό από ότι οι επιστρώσεις με TBT. Υπάρχουν ήδη ενδείξεις από το Arcachon Bay, όπου οι Claisse και Alzien (1993) διατυπώνουν την άποψη ότι η αύξηση του χαλκού στους ιστούς των στρειδιών μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της χρησιμοποίησης βαφών με χαλκό από τους ιδιοκτήτες των γιωτ. Παρόμοιες εξηγήσεις μπορούν να δικαιολογήσουν την αύξηση της ρύπανσης από χαλκό στα παράλια της Σουηδίας (Lye *et.al.*, 1995). Ο Voulvoulis και οι συνεργάτες του (1999) τονίζουν ότι η αύξηση χαλκού μπορεί να μην έχει σημαντικές επιπτώσεις στο θαλάσσιο οικοσύστημα λόγω της περιορισμένης βιοδιαθεσιμότητας αλλά έλκει την προσοχή σε ότι αφορά στις συνεργηστικές επιδράσεις μεταξύ αυτού και των dithiocarbamates. Οι Bonnemain και Dive (1990) έδειξαν ότι το ziram είναι μια τάξη μεγέθους πιο τοξικό για το βλεφαριδοφόρο *Colpidium campyllum* παρουσία χαλκού από ότι είναι από μόνο του. Στη περίπτωση του thiram, οι συνεργηστικές επιδράσεις ήταν πιο έντονες. Στο thiram ο χαλκός αυξάνει την τοξικότητα του κατά δύο τάξεις μεγέθους. Ο Henderson (1996) τονίζει ότι οι οιστρογόνες ουσίες μπορεί επίσης να ενεργήσουν συνεργηστικά και ότι υπάρχει αυξημένη ανησυχία από τους επιστήμονες ότι η ταυτόχρονη παρουσία

ρυπαντών στο περιβάλλον ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να έχει δυσανάλογα καταστροφικές επιδράσεις στη θαλάσσια ζωή. Ο Roberts μαζί με τους συνεργάτες του (1990) βρήκαν μη σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του Irgarol και του χαλκού σε άλγη και σε πρωτόζωα. Οι συνεργηστικές επιδράσεις παρατηρήθηκαν σε βακτήρια, σε συγκεντρώσεις όμως που δεν θεωρούνται οικολογικής σημασίας.

Προσπάθεια για εναλλακτικές βαφές

Γενικά η γνώση που αφορά την απόδοση των μη κασσιτερικών antifouling συστημάτων είναι περιορισμένη. Ο Bennett (1996) περιέγραψε πως οι ναυτιλιακές εταιρείες άρχισαν την αξιολόγηση νέων συνθέσεων μετά την εφαρμογή κανονισμών που περιόριζαν τη χρήση των TBT βαφών στα τέλη της δεκαετίας του 1980 και στις αρχές του 1990. Αρχικά τα αποτελέσματα των δυο ή τριών χρόνων ήταν αρκετά ελπιδοφόρα και υπήρξε αισιοδοξία ότι το χάσμα απόδοσης μεταξύ TBT βαφών και εναλλακτικών τους άρχισε να μικραίνει. Παρόλα αυτά εξακολουθούν να υπάρχουν αμφιβολίες. Τα σημαντικότερα προβλήματα που αναφέρονται αφορούν τη δομική σταθερότητα των βαφών, το πρώιμο fouling και την ανάγκη συχνότερης συντήρησης. Οι Hunter και Cain (1996) υποστηρίζουν ότι τα μη-κασσιτερικά συστήματα είναι εφάμιλλα με αυτά του TBT σε ότι αφορά την απόδοσή τους στα σκάφη της ακτοπλοΐας, δεν ενδείκνυται όμως για τα ποντοπόρα σκάφη που εκτελούν υπερατλαντικά ταξίδια. Ακόμη και η BP (British Petroleum), η οποία υιοθέτησε τα μη-κασσιτερικά συστήματα, αναγνωρίζει ότι η απόδοσή τους δεν είναι ισάξια των TBT βαφών.

Συζήτηση

Η πρόταση της IMO για απαγόρευση της χρήσης των TBT antifoulants και όλων των εναλλακτικών που θα μπορούσαν να προκαλέσουν περιβαλλοντική ζημιά έτυχε θερμής υποστήριξης, ανοίγοντας το δρόμο για την ανάπτυξη επιστρώσεων που θα στηρίζονται στην τεχνολογία ελαστομερών σιλικόνης (silicon elastomer technology) και δεν θα περιέχουν βιοκτόνα. Παρόλα αυτά διατυπώνεται η άποψη ότι η χρήση αυτών των επιστρώσεων σε εμπορική κλίμακα είναι δυνατή στα ταχύπλοα σκάφη όπως περιπολικά, τα catamarans σε μερικά ferries αλλά όχι ακόμα για άλλους τύπους σκαφών. Η WWF σε συνεργασία με τις βιομηχανίες έχει αρχίσει τον έλεγχο, μέσω ενός

πλοτικού προγράμματος, μερικών από αυτών των επιστρώσεων στα παράκτια νερά της Γερμανίας (Watermann *et. al.*, 1999). Παρόλο που τα προκαταρκτικά συμπεράσματα είναι ενθαρρυντικά, η περίοδος ελέγχου που ξεκίνησε την άνοιξη του 1998, είναι πολύ μικρή και πολύ περιορισμένη (σε παράκτια χαμηλής αλατότητας νερά και χαμηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντα) για να επιτρέψει την λεπτομερή και οριστική εκτίμηση της απόδοσής τους, ιδιαίτερα για τα ποντοπόρα σκάφη. Είναι αναπόφευκτο λοιπόν και η επόμενη γενιά antifoulants να περιέχει βιοκτόνα.

Οι Hunter και Anderson (1999), σχολιάζοντας κριτικά αλλά ιδιαίτερα πειστικά, υποστήριξαν ότι η αρχή της πρόσληψης θα αποτελέσει μια ιδανική βάση για την διαμόρφωση πολιτικής που θα αφορά την προστασία του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Τόνισαν ότι η προσέγγιση αυτή επιτρέπει την λήψη ρυθμιστικών μέτρων όταν υπάρχει σαφής επιστημονική ανησυχία λόγω ενδείξεων ότι η χρήση τέτοιων υλικών δεν είναι ασφαλής για το περιβάλλον, χωρίς να χρειάζεται η επιστημονική απόδειξη σχετικά με τις πραγματικές επιδράσεις που μπορεί να έχουν. Το πρόβλημα, όπως ο Readman (στον Pearce, 1995) τόνισε, είναι ότι τα test οξείας τοξικότητας τα οποία χρησιμοποιούν οι εταιρίες για τον έλεγχο της περιβαλλοντικής ασφάλειας των χημικών σκευασμάτων, δεν μας δίνουν αρκετές πληροφορίες σχετικά με μακροχρόνιες επιδράσεις των τοξινών στα οικοσυστήματα. Οι απρόβλεπτες (και πιθανόν μη προβλέψιμες εκείνη την περίοδο) θανατηφόρες επιδράσεις του TBT ενισχύουν αυτή την άποψη. Οι επιπτώσεις της χρήσης του Irgarol ως υποκατάστατου βιοκτόνου στα antifoulants, που χρησιμοποιούνται σε μικρά σκάφη δυστυχώς παρουσιάζουν την ίδια τάση. Έχει ανιχνευθεί σε δείγματα από διάφορες τοποθεσίες ανά τον κόσμο και σε επίπεδα επικίνδυνα για τις φυτοπλαγκτονικές κοινωνίες και τις κοινωνίες των φυκών. Η άγνοια που υπάρχει σε ότι αφορά στα οργανικά και μεταλλικά βιοκτόνα τονίζει την ανάγκη για επιπλέον έρευνα που θα αφορά :

- Περιβαλλοντικό προφίλ των βιοκτόνων ουσιών (Stewart, 1996)
- Οξεία και χρόνια τοξικότητα (Brancale, pers. obs)
- Αξιολόγηση αναλυτικών μεθόδων για τα βιοκτόνα. Έλλειψη δεδομένων από δεδομένα προγραμμάτων περιβαλλοντικού ελέγχου σχετικά με την τύχη της τοξικότητας τους στο περιβάλλον (Voulvoulis και οι συνεργάτες του, 1999)
- Συνεργηστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ρυπαντών (Voulvoulis και οι συνεργάτες του, 1999)
- Συσσώρευση στο περιβάλλον (Thomas και οι συνεργάτες του, υπό έκδοση)
- Αξιολόγηση της απόδοσης εναλλακτικών antifoulants (Champ, 1999)

Όπως προκύπτει από τα προηγούμενα μόνο εφόσον υιοθετηθεί η αρχή της πρόληψης σε συνδυασμό με την εντατική και διεξοδική έρευνα που θα αφορά τον έλεγχο και την αξιολόγηση της απόδοσης των antifoulants θα πρέπει στο μέλλον να επιτρέπεται η χρήση των βιοκτόνων. Η αδυναμία πραγματοποίησης των παραπάνω πιθανόν θα έχει μη αναστρέψιμες συνέπειες.

Το δίλημμα για όλους του αρμόδιους φορείς είναι ότι και οι ιδιοκτήτες των πλοίων και το περιβάλλον χρειάζονται καλά antifoulants και τα μόνα αποτελεσματικά για τα ποντοπόρα πλοία είναι αυτά που περιέχουν βιοκτόνες ουσίες. Η έλλειψη εναλλακτικών τα οποία να είναι πιο ασφαλή από το TBT, δυστυχώς θα καθυστερήσουν την απαγόρευση του TBT. Ωστόσο, η ποσότητα του TBT που εισχωρεί στο θαλάσσιο περιβάλλον τώρα πια είναι χαμηλή και παρόλο που το TBT μπορεί να εξακολουθεί να παραμένει στο ίζημα των εμπορικών λιμανιών και στα σημεία συντήρησης, εντούτοις οι συγκεντρώσεις του συνεχώς μειώνονται μετά τον περιορισμό του σε σκάφη μεγαλύτερα από 25 m. Επίσης, υπάρχουν μέθοδοι για επεξεργασία των ρυπασμένων με TBT αποβλήτων (Abbott, 1996) ώστε το πρόβλημα να μπορεί να περιοριστεί τουλάχιστον σε κάποιο βαθμό. Ένα επιπλέον σημείο είναι ότι η υπεροχή της απόδοσης των TBT βαφών ως antifoulants έχει περιβαλλοντικό όφελος. Η εξοικονόμηση καυσίμων συμβάλλει στην μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και επιπλέον όπως ο Minchin (1996) τονίζει, τα εναλλακτικά antifouling θα πρέπει να είναι εξίσου αποτελεσματικά όπως το TBT, όχι μόνο εμποδίζοντας το fouling αλλά εμποδίζοντας επίσης την εξάπλωση των εισβαλλόντων ειδών (invasive species).

Υπάρχει τέλος ανάγκη δημιουργίας μηχανισμού, ο οποίος να εγγυάται αντικειμενική συγκριτική αξιολόγηση των εναλλακτικών antifouling προϊόντων. Μια λύση για την IMO είναι να δημιουργηθεί ένα ανεξάρτητο σώμα από εμπειρογνώμονες. Αυτό το σώμα θα διευκολύνει την έρευνα με σκοπό να ελαχιστοποιηθούν οι αρνητικές επιδράσεις των antifouling βιοκτόνων. Παραδόξως, η αποτελεσματικότητα του TBT και η κυριαρχία του στην παγκόσμια αγορά οδήγησε στην καθυστέρηση ανάπτυξης και συγκριτικής αξιολόγησης εναλλακτικών προϊόντων (Champ, 1999) καθιστώντας την έρευνα για νέες τεχνικές συντήρησης (π.χ. την τεχνολογία υποθαλάσσιου καθαρισμού) μικρότερης προτεραιότητας (MER, 1997).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Irgarol - χημικός τύπος και γενικά για την ουσία

Το Irgarol 1051 [N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine] είναι ένα καινούργιο προσθετικό για χρήση σε antifouling βαφές που έχουν ως κύριο συστατικό το χαλκό. Πρόθεση ήταν να αντικαταστήσει το TBT που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα, το οποίο όμως λόγω των σοβαρών επιπτώσεών του στα υδάτινα οικοσυστήματα έχει τεθεί υπό το καθεστώς ελέγχου/περιορισμού διεθνώς. Παρόλα αυτά όμως, λόγω της έλλειψης επιστημονικών δεδομένων σχετικά με την αβιοτική αποικοδόμηση του δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός της τελικής επίπτωσης που θα έχει στο περιβάλλον.

Το Irgarol είναι το ενεργό συστατικό που περιέχεται στο Irgarol 1051 και το Irgarol 1071. Η εταιρεία Ciba-Geigy, τον Απρίλιο στις 17, 1996, πιστοποίησε τη χρήση του στο Irgarol 1051 (EPA Reg.No.40810-11) και στο Irgarol 1071 (EPA Reg. No. 40810-15).

Το Irgarol 1051 είναι ένα φυκοκτόνο με στόχο να χρησιμοποιηθεί σαν συστατικό των antifouling βαφών για βάρκες και σκάφη μόνο. Το Irgarol 1071 είναι το φυκοκτόνο με στόχο να χρησιμοποιηθεί σε νέα προϊόντα όπως βαφές, επιστρώσεις, στόκους και σε προϊόντα στεγανοποίησης.

Προϊόντα με συστατικό το Irgarol 1071 δεν μπορούν να έρθουν σε επαφή με το νερό και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ξύλο ή σε κάποιο υλικό το οποίο να μπορεί να έρθει σε επαφή με πόσιμο νερό, ζώα ή φυτά.

Φυσικές ιδιότητες του IRGAROL

Εμφάνιση: λευκή έως ελαφρά κίτρινη σκόνη

Σημείο τήξης: 133^οC

Διαλυτότητα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασίας (g/100g διάλυμα):

Θερμοκρασία	Xylene	MIBK	Diethyleneglycol monobutylether
20 ^ο C	5	9	14
40 ^ο C	10	18	20
60 ^ο C	24	31	34

<u>Διαλυτότητα στους 20⁰C (g/ 100g διαλύματος)</u>	
Butylene glycol	15
Propylene glycol	1
Octanol	5
Butylacetate	15
Ethylglycolmonomethylether	10
Methylisobutylketone (MIBK)	9
Xylene	5

Διαλυτότητα στο νερό στους 20⁰C (mg/liter):

<u>Αλατότητα</u>	<u>pH 5</u>	<u>pH 7</u>	<u>pH 9</u>
0.0 mol/liter	11.1	9.0	8.8
0.3 mol/liter	7.1	5.9	6.0
0.6 mol/liter	4.9	1.8	2.2

Το Irgarol 1051 είναι ένας αρκετά εξειδικευμένος και αποτελεσματικός αναστολέας της φωτοσύνθεσης. Αυτό το κάνει ιδανικό, σε συνδυασμό με την πολύ μικρή διαλυτότητα του στο νερό, ως συστατικό σε antifouling επιστρώσεις μεγάλης διάρκειας για κατασκευές που έρχονται σε επαφή με το θαλασσινό νερό αναστέλλοντας την ανάπτυξη των φυκών. Το fouling μπορεί να αυξήσει την αντίσταση του νερού στα πλοία, αποτέλεσμα του οποίου είναι αύξηση μέχρι 40% της κατανάλωσης καυσίμων. Το fouling, επίσης, μπορεί να μειώσει την ικανότητα ελιγμών (κίνδυνος ασφάλειας) και αυτό μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στο κέλυφος του πλοίου. Παρόλο που η απόδοση του Irgarol 1051 σε ότι αφορά τον έλεγχο των φυκών, είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική, έχει συγκριτικά χαμηλή βιολογική δράση σε ζώα συμπεριλαμβανομένων των ψάρια, των μαλακίων και του ανθρώπου. Για τους λόγους αυτούς θεωρείται από την κατασκευάστρια εταιρεία ιδανικό δραστικό συστατικό για την παρασκευή βιοκτόνων σκευασμάτων.

Στις antifouling βαφές το Irgarol 1051 συχνά συνδυάζεται με χαλκό ή ενώσεις χαλκού όπως σε οξείδιο του χαλκού ή θειοκυανιούχο χαλκό. Ενώ, το Irgarol 1051 ελέγχει αποτελεσματικά την αύξηση των φυκών, ο χαλκός είναι αποτελεσματικός στο να ελέγχει τους ζωικούς οργανισμούς. Το Irgarol 1051 μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως βιολογικός ενεργό συστατικό σε επιστρώσεις για κατασκευές ιχθυοκαλλιέργειας

όπως στα δίχτυα ή στις σχάρες της καλλιέργειας στρειδιών.

Η προτεινόμενη συγκέντρωση του Irgarol σε αυτά τα σκευάσματα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο ρυθμός αποδέσμευσης, η αλατότητα, ο ρυθμός με τον οποίο δημιουργείται το fouling και η επιθυμητή διάρκεια ζωής της επίστρωσης. Στις θαλάσσιες επιστρώσεις όπου χρησιμοποιείται σε επίπεδα από 1-6% (κ.β.) εμφανίζει ρυθμούς αποδέσμευσης 1-16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{μέρα}$. Επίσης η συγκέντρωση στην οποία η ανάπτυξη των φυκών μειώνεται στο 50% (EC_{50}) είναι περίπου 1 $\mu\text{g l}^{-1}$, ενώ η συγκέντρωση στην οποία δεν παρατηρούνται επιδράσεις (NOEC) είναι περίπου 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Ειδικότερα για το Irgarol

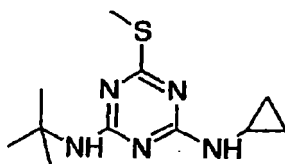
Μέχρι σήμερα δεδομένα δείχνουν ότι το Irgarol είναι ένα σταθερό συστατικό. Δεν παρουσιάζει υδρόλυση, ούτε στο θαλασσινό ούτε στο γλυκό νερό. Η EPA θεώρησε ότι η φωτόλυση στο νερό είναι σταθερή με χρόνο ημίσειας ζωής να ποικίλει από 35.9 έως 84.8 ημέρες. Ο αερόβιος και αναερόβιος μεταβολισμός στο νερό θεωρείται σταθερός. Έρευνες προσρόφησης σε πηλώδη εδάφη έδειξαν χρόνο ημίσειας ζωής 502-548 ημέρες και 820-956 ημέρες σε αμμώδη εδάφη.

Έλεγχοι τοξικότητας ήταν απαραίτητοι για την πιστοποίηση του Irgarol εξαιτίας της προτιθέμενης χρήσης του. Το Irgarol σε οξεία βάση, δεν είναι πολύ τοξικό για τα πειραματόζωα μετά από έκθεση σε αυτό είτε στοματικά είτε επιδερμικά είτε με εισπνοή. Το Irgarol προκαλεί ελαφρό ερεθισμό στα μάτια των κουνελιών και είναι ευαίσθητο στην επιδερμίδα των ινδικών χοιριδίων. Σε μελέτη που αφορούσε τάσιμα αρουραίων δεν παρουσίασε τοξικότητα για διάστημα 60 ημερών. Δεν παρουσίασε τερατογενή δράση σε ποντίκια μετά από δερματική έκθεση για 21 ημέρες. Το Irgarol βρέθηκε αρνητικό σε γονοτοξικό test. Μέχρι στιγμής δεν έχουν καθοριστεί από την αρμόδια κρατική επιτροπή ή από την πολιτεία της Νέας Υόρκης τα όρια ασφάλειας στα πόσιμα / υπόγεια νερά για το Irgarol: Με βάση τη χημική του δομή συγκαταλέγεται στη κατηγορία των απροσδιόριστων οργανικών ουσιών (10 NYCRR Part 5- Public Water System) με όριο κάτω από των 50 ng/lt , τόσο για νερό ύδρευσης όσο και για υπόγεια νερά.

Η χρήση του Irgarol 1051 και του Irgarol 1071 για την κατασκευή χρωμάτων, επιστρώσεων, στόκου, στερεωτικών κτλ δεν φαίνεται να παρουσιάζει κίνδυνο για τον άνθρωπο.

Ιδιότητες του Irgarol 1051

Το Irgarol 1051 (εικόνα 4) ανήκει στην κατηγορία των συμμετρικών τριαζινών που αναστέλλουν τη φωτοσύνθεση δεσμεύοντας την πρωτεΐνη D-1 του φωτοσυστήματος II. Σε νερό με χαμηλό fouling από μακροοργανισμούς, η fouling προστασία από το χαλκό και το Irgarol υπήρξε επαρκής πριν την εφεύρεση των συστημάτων του ακρυλικού χαλκού. Λόγω της αυξανόμενης χρήσης του Irgarol, οι περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις και επιπτώσεις έχουν ερευνηθεί σε μια σειρά δημοσιεύσεων.



Εικ. 4. Δομή της ένωσης Irgarol 1051

Ρυθμός αποδέσμευσης: δεν είναι γνωστός ο τρόπος αποδέσμευσης του Irgarol στα antifouling (Irgarol 1051). Ο ρυθμός αποδέσμευσης έχει χαρακτηριστεί χαμηλός με υψηλό βαθμό αβεβαιότητας.

Χωροχρονική διακύμανση: ο συντελεστής κατανομής μεταξύ νερού και ιζήματος K_d της τάξεως 3.4 υποδηλώνει ένα κλάσμα ισορροπίας στο νερό της τάξεως του 4%. Εκτός από τη σταθερότητα του Irgarol σε σχέση με την υδρόλυση και την φωτόλυση, η οποία θεωρείται μη σχετιζόμενη, δεν υπάρχουν δεδομένα σχετικά με την αποικοδόμησή του σε φυσικά νερά, οπότε το Irgarol θεωρήθηκε σταθερό σε αυτά. Σε ίζημα θαλασσινού νερού, έχει αναφερθεί χρόνος ημίσειας ζωής περίπου 100 ημέρες (Ciba Geigy, 1995). Το Irgarol συνεπώς χαρακτηρίστηκε ως μη σταθερό στο ίζημα. Τα προϊόντα σχηματισμού κυρίως οξείδωσης ή μετατόπισης του μεθυλθείου καθώς και του N-αποαλκυλίωσης, έχουν θεωρηθεί πολύ λιγότερα βιολογικά ενεργά. Αυτές οι εκτιμήσεις υποδηλώνουν χαμηλή χωροχρονική διακύμανση με υψηλή εναπομένουσα αβεβαιότητα.

Βιολογική δραστηριότητα: όπως τα συγγενή ζιζανιοκτόνα τριαζίνης, το Irgarol έχει μια πολύ συγκεκριμένη ανασταλτική δράση στο φωτοσύστημα II. Η επίδρασή του στους ρυθμούς φωτοσύνθεσης των πληθυσμών των φυκών παρατηρήθηκε σε συγκεντρώσεις που ήταν χαμηλές, της τάξεως του 0.1μg/L. Οι επιπτώσεις σε οργανισμούς μη ενεργούς

φωτοσυνθετικά αναφέρθηκαν μόνο για συγκεντρώσεις γύρω στο 1 mg/L. Η βιολογική δραστηριότητα χαρακτηρίστηκε χαμηλή με χαμηλή εναπομένουσα αβεβαιότητα.

Εναπομένουσα αβεβαιότητα: η συνολική εναπομένουσα αβεβαιότητα χαρακτηρίστηκε ως υψηλή.

Επιπλέον πληροφορίες

Το Irgarol 1051 είναι ένα φυκοκτόνο που χρησιμοποιείται στις antifouling βαφές του χαλκού για τον έλεγχο του fouling στο κέλυφος των ψυχαγωγικών και εμπορικών πλοίων. Οι βαφές που περιέχουν αυτό το φυκοκτόνο χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη από τα μέσα του 1980. Το 1998, οι πρώτες antifouling βαφές που περιείχαν το Irgarol 1051 εγκρίθηκαν για τη χρήση τους στην Αμερική. Για τον προσδιορισμό του κινδύνου που μπορεί το Irgarol να προκαλεί στα υδάτινα οικοσυστήματα, έγινε μια σειρά μελετών ελέγχου. Η συλλογή των δεδομένων για αυτή την εκτίμηση προέρχονται από έντεκα μελέτες παρακολούθησης (σε 146 σταθμούς) όπου διεξάχθηκαν σε μαρίνες, εκβολές ποταμών και παράκτια νερά από το 1992 μέχρι το 1997 σε έξι χώρες της Ευρώπης. Μια σύγκριση των συγκεντρώσεων από διάφορους σταθμούς έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις στις μαρίνες (316 ng/l) ήταν υψηλότερες από ότι στις εκβολές και στα παράκτια νερά (41 και 19 ng/l, αντιστοίχως). Ο μέσος όρος συγκέντρωσης που προέκυψε από όλους τους σταθμούς ήταν 133 ng/l. Η εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων του Irgarol έδειξε μέγιστα στις αρχές του καλοκαιριού μετά την συντήρηση των μικρών σκαφών και πολύ χαμηλότερες τιμές την άνοιξη, το φθινόπωρο και το καλοκαίρι. Τα δεδομένα τοξικότητας που χρησιμοποιήθηκαν για αυτή την έρευνα προήλθαν από αδημοσίευτες μελέτες.

Επειδή το Irgarol είναι ένας φωτοσυνθετικός αναστολέας είναι πολύ πιο τοξικός στους φυτικούς από ότι στους ζωικούς οργανισμούς. Οι τιμές τοξικότητας για τα ζώα (ψάρια και ασπόνδυλα) ήταν πολύ μεγαλύτερη από τις συγκεντρώσεις του Irgarol που μετρήθηκαν στο περιβάλλον. Με βάση μια συντηρητική προσέγγιση χρησιμοποιώντας δεδομένα τοξικότητας σε φυτά (EC50s στην ανάπτυξη των φυτών) έδωσε την τιμή των 136 ng/l που θεωρήθηκε ως το κατώτερο όριο ασφάλειας. Το περισσότερο από το 10% των φυτικών ειδών που απαντώνται σε κλειστές μαρίνες με μικρό ρυθμό ανανέωσης υπόκεινται σε μείωση της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας και ανάπτυξης μετά από

έκθεση τους σε συγκεντρώσεις του Irgarol κατά την θερινή περίοδο. Ο οικολογικός κίνδυνος σε ευαίσθητα είδη φυτών που περιέχονται στις μαρίνες ποικίλει, λόγω της αναστρεψιμότητας της ανασταλτικής δράσης του Irgarol στη φωτοσύνθεση και ενδεχομένως της γρήγορης ανάκαμψης της κοινότητας των φυτών. Ο οικολογικός κίνδυνος στις μαρίνες όπου περιέχουν μεγάλο αριθμό επιβαρυντικών στοιχείων όπως βαρέα μέταλλα, τριβουτυλ-κασσίτερο, υδρογονάνθρακες πετρελαίου, υψηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών και χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι ένα θέμα διαχείρισης το οποίο χρειάζεται περαιτέρω ανάλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Εναλλακτικά Antifouling Βιοκτόνα

Εναλλακτικά βιοκτόνα

Εξαιρώντας το TBT, ενώσεις του χαλκού όπως μονοξειδίο του χαλκού (Cu_2O), θειοκυανιούχος χαλκός (CuSCN) ή μεταλλικός χαλκός χρησιμοποιούνται ως κύρια βιοκτόνα. Ο χαλκός εμφανίζει antifouling δράση ενάντια σε οργανισμούς όπως πεταλίδες, εδραίοι πολύχαιτοι και στην πλειοψηφία των φυκών. Ωστόσο, διάφορα είδη φυκών (για παράδειγμα *Enteromorpha spp.*, *Ectocarpus spp.*, *Achnanthes spp.*) παρουσιάζουν σημαντική ανοχή στο χαλκό. Με σκοπό να επιτευχθεί η προστασία από τα είδη που παρουσιάζουν ανοχή ως προς τον χαλκό, διάφορες βιοκτόνες ουσίες χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με χαλκό για τον έλεγχο αυτών των οργανισμών. Δώδεκα βιοκτόνες ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενεργά συστατικά σε εγκεκριμένα ερασιτεχνικά και επαγγελματικά antifouling σκευάσματα του χαλκού που κινούνται στην αγορά της Αγγλίας. Επιπλέον, στις περισσότερες περιπτώσεις όπου το TBT ακόμα χρησιμοποιείται (σκάφη >25m), οι συνθέσεις TBT copolymer περιλαμβάνουν ενώσεις του χαλκού και των οργανικών ενισχυτικών για πιο αποτελεσματική απόδοση σε όλο το φάσμα των fouling οργανισμών.

Ο χαλκός στο υδάτινο περιβάλλον

Προβληματισμός επικρατεί σχετικά με την παρουσία του χαλκού στο υδάτινο περιβάλλον ως αποτέλεσμα των ρυθμιστικών ενεργειών που αφορούν τη χρήση ενώσεων οργανικού κασσίτερου η οποία θα προκαλέσει αύξηση της χρήσης προϊόντων χαλκού.

Στην Αγγλία τα επιτρεπτά όρια του χαλκού στο θαλασσινό νερό είναι $5 \mu\text{g l}^{-1}$ (σε ετήσια βάση). Οι συγκεντρώσεις αυτές αναφέρονται στο διαλυμένο και όχι στο συνολικό χαλκό μια που ο χαλκός σχηματίζει μη διαλυτά σύμπλοκα στο θαλασσινό νερό που μειώνουν τη βιοδιαθεσιμότητα του. Τα αντίστοιχα όρια για την Αμερική και την Δανία είναι $2.9 \mu\text{g l}^{-1}$ λιγότερο αυστηρά από τα προτεινόμενα από την επιτροπή του Όσλο και του Παρισιού ($0.1 - 1.0 \mu\text{g l}^{-1}$) που χρησιμοποιούνται ως όρια για τον

χαρακτηρισμό περιοχών που έχουν ανάγκη για περαιτέρω έλεγχο.

Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο στοιχείο για την φυσική ανάπτυξη όλων των φυτών και ζώων και είναι αρκετά κοινός στο περιβάλλον. Ωστόσο, οι υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι επιβλαβείς σε φύκια και στους υπόλοιπους υδρόβιους οργανισμούς. Ο χαλκός δεν είναι λιπόφιλος και παρουσιάζει μια μικρή βιοσυσσωρευση. Η πιο τοξική μορφή μη ιονικού, ελεύθερου χαλκού, είναι το ελεύθερο ένυδρο $[Cu(H_2O)_6]^{+2}$ ιόν. Η δράση του χαλκού εξαρτάται από το pH, την αλατότητα και την παρουσία διαλυμένου οργανικού υλικού.

Η τοξικότητα του χαλκού στα φύκη εξαρτάται από το είδος, τις φυσιολογικές και περιβαλλοντικές συνθήκες και τη χημική μορφή του μετάλλου στο νερό. Για παράδειγμα, το υδρόβιο μακροφύκος (*Hydrilla verticillata*) παρουσιάζει συμπτώματα τοξικού stress παρουσία χαλκού σε χαμηλό pH (4.5) ενώ σε υψηλό pH (9.5) η τοξικότητα του μειώνεται. Οι βιολογικοί δείκτες διαφέρουν πολύ σε ότι αφορά την ευαισθησία του χαλκού και η ιεράρχηση μειούμενης ευαισθησίας θα είναι: μικροοργανισμοί > ασπόνδυλα > ψάρια > δίθυρα > μακροφύκη.

Οι επιδράσεις μερικών οργανικών ενώσεων περιλαμβανομένων των ενισχυτικών βιοκτόνων όπως το dithiocarbamates και του χαλκού είναι προσθετικές λόγω της δημιουργίας λιπόφιλων συμπλόκων και συνεργηστικές επιδράσεις έχουν συχνά παρατηρηθεί. Πειράματα βραχυπρόθεσμης πρόσληψης που έγιναν με τα μυκητοκτόνα zigam και maneb σε διάτομα έδειξαν ότι τα σύμπλοκα αυτά του Zn και Mn σχηματίζουν λιπόφιλα οργανικά σύμπλοκα του χαλκού στο περιβάλλον που διαχέονται κατά μήκος της πλασματικής μεμβράνης μέσα στο κυτταρόπλασμα. Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία μυκητοκτόνων dithiocarbamates στα επιφανειακά νερά μπορεί να επιταχύνει μη αναστρέψιμα την παθητική πρόσληψη διαφόρων τοξικών βαρέων μετάλλων από το νερό στους οργανισμούς.

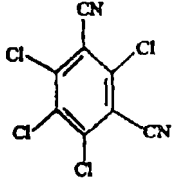
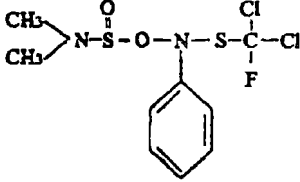
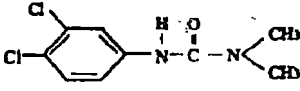
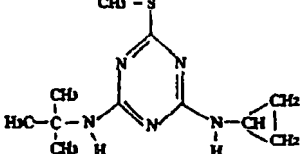
Πολλές έρευνες έγιναν με σκοπό να συσχετιστούν οι μεταβολές των συγκεντρώσεων του χαλκού στο περιβάλλον με τη χρήση των antifouling βαφών. Παρακολούθηση στα στρείδια του Arcachon Bay (στα παράκτια του Ατλαντικού, στην Γαλλία) κατά την περίοδο 1979-1991 έδειξε μια αύξηση συγκέντρωσης του χαλκού στα στρείδια (*Crassostrea gigas*) σε παρακείμενες περιοχές των μαρίνων και των θέσεων αγκυροβόλησης. Αυτό αποδόθηκε στην αυξανόμενη χρήση των βαφών με χαλκό. Σε μια άλλη μελέτη παρακολούθησης και ανάλυσης που διεξάχθηκε παράκτια της Chesapeake Bay, περικλείοντας τρεις μαρίνες η αποδέσμευση του χαλκού από τις antifouling βαφές βρέθηκε σημαντική. Αποδείχθηκε ότι όλοι οι σταθμοί είχαν την

υψηλότερη μέση συγκέντρωση διαλυμένου χαλκού κατά την διάρκεια Αυγούστου – Σεπτεμβρίου. Η αυξημένη συγκέντρωση χαλκού παρατηρήθηκε μεταξύ εσωτερικού των λιμανιών και στις μπούκες περιοχών με έντονα παλιρροϊκά φαινόμενα. Κατά συνέπεια προτείνεται η συνέχιση της παρακολούθησης των συγκεντρώσεων του χαλκού στο νερό και τους οργανισμούς στα λιμάνια και τις μαρίνες της Αγγλίας για να προσδιοριστεί η επικινδυνότητα του στους ιζηματοφάγους οργανισμούς.

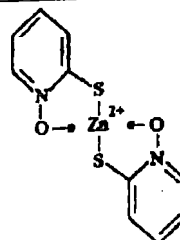
Οργανικές Ενισχυτικές Βιοκτόνες Ουσίες

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται ενισχυτικά βιοκτόνα που χρησιμοποιούνται ως δραστικά συστατικά σε εγκεκριμένα ερασιτεχνικά και επαγγελματικά antifouling προϊόντα της αγοράς στην Αγγλία. Το Irgarol 1051 (Irgarol) είναι ισχυρά αποτελεσματικό έναντι φυκών του γλυκού και θαλασσινού νερού. Ανήκει στην κατηγορία των s-triazine που δρουν ως αναστολείς στο φωτοσυστήμα –II (SPII). Το Kathon 5287 είναι ένα ισχυρά αποτελεσματικό βιοκτόνο ευρέους φάσματος. Είναι μια ένωση ισοθειαζόλης με εγκεκριμένη χρήση ως δραστικού συστατικού σε antifouling προϊόντα: χλωροθανόλη, dichlofuanid, TCMTB, TCMS πυρίτιον, πυρίθιο του ψευδαργύρου και dithiocarbamates thiram, ziram, zineb και maneb (πίνακας 6).

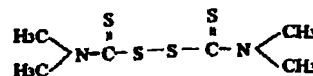
Πίνακας 6. Ονοματολογία και δομή ενισχυτικών βιοκτόνων που χρησιμοποιούνται στις antifouling βαφές

Βιοκτόνο	Δομή
Chlorothalonil (2,4,5,6-tetrachloroisophthalonitrile)	
Dichlofuanid (<i>N</i> '-dimethyl- <i>N</i> -phenylsulphamide)	
Diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea]	
Irgarol 1051 (2-methylthio-4- <i>t</i> -butylamino-6-cyclopropylamino- <i>s</i> -triazine)	

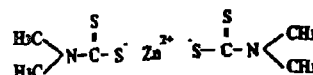
Zinc pyrithione (zinc complex of 2-mercaptopyridine-1-oxide)



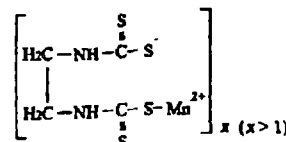
Thiram [bis(dimethylthiocarbamoyl)disulphide]



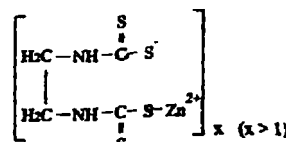
Ziram [zinc bis(dimethyl thiocarbamate)]



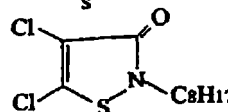
Maneb (manganese ethylene bisdithiocarbamate)



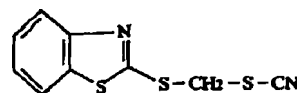
Zineb (zinc ethylene bisdithiocarbamate)



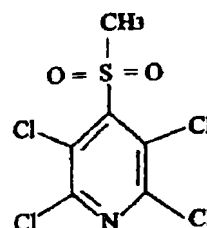
Kathon 5287 (4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one)



TCMTB [2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole]



TCMS pyridine [2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulphonyl)pyridine]



Η χρήση ενισχυτικών βιοκτόνων ουσιών στις antifouling βαφές άρχισε μετά την θέσπιση περιορισμών στη χρήση των οργανικών ενώσεων του κασσίτερου. Η περιορισμένη ή καθόλου μελέτη αυτών των βιοκτόνων οφείλεται ίσως στην άποψη ότι δεν αποτελούν περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η σχετικά πρόσφατη και περιορισμένη χρήση τους και η χαμηλότερη τοξικότητα τους σε σύγκριση με το TBT είναι ίσως μερικοί από τους λόγους για τους οποίους θεωρούνται όχι προτεραιότητας σε ότι αφορά τις περιβαλλοντικές του επιπτώσεις. Άλλος λόγος είναι η έλλειψη αναλυτικής μεθοδολογίας για την ανίχνευση τους και τον προσδιορισμό τους. Ελάχιστα δεδομένα παρακολούθησης είναι διαθέσιμα για το Irgarol ενώ για άλλα βιοκτόνα όπως diuron,

chlorothalonil, dichlofluanid και μερικά dithiocarbamates έχουν μελετηθεί στο θαλάσσιο περιβάλλον αλλά όχι από την σκοπιά της χρήσης τους σε antifouling προϊόντα. Σχεδόν όλες αυτές οι ενώσεις χρησιμοποιούνται στη γεωργία (ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα κτλ.) για τον λόγο αυτό η παρουσία τους στα υδάτινα και εκβολικά περιβάλλοντα δεν μπορεί να αποδοθεί μόνο στη χρήση τους ως antifouling ουσιών.

Δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από μαρίνες, εκβολές και παράκτιες περιοχές κατά μήκος των νότιων ακτών της Αγγλίας και δείγματα ιζήματος από την εκβολή Hamber αναλύθηκαν και τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι κατάλοιπα του Irgarol ήταν παρόντα στα περισσότερα δείγματα από μαρίνες και εκβολές αλλά δεν ανιχνεύθηκαν σε γλυκά νερά (Gough *et. al.*). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν σε περιοχές μεγάλης ναυσιτοϊκής δραστηριότητας αποτελώντας ένδειξη για συσχέτιση τους με την χρήση τους στις antifouling βαφές. Οι συγκεντρώσεις του Irgarol στο ίζημα φαίνεται να συσχετίζονται με τις υψηλές συγκεντρώσεις του στη στήλη του νερού. Σε άλλη μελέτη επιλεγμένα antifouling συστατικά προσδιορίστηκαν σε υπό- επιφανειακά νερά κατά μήκος της ακτογραμμής της Μεσογείου (Κυανή ακτή) και υψηλά επίπεδα του Irgarol προσδιορίστηκαν σε όλες τις μαρίνες με συγκεντρώσεις να φτάνουν τα 640ng l^{-1} .

Η επίδραση της χρήσης του Diuron στις γεωργικές καλλιέργειες διαπιστώθηκε από μελέτη προσδιορισμού των καταλοίπων φυτοφαρμάκων σε δείγματα νερού από αντλιοστάσια και αποστραγγιστικά κανάλια γεωργικών περιοχών της Θεσσαλονίκης. Βρέθηκε ότι σημαντικές ποσότητες Diuron που προέρχονται από τις αγροτικές καλλιέργειες μεταφέρονται μέσω ποταμών, αποστραγγιστικών καναλιών και αντλιοστασίων στην ακτή. Στην Αγγλία, δεδομένα της Διεύθυνσης περιβάλλοντος δείχνουν ότι το Diuron είναι ένα από τα φυτοφάρμακα που συχνά ξεπερνάει τα επιτρεπόμενα όρια (1mg l^{-1} EQS) κυρίως λόγω της χρήσης του ως φυτοφαρμάκου παρόλο που μερικώς σχετίζεται και με την χρήση του στις antifouling βαφές.

Αποικοδόμηση και τοξικότητα

Υπάρχουν πολύ παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αποικοδόμηση και την σταθερότητα αυτών των βιοκτόνων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτοί περιλαμβάνουν τις χημικές και φυσικές ιδιότητες τους καθώς και τις συγκεκριμένες παραμέτρους του οικοσυστήματος όπως η φύση και η πυκνότητα των μικροβιοκτόνων πληθυσμών, τα

διαλυμένα και αιωρούμενα υλικά, τη θερμοκρασία κτλ. Σε μια έρευνα της βιοαποικοδόμησης στο θαλασσινό νερό, έγινε έλεγχος της διάσπασης του Diuron, Irgarol, Kathon και chlorothalonil για περίοδο οκτώ εβδομάδων χρησιμοποιώντας ως δείκτη το διάτομο *Amphora coffeaeformis*. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κύρια οδός αποικοδόμησης αυτών των συστατικών στο θαλασσινό νερό είναι η αβιοτική παρόλο που και η φωτόλυση μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στα ανώτερα στρώματα του νερού. Το Irgarol και το Diuron δεν είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμα αντίθετα, του chlorothalonil η βιοαποικοδόμηση του είναι εμφανής μετά από τέσσερις εβδομάδες και προχωράει γρηγορότερα στο θαλασσινό νερό στο οποίο έχει προστεθεί καλλιέργεια θαλάσσιων βακτηρίων. Το Kathon είναι το πιο άμεσα βιοαποικοδομήσιμο με χρόνο ημίσειας ζωής 8.5 ημέρες συνήθως στα φυσικά παράκτια ύδατα. Σε μια άλλη μελέτη για την τύχη του Kathon στο υδάτινο περιβάλλον βρέθηκε ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής του ήταν λιγότερο από 1h τόσο στον αερόβιο όσο και στον αναερόβιο μικρόκοσμο αποτελούμενο από τα θαλάσσια ιζήματα και το θαλασσινό νερό.

Η τοξικότητα του Diuron μελετήθηκε στο ψάρι *Pimephales promelas* ηλικίας 30 ημερών και οι τιμές του LC₅₀ για 24, 48, 96 και 168h ήταν 23.3, 19.9, 14.2 και 7.7 mg l⁻¹ αντιστοίχως. Η έκθεση σε συγκεντρώσεις του Diuron χαμηλότερες των 78 μg l⁻¹ δεν επηρέασαν σημαντικά την εκκολαψιμότητα των αυγών του *Pimephales promelas* ή την ανάπτυξη του ψαριού (μέχρι 60 ημερών μετά την εκκόλαψη). Ωστόσο, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (> 78 μg l⁻¹) η βιωσιμότητα των ψαριών μειώνεται και ο αριθμός των νεκρών και των δύσμορφων προνυμφών αυξάνεται. Η μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωσή του προσδιορίστηκε μεταξύ 33 και 78 μg l⁻¹. Το Diuron δεν βιοσυσσωρεύεται σε μεγάλο βαθμό και τα κατάλοιπα του στους ιστούς του *Pimephales promelas* εξαφανίζονται γρήγορα (ο δείκτης βιοσυσσώρευσης <2.0). Ο Molander και οι συνεργάτες του (1992) ερεύνησαν την συνδυασμένη επίδραση του τριβουτυλκασσίτερου και του Diuron στο θαλάσσιο περίφυτον σε ενυδρεία για μια περίοδο τεσσάρων εβδομάδων. Δια πιστώθηκε η μείωση της ποικιλότητας των ειδών διατομών σε συνδυασμό με την αύξηση ανθεκτικών κοινωσιών.

Η υψηλότερη συγκέντρωση του Irgarol (πάνω από 120 ng l⁻¹) που ανιχνεύθηκε σε έρευνα που διεξάχθηκε στην περιοχή Plymouth Sound η οποία προκάλεσε σημαντική αναστολή στην ανάπτυξη σπόρων του *Enteromorpha intestinalis* (χλωροφύκος) υπό εργαστηριακές συνθήκες. Η φωτοσυνθετική ικανότητα στο ενήλικο φύκος *E. intestinalis* από την Sutton Harbour μαρίνα είχε ανασταλεί από το Irgarol σε εργαστηριακές συνθήκες με EC₅₀ (72h) 2.5 μg l⁻¹. Η συγκέντρωση που δεν είχε επιδράσεις ήταν 22 ng

Γ^{-1} . Σε μια πρόσφατη έρευνα βρέθηκε ότι το *Phanerochaete chrysosporium* (μύκητας) έχει ικανότητα βιομετασχηματισμού του Irgarol. Φάνηκε ότι ο μεταβολισμός του Irgarol από το μύκητα αυτόν πραγματοποιείται κυρίως μέσω μερικής N-αποαλκυλίωσης και η μεταβολική απαλκίωση πραγματοποιείται στην κύκλο-προπιλάμινο ομάδα και προκύπτει ο μεταβολίτης 2-methylthio-4-t-butylamino-6-amino-s-triazine. Δεν βρέθηκε καμία απόδειξη για την αποκοπή του ετεροκυκλικού δακτυλίου ενισχύοντας την πιθανότητα τα προϊόντα αποικοδόμησης του να συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο Mackay έγινε σύγκριση μεταξύ ατραζίνης και Irgarol και βρέθηκε ότι το Irgarol όπως και η ατραζίνη εμφανίζεται κυρίως στην υδάτινη φάση, όμως συμμετέχει στα ίζηματα σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι η ατραζίνη. Με βάση το level 1 Fugacity model προβλέπεται ότι το 95% των κατάλοιπων του Irgarol θα εμφανίζονται στην διαλυμένη φάση του νερού ενώ το 4,4% θα συμμετέχει στο ίζημα. Με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας και την πρόβλεψη του ECOSAR toxicity model το Irgarol είναι περισσότερο τοξικό στα φύκη από ότι σε άλλα τροφικά επίπεδα και οι συγκεντρώσεις για τις οποίες διαπιστώθηκε αναστολή της ανάπτυξης των φυκών κυμαίνονται από 10 έως 100 $\mu\text{g } \Gamma^{-1}$, ανάλογα με τον οργανικό δείκτη.

Πολύ ερευνητές έχουν μελετήσει την τοξικότητα των dithiocarbamates σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Σε μια μελέτη για τις συνεργηστικές τοξικές επιδράσεις των dithiocarbamates και του χαλκού, χρησιμοποιώντας το *Colpidium campyllum* (ένα βλεφαριδοφόρο) βρέθηκε ότι το zigam ήταν τοξικό για συγκεντρώσεις πάνω από 10 $\text{mg } \Gamma^{-1}$. Ωστόσο, παρουσία ιόντων χαλκού Cu^{+2} η χαμηλότερη συγκέντρωση που προκάλεσε μη αναστρέψιμες επιδράσεις ήταν μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη. Στην περίπτωση του thigam η συνεργηστική δράση ήταν πιο έντονη με τοξική συγκέντρωση να μειώνεται από 1 $\text{mg } \Gamma^{-1}$, απουσία χαλκού, στο 0.01 $\text{mg } \Gamma^{-1}$ παρουσία ελεύθερου ιόντος χαλκού Cu^{+2} . Σε επόμενες μελέτες, ο Van Leenwen και οι συνεργάτες του ερεύνησαν την τοξικότητα των ethylenebisdithiocarbamates, dialkyldithiocarbamates και αριθμού προϊόντων αποικοδόμησης στην ιριδιζουσα πέστροφα (*Salmo gairdeni*). Όλες οι ενώσεις βρέθηκαν να είναι τερατογόνες προκαλώντας σοβαρές σκελετικές ανωμαλίες σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες του 0.1 $\text{mg } \Gamma^{-1}$.

Η τοξικότητα του chlorothalonil έχει μελετηθεί, επίσης, από μεγάλο αριθμό ερευνητών. Ο Ernst και οι συνεργάτες του παρουσίασαν δεδομένα οξείας τοξικότητας του chlorothalonil σε αριθμό υδρόβιων οργανισμών. Η έκθεση της Daphnia σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες του 32 $\mu\text{g } \Gamma^{-1}$ προκάλεσε σημαντική αύξηση του χρόνου σχηματισμού του πρώτου νεαρού σταδίου, αλλά δεν υπάρχουν επιδράσεις στον αριθμό

των ατόμων καθώς και στην ανάπτυξη τους για συγκεντρώσεις μέχρι 180 $\mu\text{g l}^{-1}$. Τα μύδια αρχικά συσώρευαν το μυκητοκτόνο σε δεκαπλάσιες ποσότητες αλλά, η συγκέντρωση στο σώμα τους πλησίαζε την συγκέντρωση έκθεσης μέσα σε 96h. Διάφορα πειράματα *in vivo* τοξικότητας του chlorothalonil στο γατόψαρο *Ictalurus punctatus* έδειξαν ότι είναι ισχυρά τοξικό σε τιμή LC_{50} (96h) 52 $\mu\text{g l}^{-1}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Παρά την επιτακτική ανάγκη θεσμοθέτησης ρυθμιστικών μέτρων αναφορικά με τη χρήση των antifouling βιοκτόνων στην πρόληψη του fouling στο κέλυφος των πλοίων, εντούτοις διάφοροι παράγοντες καθιστούν το έργο αυτό αρκετά δύσκολο και ταυτόχρονα πολύπλοκο. Οι antifouling βαφές με δραστικό συστατικό το TBT έχουν αντικαταστήσει τις αντίστοιχες με χαλκό λόγω της μεγαλύτερης αποτελεσματικότητάς τους. Πρόσφατοι υπολογισμοί έδειξαν ότι η χρήση επικαλύψεων για antifouling με TBT αποφέρει έμμεσα κέρδη περισσότερο από 2 δις. δολάρια ετησίως για τους ιδιοκτήτες πλοίων λόγω της εξοικονόμησης καυσίμων που απαιτούνται για την λειτουργία τους. Παρόλα αυτά στην αρχική προτροπή (προειδοποίησης) προς τις χώρες Βέλγιο, Δανία, Γαλλία, Γερμανία, Ιαπωνία, Νορβηγία, Ολλανδία, Σουηδία και Αγγλία η επιτροπή προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος MEPC του International Maritime Organisation (IMO) συνέστησε τη σταδιακή διακοπή της χρήσης του TBT στις antifouling βαφές μέσα στα επόμενα πέντε χρόνια.

Η χρήση του TBT στις βαφές αυτές θεωρήθηκε εξ' αρχής απόλυτα επιτυχημένη με αποτέλεσμα να εξαπλωθεί η χρήση του διεθνώς χωρίς κανένα προβληματισμό. Η κυριαρχία του εμπόδισε την ανάπτυξη σύγκρισης και αξιολόγησης άλλων εναλλακτικών ουσιών. Γενικά, επικρατεί ο προβληματισμός ότι η αντικατάσταση των βαφών με βάση το TBT από άλλες μπορεί να οδηγήσει σε νέα σειρά μη αντιμετωπίσιμων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Προτάθηκε η σύσταση ενός συμβουλίου Marine Coatings Board (MCB) που θα συνδέεται με τη MEPC και θα χρηματοδοτείται από το κέρδος λόγω εξοικονόμησης καυσίμων των ιδιοκτητών πλοίων και που αντικείμενο θα έχει την ανάπτυξη και συγκριτική αξιολόγηση (Standardized testing) εναλλακτικών ουσιών με antifouling δράση. Στόχος του MCB θα είναι η προώθηση της έρευνας για ανάπτυξη και έγκριση εναλλακτικών στις τοξικές antifouling οργανοκασιτερικές βαφές, στο εγγύς μέλλον, με συγκριτικά περιβαλλοντικά και οικονομικά πλεονεκτήματα. Κύρια δραστηριότητα του MCB θα είναι η ανάπτυξη μιας συγκριτικής διαδικασίας αξιολόγησης που θα στηρίζεται σε τυποποιημένα πρωτόκολλα για τη σύγκριση/διαφορετικών τεχνολογιών και προϊόντων.

Η πρόταση της επιτροπής προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος (MEPC) για την ολική απαγόρευση της χρησιμοποίησης του TBT σε antifouling επιστρώσεις,

βασίστηκε σε διεθνή ευρήματα όπως:

1. τα υψηλά επίπεδα του TBT στα επιφανειακά νερά των λιμανιών και στην ανοιχτή θάλασσα
2. στις μελέτες που έδειξαν ότι η αναστροφή του φύλου εξακολουθεί να συμβαίνει και σε ακόμα μεγαλύτερο αριθμό ειδών γαστερόποδων
3. ότι το TBT έχει βρεθεί ότι βιοσυσσωρεύεται σε ορισμένα ιχθυοαποθέματα και
4. υπάρχουν συγκριτικά εναλλακτικά (του TBT) συστατικά με πιθανόν λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον

Στη συνολική αυτή απαγόρευση περιλαμβάνεται και η ανάλυση της πολιτικής που θα αφορά: (1) αποδεκτών και εγκεκριμένων εναλλακτικών από πολλές χώρες, (2) εκτίμησης των τάσεων της αγοράς σε χώρες χωρίς κανονισμούς για το TBT, (3) ολοκληρωμένης εκτίμησης των οικονομικών οφελών, (4) προσδιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε μαρίνες και λιμάνια και (5) συνειδητοποίηση της απαίτησης εξασφάλισης antifouling προστασίας των πλοίων διάρκειας 5-7 χρόνων.

Ιστορική Πλευρά

Η χρησιμοποίηση antifouling βαφής με βάση οργανικό κασσίτερο για τα πλοία άρχισε στις αρχές του '70s. Το 1974, οι καλλιεργητές στρειδιών ανέφεραν το πρώτο περιστατικό ανώμαλης ανάπτυξης του κελύφους των στρειδιών στο είδος *Crassostrea gigas* στα ανατολικά παράλια της Αγγλίας. Ωστόσο, μόνο στα μέσα του '80s, ερευνητές στη Γαλλία και στο Ενωμένο Βασίλειο άρχισαν να διαπιστώνουν την αρνητική επίδραση του TBT στις antifouling βαφές σε μεγάλο αριθμό θαλάσσιων οργανισμών άλλων από τους fouling οργανισμούς.

ΗΝΩΜΕΝΕΣ ΠΟΛΙΤΕΙΕΣ

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, οι ρυθμιστικές ενέργειες για το TBT ξεκίνησαν με την έκδοση ανακοίνωσης του πολεμικού ναυτικού με τίτλο: « Περιβαλλοντική αποτίμηση: χρησιμοποίηση της antifouling βαφής οργανικού κασσίτερου από τον στόλο». Η απόφαση του πολεμικού ναυτικού ότι μπορεί να χρησιμοποιεί το TBT βασίστηκε στα ακόλουθα: (1) ο πολεμικός στόλος αποτελείται κυρίως από πλοία που παραμένουν

ελάχιστη περίοδο το χρόνο σε λιμάνια ή παράκτια νερά (2) το πολεμικό ναυτικό πρότεινε τη χρησιμοποίηση βαφών με TBT τύπου co-polymer που έχουν χαμηλό ρυθμό αποδέσμευσης (release rate) έτσι ώστε η επίδραση στους μη στόχους οργανισμούς να περιοριστεί (3) τα οφέλη από τη χρησιμοποίηση αυτών των επιστρώσεων ανέρχονται από \$100 σε \$130 εκατομμύρια ετησίως από την εξοικονόμηση καυσίμου και επιπλέον εκατομμύρια ετησίως από το κόστος συντήρησης.

Η EPA (US Environmental Protection Agency) στις 8 Ιανουαρίου 1986, ανακοίνωσε την έναρξη μιας ειδικής καταχώρησης όλων των συγκεκριμένων φυτοκτόνων που περιέχουν TBT και χρησιμοποιούνται ως βιοκτόνα σε antifouling βαφές. Από τα μέσα του 1987 οι περισσότερες παράκτιες Πολιτείες είχαν προγραμματίσει ή έθεσαν σε εφαρμογή περιορισμούς στη χρησιμοποίηση του οργανικού κασίτερου. Στο 6^ο Διεθνές Συμπόσιο Ρύπανσης των Ωκεανών (International Ocean disposal Symposium), (Απρίλιο 21-25, 1986), ο Edward D. Goldberg (από το Ωκεανογραφικό Ινστιτούτο Scripps), βασικός ομιλητής επισήμανε ότι: « το TBT είναι πιθανόν η πιο τοξική ουσία που εισήχθη ποτέ σκοπίμως στο θαλάσσιο περιβάλλον από τον άνθρωπο».

Στη συνέχεια στην ακρόαση από το κογκρέσο των Ηνωμένων Πολιτειών, γερουσιαστές από τις παράκτιες Πολιτείες πιστεύοντας ότι οι διαδικασίες της EPA θα ήταν πολύ αργές, πρότειναν ρυθμιστική ενέργεια ελέγχου των οργανοκασσιτερικών antifouling βαφών (OAPCA) η οποία περιελήφθη στη Νομοθεσία από τον πρόεδρο Reagan στις 16 Ιουνίου, 1988. Σε αυτή την ενέργεια περιλαμβάνονται οι νόμοι και οι κανονισμοί που αφορούν τις Η.Π.Α. των οργανοκασσιτερικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως προσθετικά ή βιοκτόνες antifouling βαφές για κελύφη των πλοίων. Οι οργανικές ενώσεις του κασίτερου είναι οι μόνες χημικές ενώσεις που ελέγχονται νομικά στις Ηνωμένες Πολιτείες όπου σχετική περιβαλλοντική νομοθεσία έχει θεσπιστεί ονομαστικά για συγκεκριμένη χημική ουσία (The Organotin Antifouling Paint Control Act of 1988). Ο σκοπός της ενέργειας αυτής « ήταν η προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος με την έμμεση μείωση των ποσοτήτων των οργανικών ενώσεων του κασίτερου που έρχονται στα ύδατα των Ηνωμένων Πολιτειών». Αν και η ενέργεια OAPCA και οι επόμενοι κανονισμοί της επέτρεψαν την χρησιμοποίηση των TBT επιστρώσεων σε μεγάλα σκάφη, το πολεμικό ναυτικό το 1989 αποφάσισε να μην χρησιμοποιεί επιστρώσεις του οργανικού κασίτερου από περιβαλλοντική ευαισθησία και αβεβαιότητα για τις μελλοντικές ρυθμίσεις σε πολιτειακό και τοπικό επίπεδο.

ΓΑΛΛΙΑ

Η Γαλλία ήταν η πρώτη χώρα που ρύθμισε την χρησιμοποίηση των οργανοκασσιτερικών antifouling βαφών σε μια προσπάθεια μείωσης των συγκεντρώσεων τους στο περιβάλλον. Το υπουργείο περιβάλλοντος ανακοίνωσε, στις 19 Ιανουαρίου του 1982, δυο χρόνια προσωρινή απαγόρευση των TBT βαφών που περιέχουν περισσότερο από το 3% κατά βάρος ενώσεις του οργανικού κασσίτερου σε πλοία χωρητικότητας μικρότερα των 25 τόνων τόσο για τις ακτές του Ατλαντικού όσο και για το κανάλι της Μάγχης (English Channel). Με ψήφισμα το 1982 επεκτάθηκε η απαγόρευση των βαφών του οργανικού κασσίτερου σε όλες τις παράκτιες περιοχές, εφαρμόζοντας το από 1 Οκτωβρίου 1982. Επίσης, αυτοί οι κανονισμοί επέτρεψαν τη χρήση τους μόνο για σκάφη συνολικού μήκους μεγαλύτερο από 25m. Σκελετοί κατασκευασμένοι από αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου εξαιρέθηκαν της απαγόρευσης. Η παράταση αυτή ίσχυε μέχρι τις 12 Φεβρουαρίου 1987 οπότε και απαγορεύθηκε η εφαρμογή οργανοκασσιτερικών antifouling βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m.

ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ

Από τον Υπουργό Περιβάλλοντος στη βουλή, στις 24 Ιουλίου 1985, ανακοινώθηκε η πρώτη ρυθμιστική ενέργεια του Ηνωμένου Βασιλείου για την μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τις οργανοκασσιτερικές antifouling βαφές. Η ενέργεια περιλαμβάνει τα ακόλουθα πέντε βήματα: (1) ανάπτυξη κανονισμών ελέγχου της λιανικής πώλησης των πιο βλαβερών οργανοκασσιτερικών ενώσεων που περιέχονται στις βαφές (2) κοινοποίηση ενός πλάνου για όλα τα καινούργια antifouling μέσα (3) ανάπτυξη κατευθυντήριων οδηγιών για τον καθαρισμό και το βάψιμο των πλοίων με antifoulants (4) πρότεινε την καθιέρωση προσωρινού στόχου περιβαλλοντικής ποιότητας (EQT) που θα αφορά τη συγκέντρωση του TBT στο νερό και (5) συντονισμός και επιπλέον ανάπτυξη προγραμμάτων παρακολούθησης ενώσεων του οργανικού κασσίτερου έτσι ώστε η κυβέρνηση να εκτιμήσει την αποτελεσματικότητα αυτών των ρυθμιστικών ενεργειών σε μελλοντική βάση.

Η πρώτη νομοθεσία ελέγχου της λιανικής πώλησης των οργανοκασσιτερικών antifoulant βαφών ήταν οι κανονισμοί ελέγχου της ρύπανσης από antifouling βαφές του 1985. Αυτοί οι κανονισμοί αναπτύχθηκαν από την ενέργεια ρύθμισης της ρύπανσης το

1974. Αυτές οι ρυθμιστικές ενέργειες τέθηκαν σε ισχύ με την πρόβλεψη να επαναθεωρηθούν ανάλογα με βάση τα αποτελέσματα συστημάτων επιστημονικών μελετών σχετικά με τον διασκορπισμό, τη τύχη και τις επιδράσεις του TBT στο περιβάλλον καθώς και από εργαστηριακές μελέτες τοξικότητας.

Η αρμόδια διεύθυνση μείωσε τα επιτρεπτά επίπεδα του TBT στο νερό από 20.0 σε 2.0 ppt. Οι καινούργιοι κανονισμοί απαγόρευσαν την λιανική πώληση και προμήθεια των antifouling βαφών που περιείχαν οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου (triorganotin) καθώς επίσης και χονδρική και την λιανική πώληση antifoulant προϊόντων που περιείχαν τέτοιες ενώσεις. Η απαγόρευση επίσης, δεν εξαιρούσε τα σκάφη με αλουμινένιο σκελετό, τμήματα ή εξαρτήματα, όπως είχε εφαρμοστεί από τις Ηνωμένες Πολιτείες.

ΕΛΒΕΤΙΑ ΚΑΙ ΑΥΣΤΡΙΑ

Μαζί η Ελβετία και η Αυστρία (οι οποίες δεν έχουν άμεση πρόσβαση σε ωκεανό) απαγόρευσαν τη χρησιμοποίηση του TBT σε όλες τις antifouling βαφές στο γλυκό νερό.

ΓΕΡΜΑΝΙΑ

Στη Γερμανία ισχύουν οι παρακάτω κανονισμοί για τις ενώσεις του οργανικού κασσίτερου:

- απαγόρευση της χρησιμοποίησης τους σε σκάφη μικρότερα από 25 m μήκους
- απαγόρευση της λιανικής τους πώλησης
- απαγόρευση της χρησιμοποίησης τους σε κατασκευές των ιχθυοκαλλιεργειών
- περιορισμός του TBT σε 3.8% (κατά βάρος) στις βαφές τύπου co-polymer και
- κανονισμοί για την ασφαλή απόθεση των antifouling βαφών μετά από την απομάκρυνση τους

ΙΑΠΩΝΙΑ

Μελέτες παρακολούθησης στην Ιαπωνία στα τέλη της δεκαετίας του 1980, έδειξαν ότι «βιολογικώς σημαντικές» ποσότητες οργανικού κασσίτερου που προέρχονται από τις antifouling βαφές απελευθερώθηκαν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Στη συνέχεια η παραγωγή, εισαγωγή και χρήση αυτών των ουσιών τέθηκε υπό την επίβλεψη του νόμου

που αφορούσε τον έλεγχο της παραγωγής χημικών ουσιών. Ο ακόλουθος περιορισμός εφαρμόστηκε τον Ιούλιο του 1990:

- TBT antifouling δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται σε σκάφη προοριζόμενα για τοπικής κλίμακας ταξίδια που δεν φέρουν σκελετό από αλουμίνιο καθώς και σ' αυτά που προορίζονται για διεθνή δρομολόγια με διάστημα περιόδου συντήρησης περίπου ένα έτος.

Στο 30^ο συνέδριο της επιτροπής Ρύπανσης του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (MEPC) του διεθνούς θαλάσσιου οργανισμού (IMO), η Ιαπωνική αποστολή τόνισε ότι το παραπάνω μέτρο ήταν ανεπαρκές και ότι «η ολική απαγόρευση της χρήσης TBT antifouling βαφών σε όλα τα σκάφη συμπεριλαμβανομένων σκαφών που είναι απασχολημένα σε διεθνή ταξίδια θα πρέπει να υιοθετηθεί άμεσα ως μια διεθνή συμφωνία».

Η διακίνηση μεγάλων πλοίων στα Ιαπωνικά νερά θεωρείται η κύρια πηγή ρύπανσης από TBT σήμερα. Τα αποτελέσματα μελετών σύγκρισης δεδομένων παρακολούθησης, από λιμάνια με υψηλής πυκνότητα σε μεγάλα σκάφη, με αντίστοιχα χαμηλής πυκνότητας σε σκάφη (χωρίς να λάβουν υπόψη δεδομένα των χαρακτηριστικών του νερού π.χ. χρόνοι ανανέωσης) έδειξαν ότι ο μεγάλος αριθμός ποντοπόρων σκαφών σχετίζεται/προκαλεί τα υψηλά επίπεδα TBT σε αυτά τα λιμάνια.

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΚΟΙΝΟΤΗΤΑΣ

Τον Φεβρουάριο του 1988, η επιτροπή της Ευρωπαϊκής Κοινότητας πρότεινε τροποποίηση για τον περιορισμό της διαφήμισης και της χρησιμοποίησης συγκεκριμένων επικίνδυνων ουσιών και σκευασμάτων. Η πρόταση κατονομάζει τις ουσίες αυτές και απαγορεύει την χρησιμοποίησή τους ως υλικών και συστατικών για την παρεμπόδιση του fouling από μικροοργανισμούς, φυτά ή ζώα : (α) στους σκελετούς των πλοίων όπως καθορίστηκε από το ISO 8666, σε σκάφη μήκους μικρότερα από 25 m και (β) σε ιχθυοκλωβούς, πλωτά, δίχτυα και άλλους μηχανισμούς ή εξοπλισμούς που χρησιμοποιούνται για ιχθυοκαλλιέργεια ή οστρακοκαλλιέργεια ενώ μπορεί να πουλιούνται μόνο για επαγγελματική χρήση σε συσκευασίες όχι λιγότερο από 20 l.

Η ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΟΥ ΠΑΡΙΣΙΟΥ

Η επιτροπή του Παρισιού που ασχολείται με χερσαίες πηγές ρύπανσης στα βορειοανατολικά του Ατλαντικού ωκεανού υπό τις υποδείξεις της σύμβασης του Παρισιού. Η συνθήκη που προτάθηκε το 1987 συνιστούσε τα συμβαλλόμενα μέλη θα πρέπει να πάρουν μέτρα ώστε να εξαλείψουν την ρύπανση από το TBT στις παράκτιες περιοχές. Οι κύρια απαγόρευση αφορούσε κυρίως τη χρησιμοποίηση ενώσεων του οργανικού κασσίτερου σε ακτοπλοϊκά σκάφη. Για την πρόταση αυτή, το 1988 υπήρξε μια διαφωνία και η επιτροπή κατέληξε ότι για οικονομικούς λόγους η απαγόρευση σε ακτοπλοϊκά σκάφη δεν ήταν εφικτή. Ωστόσο, τα μέλη συμφώνησαν να αναπτύξουν διαδικασίες και τεχνολογίες με σκοπό την μείωση της ποσότητας που απελευθερώνεται από τις ενώσεις του οργανικού κασσίτερου στα καρνάγια και στα ναυπηγεία από αμμοβολή, σκόνη, κομμάτια χρώματος κτλ. και να τις θέσουν σε εφαρμογή στο άμεσο μέλλον.

Η ΣΥΝΘΗΚΗ ΤΗΣ ΒΑΡΚΕΛΩΝΗΣ

Το 1989, τα συμβαλλόμενα μέλη στη συνθήκη της Βαρκελώνης (για την προστασία της Μεσογείου θάλασσας από την ρύπανση) ενέκριναν τον περιορισμό μόνο για τα μεγάλα σκάφη. Επίσης, συμφώνησαν να αναπτύξουν μια διαδικασία ελαχιστοποίησης της ρύπανσης στα γειτονικά καρνάγια και ναυπηγικά νερά που προέρχεται από το ξύσιμο της παλιάς antifouling βαφής και το πέρασμα με την καινούργια. Η συνθήκη της Βαρκελώνης υιοθέτησε τα παρακάτω:

- από την 1 Ιουλίου του 1991, δεν επιτρέπεται η χρησιμοποίηση παρασκευασμάτων που περιέχουν ενώσεις του οργανικού κασσίτερου με σκοπό την εμπόδιση του fouling από μικροοργανισμούς, φυτά ή ζώα στο θαλάσσιο περιβάλλον
- σε σκελετούς σκαφών που έχουν συνολικό μήκος λιγότερο από 25 m (σύμφωνα με την ISO, No 8666)
- σε όλες τις κατασκευές , εξοπλισμούς ή μηχανισμούς που χρησιμοποιούνται στην ιχθυοκαλλιέργεια

Επιπλέον, τα συμβαλλόμενα μέλη που δεν έχουν πρόσβαση σε εναλλακτικά προϊόντα αντικατάστασης των οργανικών ενώσεων του κασσίτερου έχουν την δυνατότητα να εξαιρεθούν για δυο χρόνια, μέχρι τον Ιούλιο του 1991, μετά από ενημέρωση της αρμόδιας διεύθυνσης.

Η ΣΥΝΘΗΚΗ ΤΟΥ ΛΟΝΔΙΝΟΥ

Η επιτροπή προστασίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος (MEPC) του Διεθνούς Θαλάσσιου Οργανισμού (IMO) στην 41η συνεδρία της το 1998, 30 Μαρτίου – 3 Απριλίου συμφώνησε να συντάξει υποχρεωτικούς κανονισμούς για την σταδιακή απόσυρση και τελική απαγόρευση της χρησιμοποίησης τοξικών antifouling βαφών που περιέχουν οργανικές ενώσεις του κασσίτερου όπως τον τρυβουτυλ-κασσίτερο (TBT). Η επιτροπή έδωσε οδηγίες σε μια ομάδα εργασίας μέχρι την συνάντησή τους στο επόμενο συνέδριο το Νοέμβριο του 1998, ώστε να ετοιμάσει κανονισμούς για την σταδιακή απόσυρση των οργανικών ενώσεων του κασσίτερου ως antifouling και να προτείνουν ένα χρονοδιάγραμμα για την απαγόρευση τους. Επίσης, η ομάδα εργασίας είχε ως ευθύνη την προετοιμασία ενός κειμένου αποφάσεων για ψήφισμα στην 21η συνέλευση της το 1999 η οποία θα καλούσε τα κράτη μέλη να ενθαρρύνουν τη χρήση εναλλακτικών προς τα οργανικά κασσιτερικά συστήματα antifouling μέχρι την ολική απαγόρευση τους.

Εναλλακτικά του TBT συμπεριλαμβάνουν επιστρώσεις με βάση χαλκό και βαφές με βάση πυρίτιο που κάνουν την επιφάνεια του πλοίου λεία ώστε οι οργανισμοί του fouling να μην μπορούν να κολλήσουν στην επιφάνεια του καθώς το πλοίο διασχίζει τα νερά. Τα υποβρύχια συστήματα καθαρισμού δεν απαιτούν το σκάφος να οδηγηθεί στο καρνάγιο ή ναυπηγείο για τον καθαρισμό της επιφάνειάς του ενώ οι συσκευές υπερήχων ή ηλεκτρολυτικές συσκευές μπορούν επίσης, να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό των σκαφών από το στρώμα fouling.

Σενάριο σταδιακής απόσυρσης για 5 χρόνια από την IMO

Δημιουργήθηκε μια ομάδα από τον διεθνή θαλάσσιο οργανισμό που περιελάμβανε εννέα μέλη κυβερνήσεων, ένα επικουρικό μέλος και τέσσερις μη-κυβερνητικούς οργανισμούς, πρόσφατα ολοκλήρωσε τη μελέτη για περαιτέρω μείωση των επιπτώσεων του TBT στο περιβάλλον. Αυτή η μελέτη έγινε η βάση για την MEPC για την σταδιακή απόσυρση του TBT στην διάρκεια των επόμενων 5 χρόνων. Τον Απρίλιο, στην συνάντησή της MEPC, το 1998, η ομάδα αυτή δεσμεύτηκε για το συνέδριο τον Νοέμβριο του 1998 να έχει ένα σχέδιο απόσυρσης των οργανικών ενώσεων του κασσίτερου και το χρονικό διάστημα που θα χρειαστεί για την απαγόρευση τους.

Οι επιδράσεις της ισχύουσας ρυθμιστικής πολιτικής και πρακτικής

Η επίδραση των ισχυουσών πολιτικών και πρακτικών μπορεί να προσδιοριστεί με δυο τρόπους: (1) η απώλεια οικονομικών και περιβαλλοντικών οφελών από την χρησιμοποίηση των οργανικών ενώσεων του κασσιτέρου σε antifouling επιστρώσεις και (2) μείωση των συγκεντρώσεών τους στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα εθνικών κανονισμών και των νομοθετικών ενεργειών.

Οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη

Το fouling δημιουργεί μια τραχύτητα στο κέλυφος του σκάφους λόγω της ανάπτυξης πάνω του φυτών και ζώων. Αυτή η τραχύτητα αυξάνει την τυρβώδη ροή και την αντίσταση μειώνοντας την ταχύτητα του σκάφους ανά μονάδα καταναλισκόμενου καυσίμου. Αύξηση 10 μm στην τραχύτητα του σκάφους έχει εκτιμηθεί ότι δημιουργεί αύξηση στην κατανάλωση καυσίμων μεταξύ 0.3% έως 1.0%. Το καύσιμο καθορίζει το κόστος της λειτουργίας του πλοίου. Για τα φορτηγά πλοία το κόστος των καυσίμων μπορεί να φτάσει το 50% του ολικού λειτουργικού κόστους του σκάφους.

Στην Αμερική, οι κύριοι κατασκευαστές των οργανικών κασσιτερικών antifouling βαφών (M & T chemicals, Inc. And International Paint Company) προέβλεψαν ότι ο κανονισμός περιορισμού των οργανικών κασσιτερικών ουσιών στις antifouling βαφές θα έχουν τις ακόλουθες αρνητικές συνέπειες για την χώρα:

- τα ποντοπόρα σκάφη να πηγαίνουν σε ξένα ναυπηγεία για βάψιμο
- αυξημένο κόστος προστασίας antifouling για τους ιδιοκτήτες
- υψηλότερο κόστος μεταφοράς
- τα σκάφη τοπικών δρομολογίων θα έχουν δραματικά αυξημένο λειτουργικό κόστος
- σοβαρές επιπτώσεις στα ναυπηγεία της Αμερικής (125.000 εργαζόμενοι)
- περιορισμός της συντήρησης και της επισκευής
- η απαγόρευση του TBT θα ωθήσει πολλά ναυπηγεία της Αμερικής σε αδιέξοδο και έτσι, ξένα σκάφη και ναυπηγεία θα καταλάβουν την αγορά
- περισσότερο από το 70% του παγκόσμιου στόλου χρησιμοποιεί βαφές τύπου copolymers με οργανικό κασσίτερο
- επιμήκυνση του χρόνου παραμονής στα ναυπηγεία και
- παρόλα αυτά σκάφη βαμμένα με υφαλοχρώματα που περιέχουν TBT θα εξακολουθούν να κινούνται στα νερά της Αμερικής

The Organotin Environmental Programme Association στην Ολλανδία και το Marine Painting Forum στην Αμερική, το 1992, συνέταξαν έναν αριθμό ειδικών τεχνικών εκδόσεων παρουσιάζοντας τα στην επιτροπή (MEPC) του IMO στη συνεδρίασή της τον Νοέμβριο του 1990 (MEPC 30) που οργανώθηκε από το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο της Χημικής Βιομηχανίας (CEFIC). Χρησιμοποιώντας τις τιμές καυσίμων του 1992 υπολόγισαν ότι 2.7 δισ. δολάρια το χρόνο είναι τα οικονομικά οφέλη της ναυτιλίας από την χρησιμοποίηση TBT antifouling βαφών τύπου co-polymer.

Μελλοντικοί κανονισμοί της MEPC, IMO.

Το Νοέμβριο του 1998, στην 42η συνεδρίαση της MEPC, η ομάδα εργασίας για τις βλαβερές επιπτώσεις από την χρησιμοποίηση antifouling βαφών για πλοία ανέφερε ότι η δημιουργία ενός διεθνούς οργάνου υπό την εποπτεία της Επιτροπής Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος θα πρέπει να εξασφαλίσει την παγκόσμια αναστολή της χρήσης των οργανικών ενώσεων του κασσίτερου ως βιοκτόνων σε πλοία, μέχρι την 1^η Ιανουαρίου του 2003 και την ολοκληρωτική απαγόρευση της παρουσίας των ενώσεων αυτών σε πλοία από τον Ιανουάριο του 2008.

Πίνακας 7. Συνοπτική παρουσίαση των κανονισμών για το TBT ανά χώρα

Χώρα	Χρόνος	Κανονισμοί
Αυστρία		<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρησιμοποίησης TBT antifouling βαφών στο γλυκό νερό των λιμνών
Αυστραλία	1989	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρησιμοποίησης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκους • Ο μέγιστος ρυθμός αποδέσμευσης για σκάφη μεγαλύτερα από 25m μήκους να είναι 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ημέρα}$ • Όλα τα ναυπηγεία πρέπει να ακολουθούν τις προδιαγραφές της EPA (Επιτροπή Περιβαλλοντικής Προστασίας). • Όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν

Καναδάς	1989	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρησιμοποίησης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκος εκτός από αυτά που έχουν αλουμινένιο κέλυφος • Για σκάφη μεγαλύτερα από 25m μήκος ο μέγιστος ρυθμός αποδέσμευσης είναι 4μg/cm²/ημέρα • Όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν
Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Κοινότητας	1991	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρησιμοποίησης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκος • TBT antifoulants διαθέσιμα μόνο σε συσκευασίες 20 l.
Ευρώπη (εκτός από τα EC μέλη)	Ποικίλει ανά χώρα	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών σε σκάφη λιγότερα από 25m μήκος (στις περισσότερες χώρες)
Φιλανδία		<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκος
Γαλλία	1982	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκος εκτός από αυτά που έχουν αλουμινένιο κέλυφος
Γερμανία	1990	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκος • Απαγόρευση της λιανικής πώλησης • Απαγόρευση της χρησιμοποίησης τους σε κατασκευές για καλλιέργεια θαλάσσιων οργανισμών • Κανονισμός για ασφαλή διάθεση της antifouling βαφής μετά την αφαίρεση
Χονγκ-Κονγκ		<ul style="list-style-type: none"> • Όλα τα TBT antifouling πρέπει να έχουν άδεια εισαγωγής/διάθεσης. • Όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν
Ιρλανδία	1991	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκος

		<ul style="list-style-type: none"> • TBT antifoulants διαθέσιμα μόνο σε συσκευασίες 20 l. • Όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν
Ιαπωνία	1990	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση του TBT για όλα τα καινούργια σκάφη
	1992	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση του TBT για όλα τα σκάφη
Ολλανδία	1990	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκος • Κατάλοιπα από την παρασκευή των TBT antifoulants πρέπει να επεξεργάζονται ως επικίνδυνα απόβλητα.
Νέα Ζηλανδία	1989	<ul style="list-style-type: none"> • Η εφαρμογή TBT τύπου copolymer βαφών είναι απαγορευμένη εκτός από σκάφη με αλουμινένιο κέλυφος ή σκάφη μεγαλύτερα από 25m μήκος • Η εφαρμογή TBTO βαφών τύπου free association είναι απαγορευμένη • Ο μέγιστος ρυθμός αποδέσμευσης για σκάφη μεγαλύτερα από 25m μήκος είναι 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{ημέρα}$ • Όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν • Η χρήση antifouling βαφών που περιέχουν οργανικό κασσίτερο έχει απαγορευθεί ολοκληρωτικά
	1993	
Νορβηγία	1989	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών για σκάφη μικρότερα από 25m μήκος
Νότια Αφρική	1991	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών για σκάφη μικρότερα από 25m μήκος • TBT antifoulants διαθέσιμα μόνο σε συσκευασίες 20 l. • Όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν
Σουηδία	1989	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών για

	1992	<p>σκάφη μικρότερα από 25m μήκος</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ο μέγιστος ρυθμός αποδέσμευσης 4μg/cm²/day για σκάφη μεγαλύτερα από 25m μήκος • Όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν
Ελβετία	1987	<ul style="list-style-type: none"> • η χρήση TBT βαφών απαγορεύθηκε στις λίμνες • όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν
Ενωμένο Βασίλειο	1985 1987	<ul style="list-style-type: none"> • περιορισμός στην πώληση TBT βαφών, απαγόρευση όλων των TBTO βαφών τύπου free-association • απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκος και στον εξοπλισμό της ιχθυοκαλλιέργειας • TBT antifoulants διαθέσιμα μόνο σε συσκευασίες 20 l • Όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν ως μικροβιοκτόνα, συμβουλευτική επιτροπή σε μικροβιοκτόνα πρέπει να εγκρίνει τη πώληση και τη χρήση • Κατάλοιπα από την παρασκευή των TBT antifoulants πρέπει να επεξεργάζονται ως επικίνδυνα απόβλητα
Ηνωμένες Πολιτείες	1988 1990	<ul style="list-style-type: none"> • Απαγόρευση της χρήσης TBT βαφών σε σκάφη μικρότερα από 25m μήκους εκτός από τα σκάφη με αλουμινένιο κέλυφος • Μέγιστος ρυθμός αποδέσμευσης 4 μg/cm²/day για σκάφη μεγαλύτερα από 25 m μήκους • Όλα τα antifoulants πρέπει να καταχωρηθούν • TBT βαφές μπορεί να εφαρμόζονται μόνο από εγκεκριμένους βαφείς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

A.) ARTEMIA

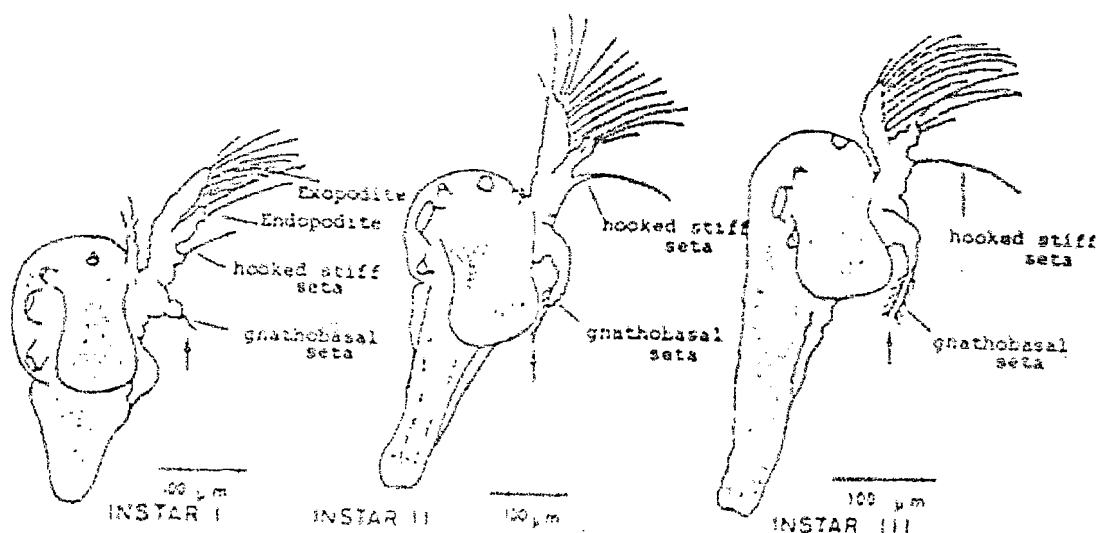
Η Artemia (ανόστρακο καρκινοειδές) παράγει κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες κύστεις, ανθεκτικές δηλαδή μορφές που μπορούν να διατηρηθούν σε ξηρές συνθήκες για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να χάσουν την βιωσιμότητα τους. Με τη βύθιση τους σε θαλασσινό νερό οι κύστεις εκκολάπτονται σε διάστημα 24h σε ελεύθερες κολυμβητικές προνύμφες (στάδιο Instar I). Η μόνιμη διαθεσιμότητα των κύστεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται εντατικά στην ιχθυοκαλλιέργεια για την παραγωγή ζωντανής τροφής τόσο για τα οστρακοειδή όσο και για νεαρά ιχθύδια, αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα για την ευρύτερη χρησιμοποίηση του είδους αυτού στην υδάτινη τοξικολογία. Η χρήση των κύστεων ως βιολογικό εργαλείο λύνει το σημαντικότερο βιολογικό-τεχνικό-οικονομικό πρόβλημα στα test ρουτίνας της οικοτοξικολογίας που είναι η ανάγκη συνεχούς καλλιέργειας ή διατήρηση του ζωντανού stock του πειραματόζωου σε καλή κατάσταση και σε επαρκή ποσότητα για τα tests. Επιπλέον, το γεγονός ότι όλοι οι ερευνητές μπορούν να εξασφαλίζουν και να χρησιμοποιούν συγκεκριμένης προέλευσης κύστη συμβάλλει σημαντικά στην τυποποίηση της μεθόδου και στην επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Όπως τονίζεται στην πρόσφατη αναφορά των Persoone και Wells, 1987, υπό τον τίτλο «Η Artemia στην υδρόβια τοξικολογία», τα πλεονεκτήματα της Artemia ως οργανισμού δείκτη, βαθμιαία οδήγησαν στην αύξηση της χρησιμοποίησης αυτού του είδους τόσο στην βασική όσο και στην εφαρμοσμένη έρευνα της οικοτοξικολογίας. Σήμερα η Artemia χρησιμοποιείται σε βιοδοκιμές με διάφορα αντικείμενα για: (1) έρευνα της πηγής τοξικότητας σε χημικά μείγματα και περιβαλλοντικά δείγματα, (2) αξιολόγηση χημικών ουσιών, (3) ανίχνευση φυσικών τοξινών σε τρόφιμα και σε φάρμακα, (4) μελέτες σε μοντέλα τοξικής δράσης ουσιών και (5) μελέτες για μεταφορά ρυπαντών μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Μερικοί ερευνητές αντιτίθενται στην χρησιμοποίηση της Artemia στην οικοτοξικολογία, στηρίζοντας τη διαφωνία τους στο γεγονός ότι το είδος αυτό δεν απαντάται στην θάλασσα ούτε σε εκβολές οπότε δεν είναι πραγματικός θαλάσσιος οργανισμός και δεν μπορεί να αντιπροσωπεύσει την θαλάσσια πανίδα. Στην πραγματικότητα ο μόνος λόγος για τον οποίο η Artemia συναντάται σε βιότοπους υψηλής αλατότητας είναι γιατί δεν αποτελεί οικολογικό ανταγωνιστή για άλλο

θαλάσσιο είδος ζωοπλαγκτόν. Εξαιτίας της ιδιαιτερότητας του ευρύαλου χαρακτήρα της η *Artemia* μπορεί να βρει καταφύγιο και να αναπτυχθεί σε περιβάλλον υψηλής αλατότητας που αυτό είναι ανεπιθύμητο για τους ανταγωνιστές της και τους θηρευτές τους. Η *Artemia* αποτελεί ένα από τα πιο εύπλαστα πειραματόζωα επειδή μπορεί να καλλιεργηθεί σε αλατότητες από 5 έως 150 ppt και μπορεί εύκολα να προσαρμοσθεί σε μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών.

Την δυνατότητα χρησιμοποίησης της *Artemia* στην έρευνα και τις εφαρμογές της υδρόβιας τοξικολογίας εξετάζει από το 1975 στο εργαστήριο Βιολογικής Έρευνας στην υδρόβια ρύπανση στο Πανεπιστήμιο της Ghent του Βέλγιο (Sorgeloos, Remiche-Van der Wielen και Persoone, 1978). Το 1981, παρουσιάστηκε το πρώτο πρότυπο test θαλάσσιας οικοτοξικολογίας το ARC-test, 24 h LC50 σε ναύπλιους Instar II-III (εικόνα 5). Η αξιοπιστία και η ακρίβεια του ARC-test εξετάστηκε κατά τη διάρκεια μιας εκτεταμένης άσκησης που περιελάμβανε 80 Ευρωπαϊκά και Αμερικάνικα εργαστήρια και βρέθηκε να είναι απόλυτα ικανοποιητική (Persoone και Vanhaecke, 1981). Η εμπειρία που αποκτήθηκε από τον προκάτοχο μέχρι το παρόν ARTOXKIT οδήγησε σε επιπλέον βελτιώσεις του πιο απλού, επαναλήψιμου και αποδοτικού οικονομικά test στην υδρόβια τοξικολογία.



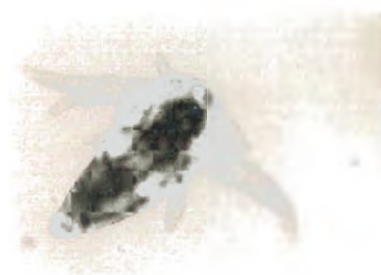
Εικόνα 5: Μορφολογικά χαρακτηριστικά του I, II και III σταδίου της Artemia

Η *Artemia* ως οργανισμός δοκιμών σε μελέτες τοξικότητας

Αν και αρκετές ομάδες υδρόβιων ασπόνδυλων παράγουν ανθεκτικές μορφές, η *Artemia* ήταν ιστορικά η πρώτη που χρησιμοποιήθηκε σε δοκιμές τοξικότητας ξεκινώντας από τις κύστεις.

Η Artemia είναι ένα μικρό ανόστρακο καρκινοειδές που συνήθως συναντάται σε βιότοπους υψηλής αλατότητας (αλμυρές λίμνες και αλυκές). Κάτω από ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες, το ευρύαλο αυτό είδος αλλάζει την αναπαραγωγή του από ωοζωοτοκία (ζωντανός απόγονος) σε ωοτοκία (παραγωγή κύστεων), παράγοντας έμβρυα που ελευθερώνονται σε κατάσταση λήθαργου και προστατεύονται από ένα σκληρό, ανθεκτικό κέλυφος. Λόγω της μικρής πίεσης ανταγωνισμού και θήρευσης που δέχονται οι πληθυσμοί της Artemia μπορούν να αναπτυχθούν σε μεγάλους αριθμούς στους συγκεκριμένους βιότοπους και να παράγουν μεγάλο αριθμό κύστεων.

Οι κύστεις αυτές σε ξηρές συνθήκες διατηρούνται για μεγάλες χρονικές περιόδους (μέχρι και κάποια χρόνια) χωρίς να χάσουν τη ζωτικότητα τους. Όταν υγραθούν κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες σε θαλασσινό νερό, οι κύστεις Artemia εκκολάπτονται εντός 24 ωρών, παράγοντας προνύμφες που κολυμπούν ελεύθερα (εικόνες 6 και 7). Αντίθετα από άλλους οργανισμούς που επίσης παράγουν ανθεκτικές μορφές, οι κύστεις της Artemia μπορούν να συλλεχθούν (σε τεράστιες ποσότητες) από φυσικούς βιότοπους. Επιπλέον η Artemia μπορεί εύκολα να καλλιεργηθεί στο εργαστήριο.



Εικόνες 6 και 7: Προνύμφες 24 ωρών

Τα πλεονεκτήματα της ξηρής αποθήκευσης και της εύκολης εκκόλαψης των κύστεων οδήγησαν, τα τελευταία 40 χρόνια, στην παγκόσμια χρήση του βιολογικού αυτού υλικού ως της πλέον ενδιαφέρουσας πηγής «ζωντανής τροφής» για καλλιέργειες οστρακοειδών και ψαριών. Για τους ίδιους λόγους, η Artemia χρησιμοποιείται και χρησιμοποιείται ακόμα ως ένα πολύ βολικό υλικό για βασική έρευνα. Η βιβλιογραφία σχετικά με την Artemia συγκεντρώθηκε από τους Mc Court και Lavens και περιλαμβάνει περισσότερους από 3.000 τίτλους δημοσιεύσεων που έχουν αποκλειστικά αφιερωθεί στην έρευνα και χρήση αυτής της γαρίδας στην επιστήμη και τη βιομηχανία.

Η μόνιμη διαθεσιμότητα κύστεων αποτέλεσε το έναυσμα για τη χρήση της Artemia

ως ενός πολύ βολικού οργανισμού δοκιμών για τοξικολογικές εξετάσεις υδάτων και τις δύο τελευταίες δεκαετίες το καρκινοειδές αυτό χρησιμοποιήθηκε όλο και περισσότερο σε μελέτες σχετικές με την τοξικότητα ουσιών. Εκτός από τα εργαστήρια που εξετάζουν τα περιβαλλοντικά προβλήματα, οι τομείς της ιατρικής, των φαρμάκων και των τροφών χρησιμοποιούν την Artemia αρκετά συχνά για συγκεκριμένες μελέτες. Ήδη, περισσότερες από 150 εργασίες έχουν δημοσιευθεί παγκοσμίως για την σχέση δόσης- επιπτώσεων διαφόρων χημικών στην Artemia.

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης της Artemia στις δοκιμές τοξικότητας συνοψίστηκαν από τους Persoone και Wells:

- παγκόσμια και καθ' όλη τη διάρκεια του έτους διαθεσιμότητα
- εύκολη συντήρηση (δεν υπάρχει ανάγκη για καλλιέργεια αποθέματος)
- χαμηλό κόστος
- μεσαίος βαθμός ευαισθησίας
- εναλλακτικό είδος για άλλα είδη καρκινοειδών που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις δοκιμές
- αξιόλογος οργανισμός αναφορά για άλλα είδη-πειραματόζωα

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της Artemia είναι ότι δίνει πληθώρα βασικών πληροφοριών για όλα τα στάδια της ζωής, κάτι που βοηθά πολύ στην έρευνα της ανταπόκρισης που έχει η θαλάσσια γαρίδα στις τοξικές ουσίες .

Παρόλα αυτά, μια ανάλυση των δεδομένων για τις επιπτώσεις που αναφέρονται σε πολλές (οίκο)τοξικολογικές μελέτες που αφορούν την Artemia αποκαλύπτει μεγάλες διαφορές στην ευαισθησία ως προς τα χημικά που δοκιμάστηκαν και μάλλον μια μικρή ακρίβεια (ενδο- καθώς και δια-εργαστηριακές διαφορές) των διαδικασιών.

B.) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

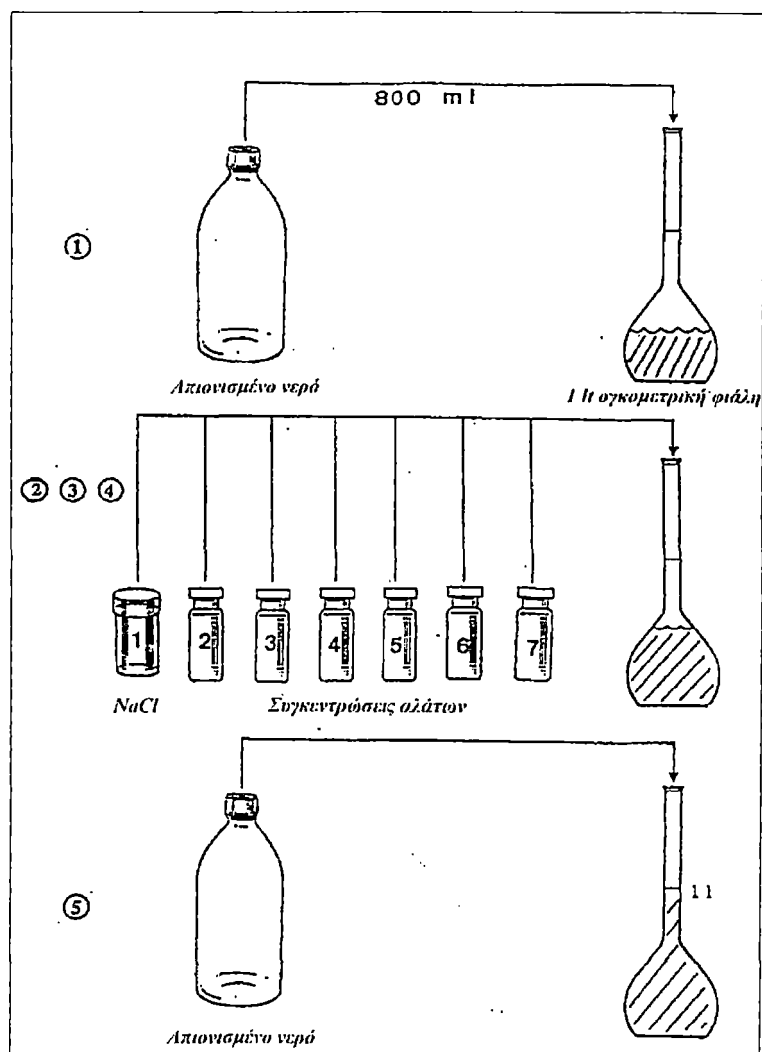
ΗΜΕΡΑ 0

1. Προετοιμασία θαλασσινού νερού

Τα δοχεία με διαφορετικές συγκεντρώσεις αλάτων που περιέχονται στο kit επιτρέπουν την παρασκευή 1lt τεχνητού θαλασσινού νερού με αλατότητα 35 ppt. Το τεχνητό θαλασσινό νερό στη συνέχεια χρησιμοποιείται ως μέσο για την διάλυση της τοξικής ουσίας.

- Διαδικασία

Γεμίζουμε την ογκομετρική φιάλη του 1lt με περίπου 800ml απιονισμένο νερό και διαδοχικά προσθέτουμε το περιεχόμενο των επτά φιαλιδίων δηλαδή πρώτα το No1 (NaCl) και ανακινούμε μέχρι τη διάλυση του άλατος , κατόπιν το No2 (KCl), επαναλαμβάνουμε την διαδικασία για τα No3 (CaCl₂) , No4 (MgCl₂) , No5 (MgSO₄) , No6 (NaHCO₃) και No7(H₃ BO₃) ακολουθώντας αυτή τη σειρά. Τέλος , προσθέτουμε απιονισμένο νερό μέχρι τα 1000ml της ογκομετρικής φιάλης και ανακινούμε για την ανάμειξη του διαλύματος. Η παραπάνω διαδικασία περιγράφεται με το σχήμα 1.



Σχήμα 1.

Στο τελικό διάλυμα οι συγκεντρώσεις των παραπάνω αλάτων έχουν ως ακολούθως (πίνακας 8).

<u>Αλατα</u>	<u>Συγκεντρώσεις (g/l)</u>
NaCl	26.40
KCl	0.84
CaCl ₂ ·2H ₂ O	1.67
MgSO ₄ ·7H ₂ O	5.58
MgCl ₂ ·6H ₂ O	4.60
NaHCO ₃	0.17
H ₃ BO ₃	0.03

Πίνακας 8.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 9 στην περίπτωση που η μελέτη μας αφορά νερά μειωμένης αλατότητας (υφάλμυρα) ακολουθούμε τις αναφερόμενες αναλογίες.

<u>Αλατότητα (ppt)</u>	<u>Τεχνητό θαλασσινό νερό (ml)</u>	<u>Απιονισμένο νερό (ml)</u>
5	14	86
10	29	71
15	43	57
20	57	43
25	71	29
30	86	14

Πίνακας 9.

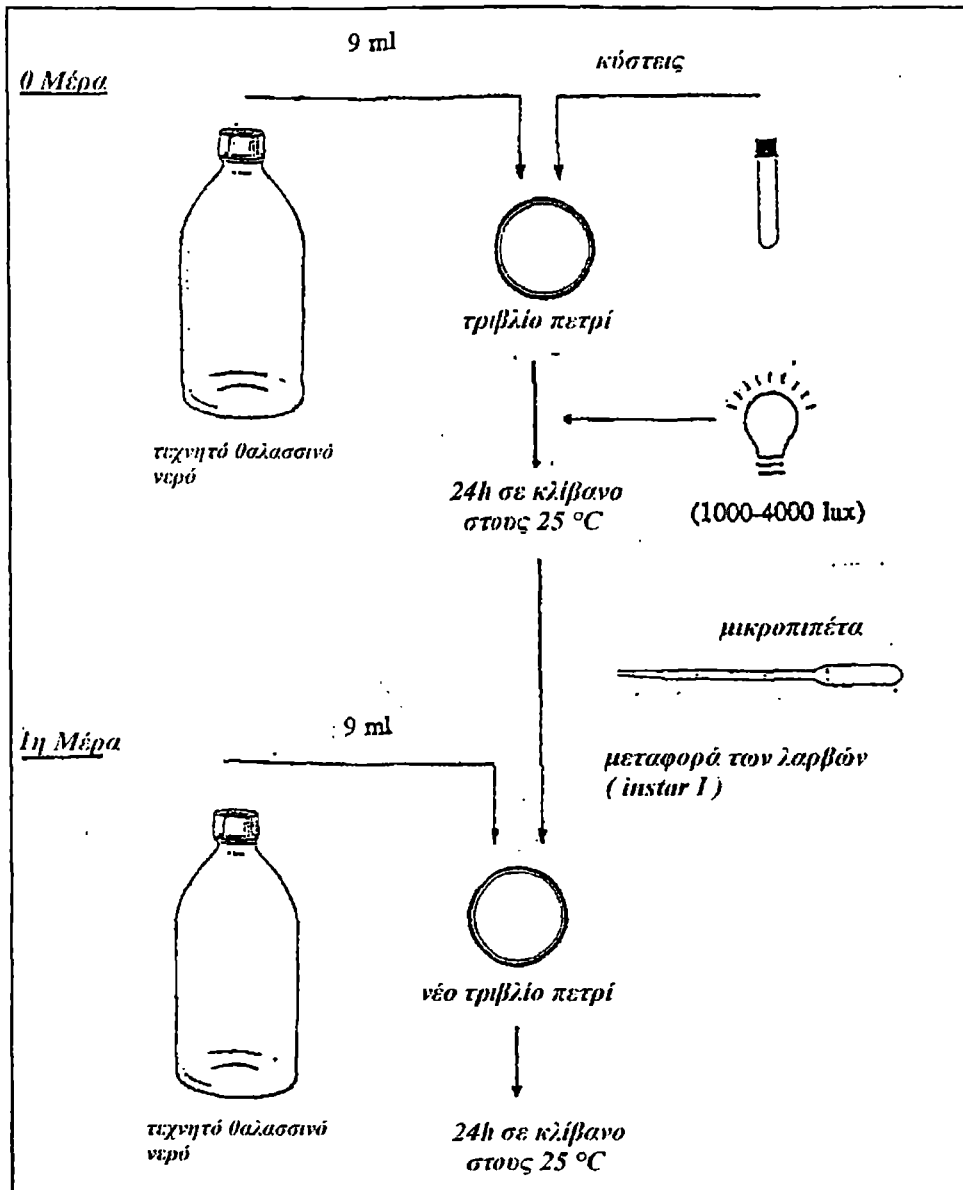
2. Αποθήκευση του τεχνικού θαλασσινού νερού

Ο όγκος του 1lt τεχνικού θαλασσινού νερού αρκεί για έξι test τοξικότητας. Αν η πραγματοποίηση των test αυτών δεν γίνει μέσα σε λίγες μέρες μετά την παρασκευή του τεχνικού θαλασσινού νερού, τότε θα πρέπει να διατηρείται στο ψυγείο σε σκοτάδι. Πριν όμως, την χρησιμοποίηση του θα πρέπει να το επαναφέρουμε βαθμιαία σε θερμοκρασία δωματίου.

3.A. Η εκκόλαση των κύστων άρχισε 48h πριν την έναρξη του test τοξικότητας

- Διαδικασία

Μεταφέρουμε το περιεχόμενο του φιαλιδίου των κυστών σε ένα τριβλίο πετρί. Προσθέτουμε 12ml θαλασσινό νερό και ανακινούμε ελαφριά για την ομοιόμορφη κατανομή των κυστών. Καλύπτουμε το τριβλίο πετρί και το εκθέτουμε σε πηγή φωτισμού(1000-4000 lux) για 1h. Στη συνέχεια τοποθετείται σε επωαστήρα στους 25°C σε σκοτάδι για 24h. Η εκκόλαση θα ξεκινήσει μετά από 18-20h και 4h αργότερα οι περισσότερες κύστες θα έχουν εκκολαφθεί (Σχήμα 2).



Σχήμα 2.

ΗΜΕΡΑ 1

3.B. Μεταφορά των προνυμφών

24h μετά την έναρξη της επώασης οι εκκολαφθήσες προνύμφες (στάδιο instar I) μεταφέρονται σε νέο διάλυμα. Πριν την μεταφορά τους ελέγχουμε την κατάσταση των προνυμφών κάτω από το στερεοσκόπιο (10-12x μεγέθυνση). Στο test τοξικότητας χρησιμοποιούνται μόνο τα πιο δραστήρια άτομα. Μετά από 24h από την μεταφορά, όλες οι προνύμφες θα περάσουν στο επόμενο στάδιο μεταμόρφωσης instar II-III.

- Διαδικασία

Προσθέτουμε 12 ml θαλασσινό νερό στο δεύτερο τριβλίο πετρί. Μεταφέρουμε τις προνύμφες με μικροπιπέτα από το τριβλίο εκκόλαψης στο δεύτερο. Προκειμένου να διευκολυνθεί η συλλογή των προνυμφών μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσο σημειακό φως στη μία πλευρά του τριβλίου πετρί. Καθώς οι προνύμφες της *Artemia* είναι θετικά φωτοτακτικοί οργανισμοί, όλοι οι οργανισμοί συναθροίζονται στη φωτισμένη περιοχή και έτσι, μπορούν να αναρροφηθούν πιο εύκολα με μικροπιπέτα. Καλύπτουμε το νέο τριβλίο πετρί και το ξανατοποθετούμε στον επωαστήρα σε σκοτάδι στους 25°C για 24h. Η παραπάνω διαδικασία περιγράφεται με το σχήμα 2.

ΗΜΕΡΑ 2

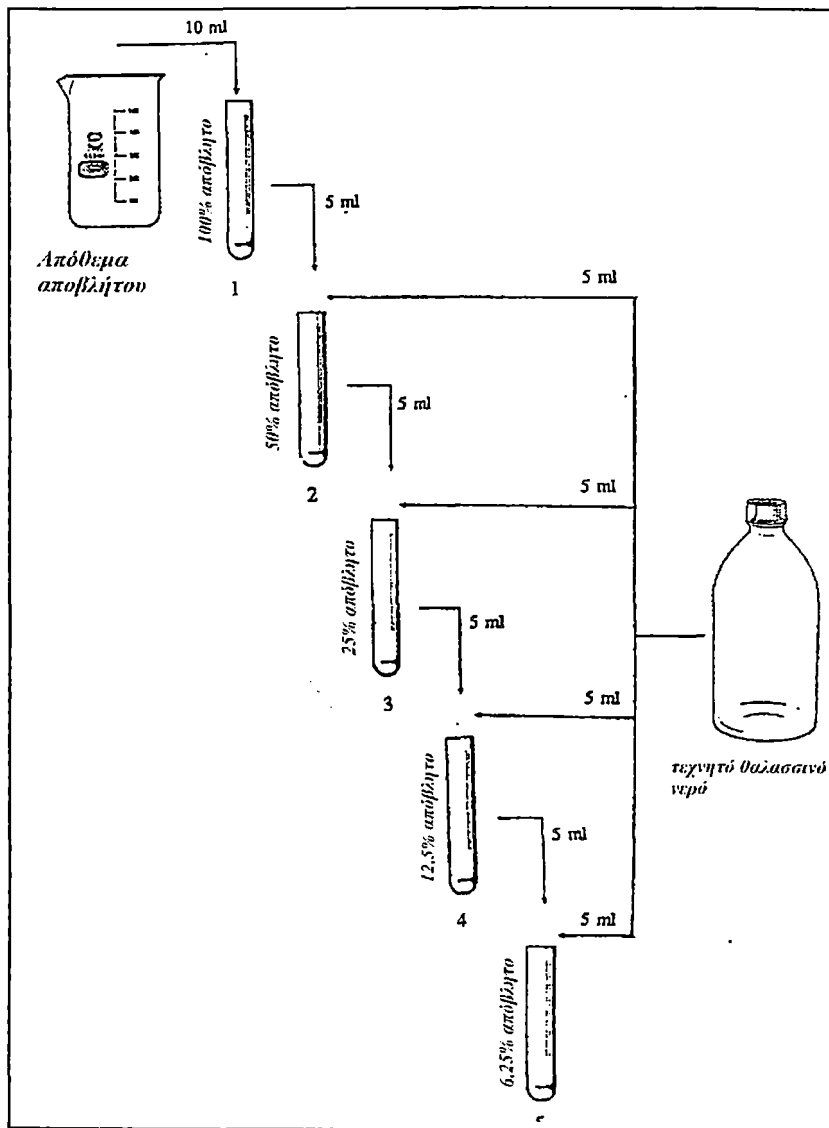
4. Προετοιμασία σειράς διαλυμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις της υπό μελέτη τοξικής ουσίας

α.) Απόβλητα

Παρασκευάζεται μια σειρά διαλυμάτων του αποβλήτου σε συγκεντρώσεις 100%-50%-25%-12,5% και 6,25%. Κάθε διάλυμα παρασκευάζεται διαλύοντας το προηγούμενο σε αναλογία 1\1 θαλασσινό νερό (αναφορά US-EPA /600/4-85/013,1985).

- Διαδικασία

Προσθήκη 5ml θαλασσινού νερού στους δοκιμαστικούς σωλήνες 2,3,4 και 5. Μεταφέρουμε 10ml δείγματος του αποβλήτου στο δοκιμαστικό σωλήνα 1 και ξεπλένουμε την πιπέτα. Χρησιμοποιώντας την ίδια πιπέτα μεταφέρουμε 5ml από τον δοκιμαστικό σωλήνα 1 στον 2 καλύπτουμε και ανακινούμε. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για τα επόμενα διαλύματα. Τέλος, μεταφέρουμε τα διαλύματα στο δίσκο με τις κυψελίδες (Σχήμα 3).



Σχήμα 3.

<u>Δοκιμαστικός σωλήνας</u>	<u>Συγκεντρώσεις αποβλήτου (%)</u>
1	100
2	50
3	25
4	12.5
5	6.25

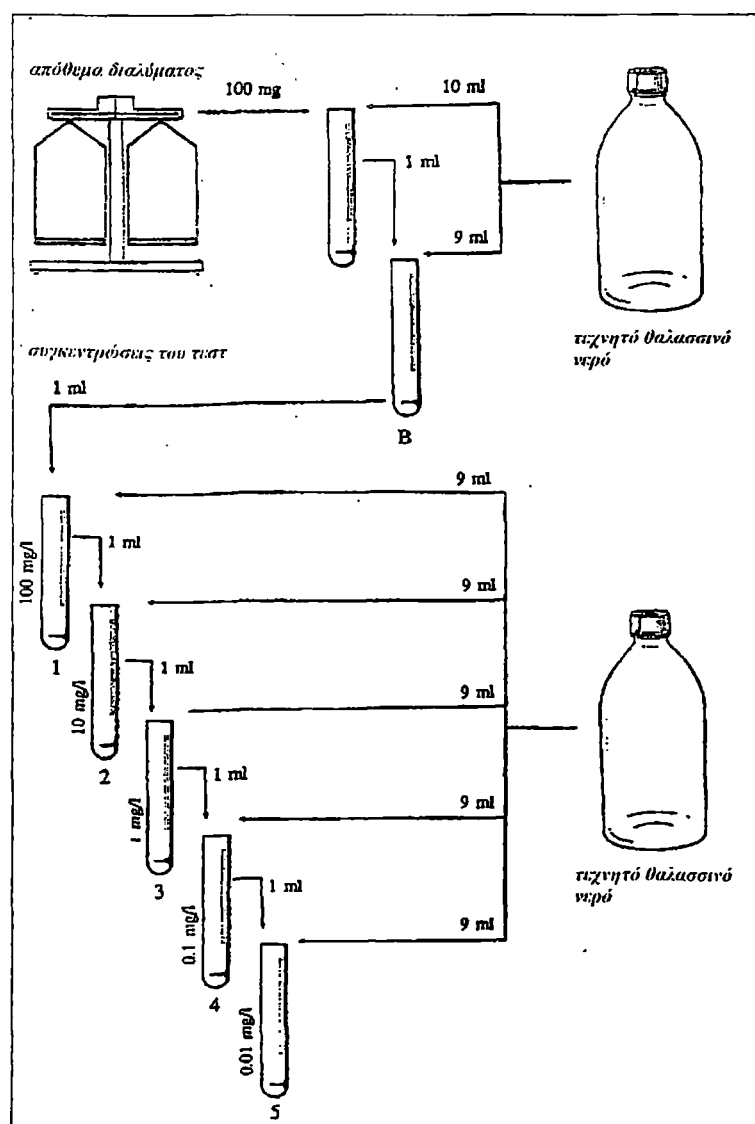
Πίνακας 10. Συγκεντρώσεις του αποβλήτου

β.) Χημικές ουσίες

Εάν η τοξικότητα μιας χημικής ουσίας είναι κατά προσέγγιση γνωστή τότε ακολουθείτε κατευθείαν το οριστικό test (definitive test). Αν δεν είναι όμως γνωστή τότε απαιτείται η πραγματοποίηση του test εύρεσης του εύρους τοξικότητας.

Range finding test

Για το test αυτό απαιτείται η παρασκευή των παρακάτω διαλυμάτων με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις της προ μελέτης ουσίας 100 mg/l , 10 mg/l , 1mg/l , 0.1mg/l, 0.01mg/l (Σχήμα 4).



Σχήμα 4.

Stock διάλυμα

- Όπως φαίνεται και στο σχήμα ποσότητα 100mg της ουσίας αφού ζυγίζεται με ζυγό ακριβείας μεταφέρεται στο δοκιμαστικό σωλήνα Α
- Προσθέτουμε 10ml διαλύτη (θαλασσινό νερό) καλύπτουμε και ανακινούμε έντονα
- Μεταφέρουμε 1ml από το δοκιμαστικό σωλήνα Α στο δοκιμαστικό σωλήνα Β. Ξεπλένουμε την πιπέτα .
- Προσθέτουμε 9ml διαλύτη και ανακινούμε

Λοιπές συγκεντρώσεις

- Μεταφέρουμε 9ml διαλύτη στους δοκιμαστικούς σωλήνες 1,2,3,4 και 5
- Προσθέτουμε 1ml από τον δοκιμαστικό σωλήνα Β στον δοκιμαστικό σωλήνα 1 και ξεπλένουμε την πιπέτα. Καλύπτουμε και ανακινούμε.
- Προσθέτουμε 1ml από τον δοκιμαστικό σωλήνα 1 στον δοκιμαστικό σωλήνα 2 και ξεπλένουμε την πιπέτα. Καλύπτουμε και ανακινούμε.
- Επαναλαμβάνουμε την διαδικασία για τα επόμενα διαλύματα
1ml από δοκιμαστικό σωλήνα 2 στον δοκιμαστικό σωλήνα 3
1ml από δοκιμαστικό σωλήνα 3 στον δοκιμαστικό σωλήνα 4
1ml από δοκιμαστικό σωλήνα 4 στον δοκιμαστικό σωλήνα 5

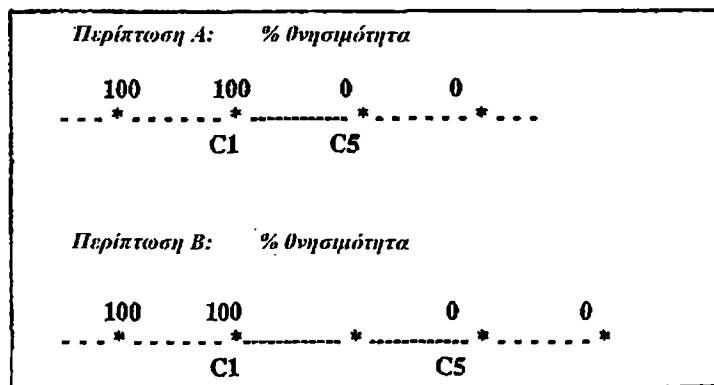
Προχωρώ στη διαδικασία μεταφοράς των διαλυμάτων στις κυψελίδες

<u>Δοκιμαστικός σωλήνας</u>	<u>Συγκεντρώσεις χημικού</u> (mg/l)
1	100
2	10
3	1
4	0.1
5	0.01

Πίνακας 11. Συγκεντρώσεις της προς μελέτη ουσίας όταν το εύρος τοξικότητας της δεν είναι γνωστό.

Definitive test (οριστικό test)

Η σειρά των διαλυμάτων στο οριστικό test καλύπτει το διάστημα ανάμεσα στη μικρότερη συγκέντρωση που προκάλεσε 100% θνησιμότητα και στην ψηλότερη συγκέντρωση που προκάλεσε 0% θνησιμότητα στο test προσδιορισμό του εύρους τοξικότητας. Το εύρος των συγκεντρώσεων όπως φαίνεται στο πίνακα 12 μπορεί να αφορά μια τάξη μεγέθους (περίπτωση A) ή δυο τάξεις μεγέθους (περίπτωση B) και χαρακτηρίζονται $C_1 - C_5$



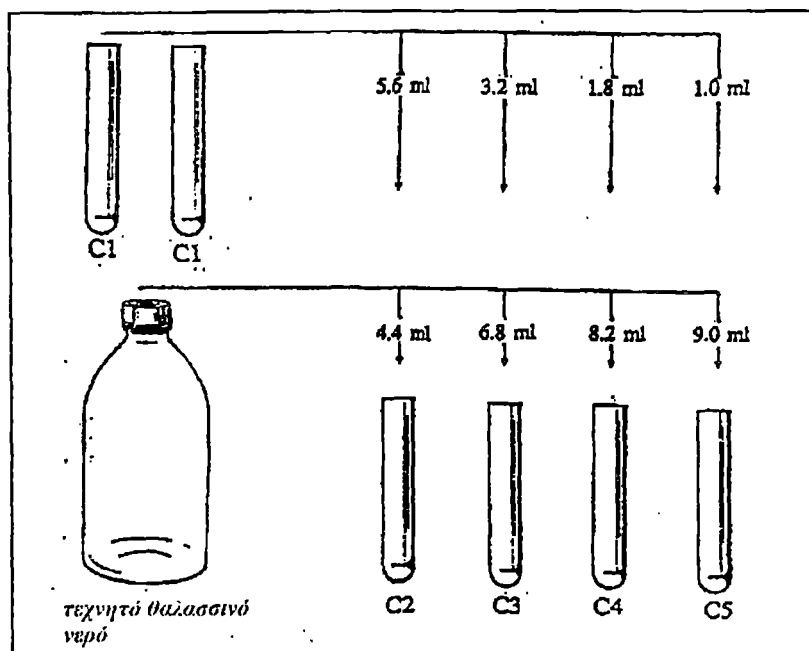
Πίνακας 12. Διαγραμματική παρουσίαση του εύρους συγκεντρώσεων που προκάλεσαν 100% και 0% θνησιμότητα όπως αυτή προσδιορίστηκε από το test εύρεσης του εύρους.

- Διαδικασία

Με βάση τα αποτελέσματα του προηγούμενου test παρασκευάζεται μια δεύτερη σειρά διαλυμάτων όπου το C_1 αποτελεί την μικρότερη συγκέντρωση που προκάλεσε 100% θνησιμότητα ενώ το C_5 η μεγαλύτερη συγκέντρωση που δεν προκάλεσε θνησιμότητα. Η διαδικασία φαίνεται στον πίνακα 13. $C_1 - C_5$ εύρος που αντιστοιχεί σε μια τάξη μεγέθους στην περίπτωση αυτή το C_1 διάλυμα παρασκευάζεται εις διπλούν (Σχήμα 5).

<u>Δοκιμαστικός</u> <u>σωλήνας</u>	<u>Τεχνητό θαλασσινό</u> <u>νερό (ml)</u>	<u>C_1 (ml)</u>
C_1	0	10
C_2	4.4	5.6
C_3	6.8	3.2
C_4	8.2	1.8
C_5	9.0	1.0

Πίνακας 13.



Σχήμα 5.

Μεταφέρουμε τα διαλύματα στις κυψελίδες $C_1 - C_5$, εύρος που καλύπτει δυο τάξης μεγέθους. Το C_1 διάλυμα παρασκευάζεται μια φορά μόνο.

<u>Δοκιμαστικός</u> <u>σωλήνας</u>	<u>Τεχνητό θαλασσινό</u> <u>νερό (ml)</u>	<u>C_1 (ml)</u>
C_1	0	10
C_2	6.8	3.2
C_3	9.0	1.0
C_4	9.7	0.3
C_5	9.9	0.1

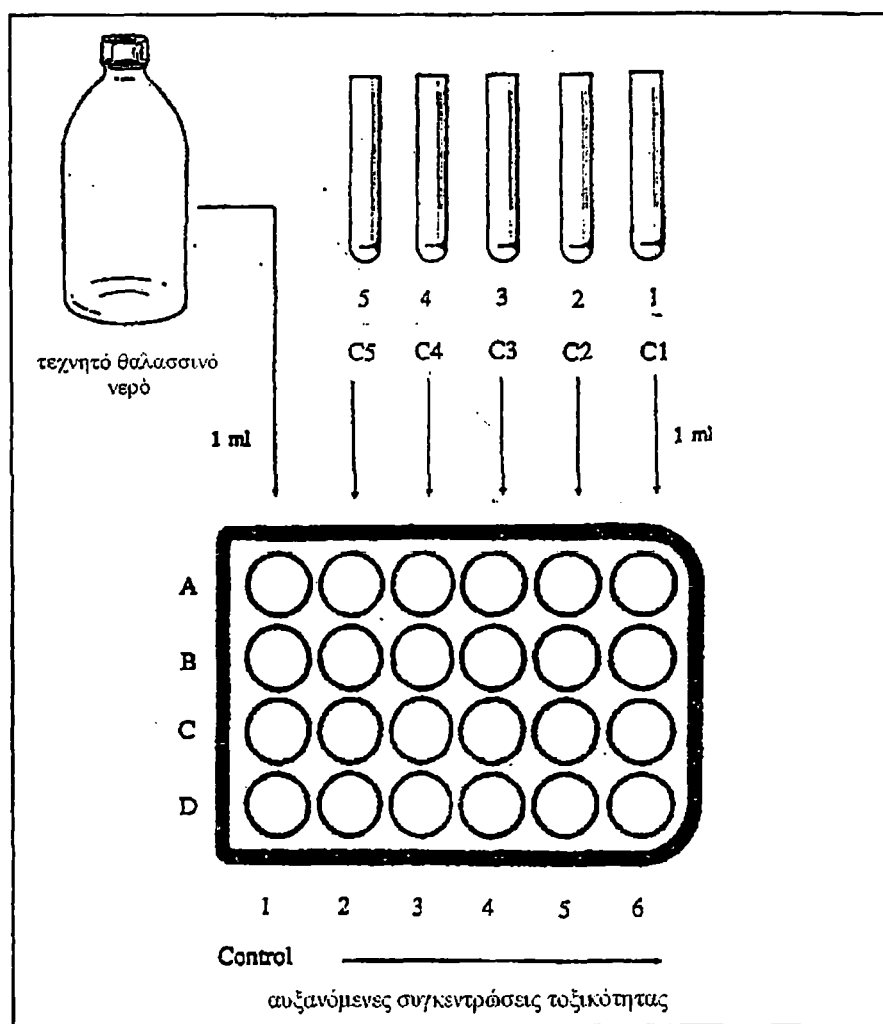
Πίνακας 14.

Μεταφορά των διαλυμάτων στις κυψελίδες

Κάθε διάλυμα πρέπει να μεταφέρεται σε όλες τις κυψελίδες της αντίστοιχης στήλης του δίσκου. Οι κυψελίδες είναι αριθμημένες από το 1 έως το 6 οριζοντίως και από το A έως το D καθέτως. Η στήλη 1 θα περιέχει το control διάλυμα με αυξανόμενη συγκέντρωση της ουσίας από την 2 έως την 6 στήλη. Οι σειρές A έως C αφορούν

επαναλήψεις κάθε συγκέντρωσης ενώ το D αποτελεί την κυψελίδα εμβάπτισης. Η διαδικασία φαίνεται στο σχήμα 6. Στο Control προσθέτουμε 1ml θαλασσινό νερό στην κάθε κυψελίδα της στήλης ένα (A₁-D₁).

Διάλυμα τοξικής ουσίας ανακινούμε καλά και μεταφέρουμε 1ml από το διάλυμα του σωλήνα 5 στη στήλη 2 (κυψελίδες A₂-D₂). Επαναλαμβάνουμε την παραπάνω διαδικασία για τα διαλύματα 3,4,5 και 6 δηλαδή από το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης προς το μεγαλύτερο.



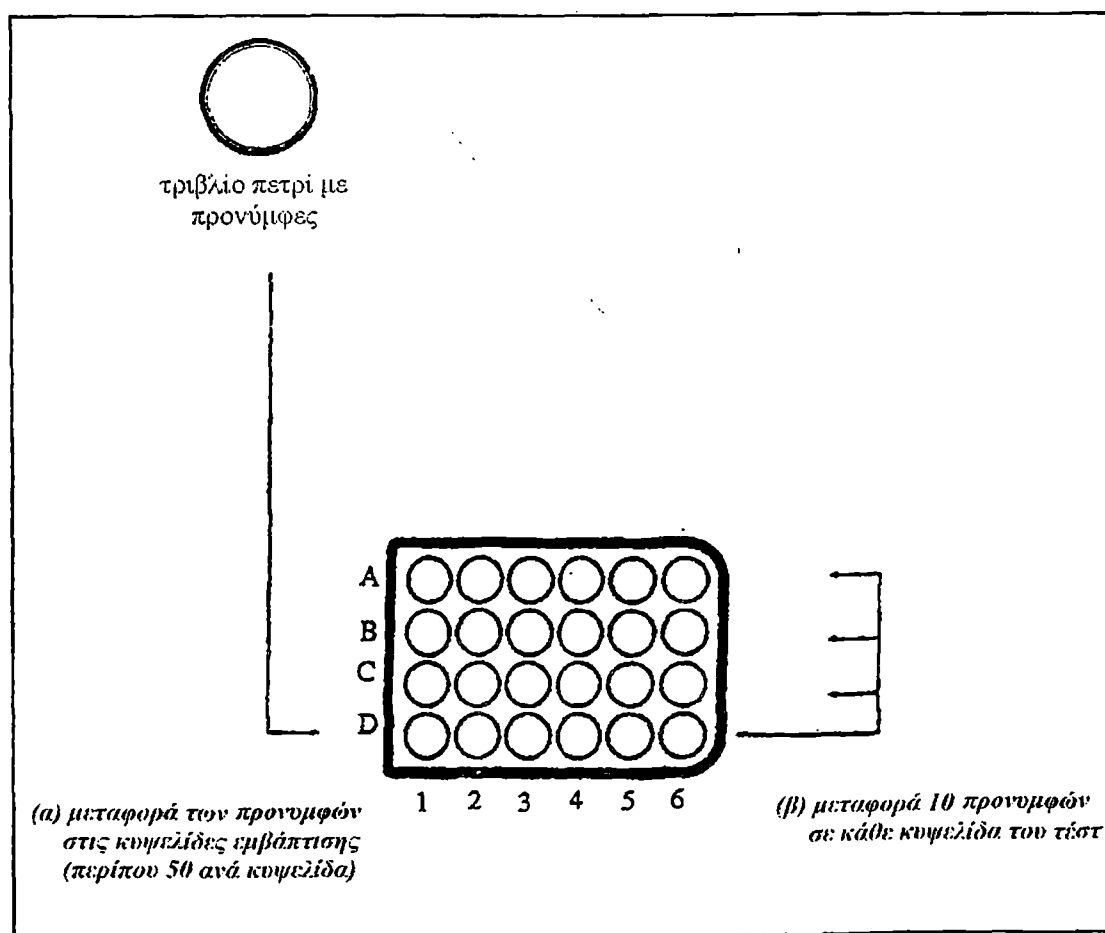
Σχήμα 6.

Μεταφορά των προνυμφών στις κυψελίδες

Μεταφέρουμε τις προνύμφες σε δυο στάδια. Από το τριβλίο πετρί στην κυψελίδα εμβάπτισης D₁-D₆ και στο δεύτερο στάδιο από την κυψελίδα εμβάπτισης στις κυψελίδες A, B και C της αντίστοιχης στήλης. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η αραίωση των διαλυμάτων της τοξικής ουσίας των κυψελίδων A, B και C που θα

προέκυπτε από την αναπόφευκτη μεταφορά θαλασσινού νερού κατά την αναρρόφηση των προνυμφών. Η διαδικασία μεταφοράς πραγματοποιείται με την βοήθεια στερεοσκοπίου χρησιμοποιώντας μικροπιπέτες . Για κάθε διάλυμα μεταφέρονται περίπου 50 άτομα στην κυψελίδα D (D₁-D₆) δηλαδή με αυξανόμενη συγκέντρωση διαλύματος αποφεύγοντας όσο το δυνατόν τη μεταφορά νερού από το τριβλίο πετρί . Στη συνέχεια μεταφέρονται 10 άτομα σε κάθε κυψελίδα της αντίστοιχης στήλης.

Επώαση του δίσκου με τις κυψελίδες. Τοποθετούμε την ταινία του parafilm πάνω από το δίσκο και κλείνουμε ερμητικά με το κάλυμμα . Τοποθετούμε τον δίσκο σε επωαστήρα στους 25°C στο σκοτάδι για 24h (Σχήμα 7).



Σχήμα 7.

Υπολογισμός ορίου συγκέντρωσης τοξικής ουσίας

Σχεδιάζεται γραφική παράσταση χρησιμοποιώντας λογαριθμικό χαρτί (log-probit paper). Η διαδικασία αυτή γίνεται ως εξής:

1. Τοποθετώ στον άξονα Y το ποσοστό επιβίωσης (% Survival) και στον άξονα του X τις συγκεντρώσεις της ουσίας. Στη συνέχεια σημειώνω το ποσοστό επιβίωσης στις 96 ώρες της κάθε συγκέντρωσης πλην αυτού που παρουσίασε ποσοστό επιβίωσης 100%, 50% και 0%.
2. Ενώνω τις δύο μεγαλύτερες τιμές που χωρίζονται από το 50%. Πολλές φορές το ευθύγραμμο τμήμα αυτό είναι η καλύτερη δυνατή γραμμή από όλα τα σημεία που αντιστοιχούν κυρίως μεταξύ του 40% και 60% ποσοστού επιβίωσης.
3. Ενώνω με κάθετη γραμμή το σημείο 50 του άξονα του X με το προηγούμενο ευθύγραμμο. Το σημείο τομής αυτών το ενώνω, κάθετα επίσης με τον άξονα του Y. το σημείο τομής του άξονα του Y δίνει το LC_{50} .
4. Υπολογισμός του ανώτατου και κατώτερου ορίου συγκέντρωσης της ουσίας.
 - a) βρίσκω το LC_{84} , LC_{50} , LC_{16} και υπολογίζω το S:

$$S = \frac{LC_{84}/LC_{50} + LC_{50}/LC_{16}}{2}$$

- β) βρίσκω το N που είναι ο αριθμός όλων των ατόμων που χρησιμοποιήθηκαν στις ομάδες που βρίσκονται μεταξύ των LC_{16} και LC_{84} . Το N είναι ακέραιος αριθμός.

- γ) υπολογίζω το λόγο $\frac{2,77}{\sqrt{N}}$

- δ) μετά βρίσκω τον παράγοντα $f_{LC50} = S \frac{2,77}{\sqrt{N}}$

- ε) ανώτερο όριο = $LC_{50} \times f_{LC50}$
κατώτερο όριο = LC_{50} / f_{LC50}

Ακολουθώντας το πειραματικό πρωτόκολλο που περιγράψαμε, πραγματοποιήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

Για το TBT:

Range Finding Test

Χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συγκεντρώσεις του TBT:

C ₅	0,00011649 µg/lit
C ₄	0,0011649 µg/lit
C ₃	0,011649 µg/lit
C ₂	0,11649 µg/lit
C ₁	1,1649 µg/lit

Τα αποτελέσματα θνησιμότητας έδειξαν ότι το εύρος τοξικότητας για 100% και 0% θνησιμότητα κυμαινόταν μεταξύ 0,11649 µg/lit και 0,011649 µg/lit αντιστοίχως. Με βάση αυτό σχεδιάστηκε το definitive test που περιελάμβανε τις συγκεντρώσεις:

Definitive Test

C ₅ '	0,011649 µg/lit
C ₄ '	0,020968 µg/lit
C ₃ '	0,037277 µg/lit
C ₂ '	0,065234 µg/lit
C ₁ '	0,116490 µg/lit

Οι αντίστοιχες θνησιμότητες ήταν:

<u>Συγκέντρωση (C)</u>	<u>Θνησιμότητα (M%)</u>
C ₅ '	10
C ₄ '	20
C ₃ '	46,67
C ₂ '	63,33
C ₁ '	90

Για το Irgarol

Range Finding Test

Χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συγκεντρώσεις του Irgarol:

C ₅	0,001 mg/lit
C ₄	0,01 mg/lit
C ₃	0,1 mg/lit
C ₂	1 mg/lit
C ₁	10 mg/lit

Τα αποτελέσματα θνησιμότητας έδειξαν ότι το εύρος τοξικότητας για 100% και 0% θνησιμότητα κυμαινόταν μεταξύ 10 mg/lit και 1 mg/lit αντίστοιχως. Με βάση αυτό σχεδιάστηκε το definitive test που περιελάμβανε τις συγκεντρώσεις:

Definitive Test

C ₅ '	1,0 mg/lit
C ₄ '	1,8 mg/lit
C ₃ '	3,2 mg/lit
C ₂ '	5,6 mg/lit
C ₁ '	10 mg/lit

Οι αντίστοιχες θνησιμότητες ήταν:

Συγκέντρωση (C) Θνησιμότητα (M%)

C ₅ '	13,33
C ₄ '	70
C ₃ '	86,7
C ₂ '	100
C ₁ '	100

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ:

- Από τον γραφικό προσδιορισμό των τιμών 24h LC₅₀ (διαγράμματα 3 και 4) προέκυψε ότι η τιμή LC₅₀ για το TBT είναι 0,04141 μg/lit ή 41,41 ng/lit. Οι συγκεντρώσεις TBT όπως αυτές αναφέρονται από τους J. Ranke και B.Jastorff στο άρθρο “Multidimensional Risk Analysis of Antifouling Biocides” [Environmental Science and Pollution Res. 7 (2) 105-114 (2000)], για τις οποίες κατά προσέγγιση το 10% των ειδών διαφόρων ταξινομικών ομάδων εκδηλώνουν συμπτώματα οξείας τοξικότητας, κυμαίνονται από 5 ng/lit (ζωοπλαγκτόν) μέχρι 2 μg/lit (ψάρι).
- [redacted] από τον γραφικό προσδιορισμό των τιμών 24h LC₅₀ (διαγράμματα 5 και 6) προέκυψε ότι η τιμή LC₅₀ για το Irgarol είναι 1,6154 mg/lit. Σύμφωνα με τους J. Ranke και B.Jastorff στο άρθρο “Multidimensional Risk Analysis of Antifouling Biocides” [Environmental Science and Pollution Res. 7 (2) 105-114 (2000)], η επίδραση του Irgarol στο ρυθμό της φωτοσύνθεσης πληθυσμών φυκών είναι εμφανείς σε συγκεντρώσεις χαμηλές όπως 0,1μg/l. Σε μη φωτοσυνθετικούς οργανισμούς επιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί σε συγκεντρώσεις περίπου 1mg/l.

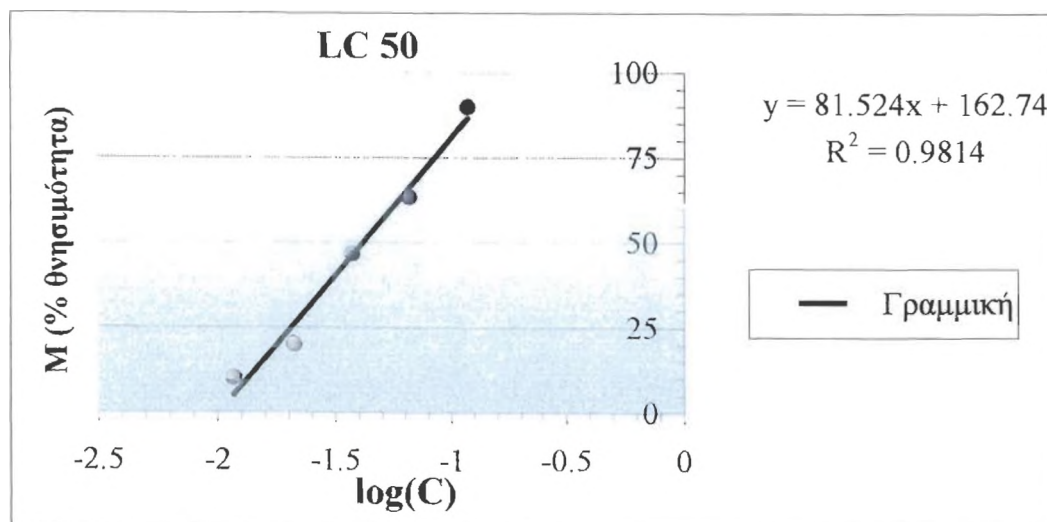
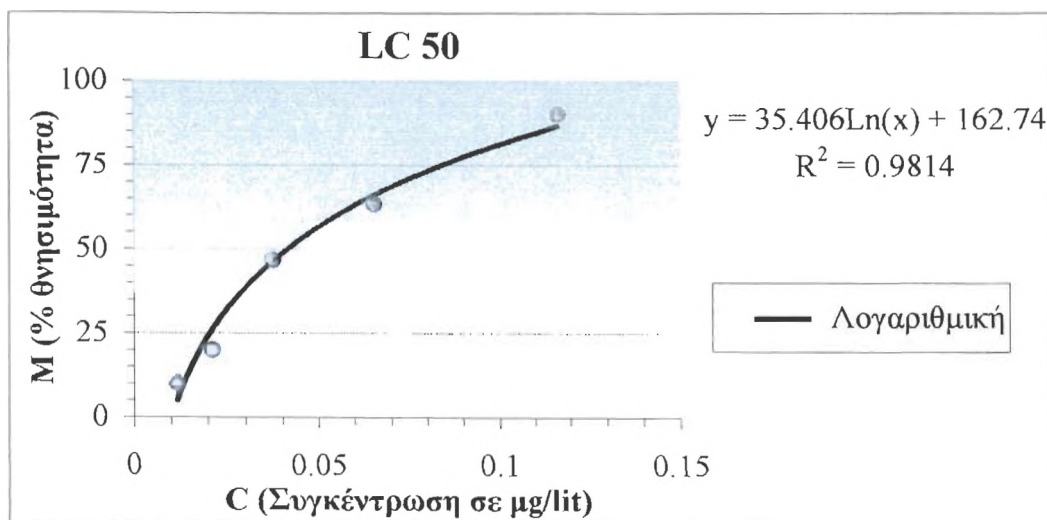
Οι τιμές LC₅₀ τόσο για το TBT όσο και για το Irgarol που υπολογίστηκαν στις προνύμφες Artemia στην παρούσα εργασία φαίνεται να συμφωνούν και να επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα [redacted] της εν λόγω αναφοράς.

Δυστυχώς, η έλλειψη επαρκών βιβλιογραφικών αναφορών για την τοξική τους δράση καθώς και δεδομένων για την ακριβή σύσταση των βαφών που περιέχουν TBT ή/και Irgarol δεν μας δίνει την δυνατότητα συγκριτικής αξιολόγησης των δύο αυτών ουσιών. Σε κάθε περίπτωση όμως αποτελεί ένα σημαντικό βήμα για την παραπέρα διερεύνηση της δυνατότητας αντικατάστασης του TBT από το Irgarol. Τέλος πρέπει να τονίσουμε ότι δεδομένα οξείας τοξικότητας για τις δύο αυτές ουσίες δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν ως μοναδικό κριτήριο αξιολόγησής τους, αλλά ταυτόχρονα πρέπει να μελετηθούν οι επιπτώσεις τους σε χρόνια βάση.

Γραφικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης 24h LC₅₀ του TBT.
(διαγράμματα 3 και 4)

C (μg/l)	M (%)
0.011649	10
0.020968	20
0.037277	46.67
0.065234	63.33
0.11649	90

C (log)	M (%)
-1.93371	10
-1.67844	20
-1.42856	46.67
-1.18552	63.33
-0.93371	90



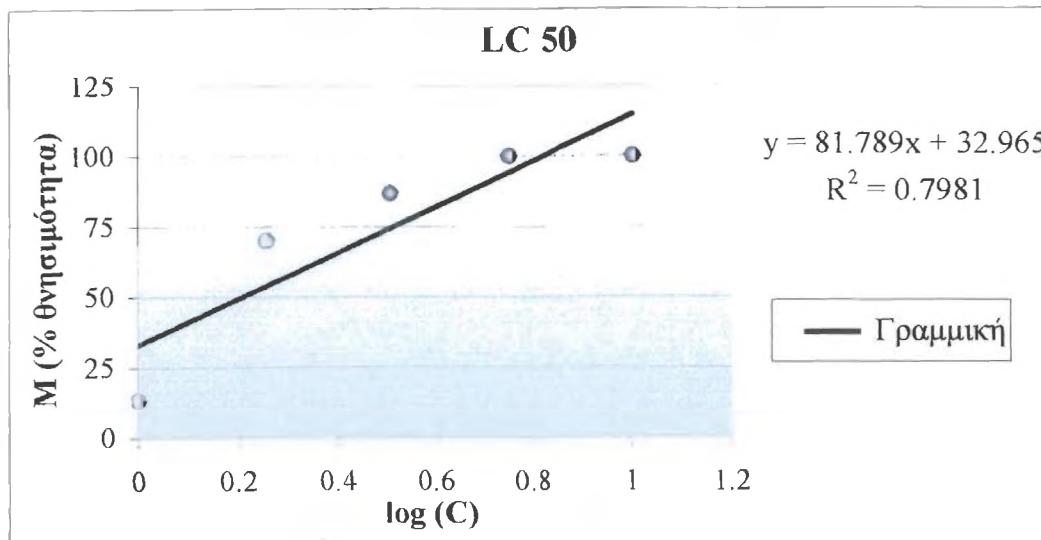
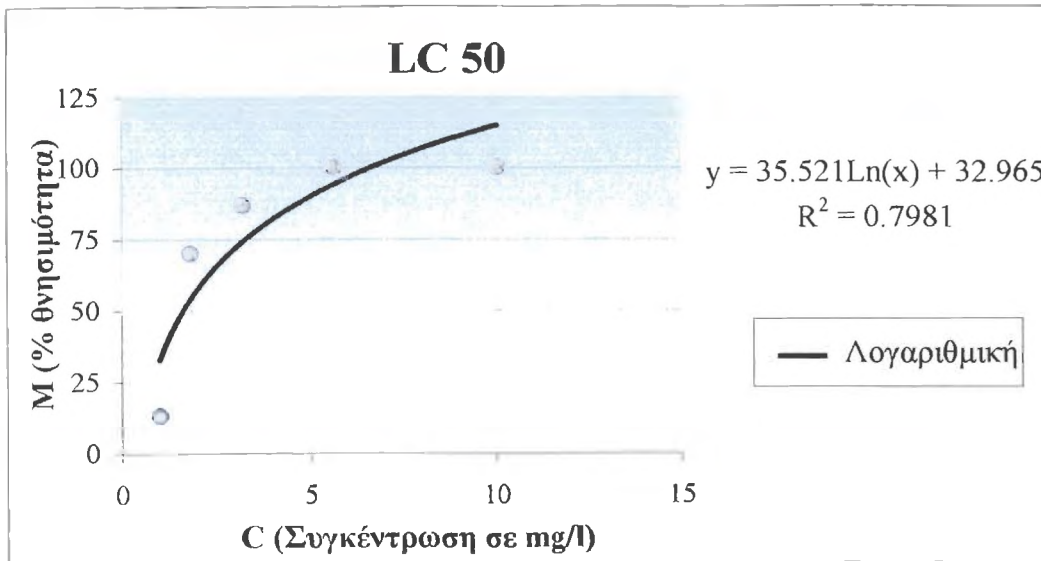
$\text{Ln}(x) = (y - 162,74) / 35,406$	$x = (y - 162,74) / 81,524$
$\text{Ln}(x) = (50 - 162,74) / 35,406$	$x = (50 - 162,74) / 81,524$
$\text{Ln}(x) = -3,1842$	$x = -1,3829$
$x = e^{(-3,1842)}$	$\log_{10}(x) = -1,3829$
$x = 0,04141 \mu\text{g/l}$	$x = 0,04141 \mu\text{g/l}$

Ανώτατο όριο	0.067302 μg/l
Κατώτατο όριο	0.02548 μg/l

**Γραφικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης 24h LC₅₀ του Irgarol.
(διαγράμματα 5 και 6)**

C (mg/l)	M (%)
1	13.33
1.8	70
3.2	86.67
5.6	100
10	100

C(log)	M (%)
0	13.33
0.255273	70
0.50515	86.67
0.748188	100
1	100



$\text{Ln}(x) = (y - 32,965) / 35,521$	$x = (y - 32,965) / 81,789$
$\text{Ln}(x) = (50 - 32,965) / 35,521$	$x = (50 - 32,965) / 81,789$
$\text{Ln}(x) = 0,479575$	$x = 0,20828$
$x = e^{(0,479575)}$	$\log_{10}(x) = 0,20828$
$x = 1,615388 \text{ mg/l}$	$x = 1,6154 \text{ mg/l}$

Ανώτατο όριο	2.6 mg/l
Κατώτατο όριο	1.0 mg/l

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abbott, A. (1996) Cost-effective treatment of TBT-contaminated wash water. *Marine Engineering Review*, February 1996, 33-42.
- ACP, A review of the use of copper compounds in antifouling products. Advisory Committee on Pesticides, Health and Safety Executive - Pesticides Registration Section, London, 1997.
- Adam, W., Ballmaier, D., Epe, B., Grimm, G., N., and Saha-Moller. (1995) N-Hydroxypyridinethiones as photochemical hydroxyl radical sources for oxidative DNA damage. *Angewandte Chemie International Edition in English* 34, 2156-2158.
- Ahsanullah, M. and Florence, T. M., *Mar. Biol.* 84, 41 (1984).
- Albanis, T. A., *Chemosphere* 22, 645 (1991).
- Alzieu, C. (1996) Biological effects of tributyltin on marine organisms. In *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, ed. S. J. de Mora, pp. 167- 211. Cambridge University Press, Cambridge.
- Alzieu, C. (1998) Tributyltin: case study of a chronic contaminant in the coastal environment. *Ocean and Coastal Management* 40, 23-36.
- Anon, *Pesticides 1995*. HMSO, London, 1998.
- Bartley, D. M. and Minchin, D. (1996) Precautionary approach to the introduced and transfer of aquatic species. *F.A.O Fisheries Technical Paper* 350/2, 159-188.
- Batley, G. (1996) The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, ed. S. J. de Mora, pp. 139-166. Cambridge University Press, Cambridge.
- Bennett, R. F. (1996) Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. In *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, ed. S. J. de Mora, pp. 21- 61. Cambridge University Press, Cambridge.
- Blanchard, M. (1995) Origine et etat de la population de *Crepidula fornicata* (Gastropoda: Prosobranchia) sur le littoral francais. *Haliotus* 24, 75 -86.
- Bonnemain, H. and Dive, D. (1990) Studies on synergistic toxic effects of copper and dithiocarbamate pesticides with the ciliate protozoan *Colpidium campylum* (Stokes). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 19, 320-326.
- Bonnemain, H., and Dive, D., *Ecotox. Environ. Safety* 19, 320 (1990).

- Bonny, M. (1995) Preventing the invasion of marine immigrants. *Search* 26, 81-83.
- Bosselmann, K. (1996) Environmental law and tributyltin in the environment. In *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, S. J. de Mora, pp. 237-263. Cambridge University Press, Cambridge.
- Branch, Moreton Bay, TBT – What is it? , 1-3
- Bruland, K. W., in: *Workshop on Research Needs for Coastal Pollution in Urban Areas*, National Science Foundation, Wisconsin, 1997.
- Bryan, G. W. , Gibbs, P. E., Hugett, R. J., Curtis, L. A., Bailey, D. S., Dauer, D. M. (1989): Effects of tributyltin pollution on the mud snail, *Ilyanassa obsoleta*, from the York River and Sarah Creek, Chesapeake Bay. *Mar Poll Bull* 20: 458
- Bryan, G. W., Gibbs, P. E., Burt, G. R. and Hummerstone, L. G. (1986) The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around southwest England: evidence for the effects of tributyltin from anti-fouling paints. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 66, 611-640.
- Call, D. J., Brooke, L. T., Kent, R. J., Knuth, M. L., Poirier, S. H., Huot, J. M., and Lima, A. R., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 16, 607 (1987).
- Call, D. J., Brooke, L. T., Kent, R. J., Knuth, M. L., Poirier, S. H., Hout, J. M. and Lima, A. R. (1987) Bromacil and diuron herbicides: toxicity, uptake, and elimination in freshwater fish. *Archives of Environmental Contaminant and Toxicology* 16, 607-613.
- Callow, M. E. and Willingham, G. L. (1996) Degradation of antifouling biocides. *Biofouling* 10, 239-249.
- Callow, M. E., and Willingham, G. L., *Biofouling* 10, 239 (1996).
- Champ, M. (1999) The need for the formation of an independent, international marine coatings board. *Marine Pollution Bulletin* 38, 239- 246.
- Champ, Michael A., 1999, The Need for the Formation of an Independent, International Marine Coatings Board, *Marine Pollution Bulletin* No 4, Vol. 38, 239-246.
- Chang, C. and Sibley, T. H., *Bull. Environ. Contam. Toxicol* 50, 689 (1993).
- Claisse, D. and Alzieu, C. (1993) Copper contamination as a result of antifouling regulations? *Marine Pollution Bulletin* 26, 395-397.
- Claisse, D., and Alzieu, C., *Mar. Pollut. Bull.* 26, 395 (1993)
- CONSSO (1998) Cause and concern about inputs to the marine environment of new antifouling agents as alternatives to TBT. Report of the Committee of North Sea

- Senior Officials, Oslo 1998, to the Fifth International Conference on the Protection of the North Sea.
- Corbett, J. J. and Fischhank, F. (1997) Emissions from ships. *Science* 278, 823- 824.
- Dahl, B. and Blanck, H. (1996) Toxic effects of the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms. *Marine Pollution Bulletin* 32, 342- 350.
- Dahl, B. and H. Blanck, *Mar. Pollut. Bull.* 32, 342 (1996).
- De Groot. A. C., Liem, D. H. and Weyland, J. W. (1985) Kathon CG: Cosmetic allergy and patch test sensitisation. *Contact Dermatitis* 12, 76- 80.
- DOE, *Pesticides in Water: Report of 'The Working Party on the Incidence of Pesticides in Water'*, HMSO, London, 1996.
- Donat, J. R., Loa, K. A., and Bruland, K. W., *Anal. Chim. Acta* 284, 547 (1994).
- Dumbauld, B. R. and Kauffman, B. E. (1998) The nascent invasion of green crab (*Carcinus maenu*) in Washington state coastal estuaries. *Journal of Shellfish Research* 17.
- Ellis, D. V. and Pattisina, L. A. (1990) Widespread neogastropod imposex: a biological indicator of global contamination. *Marine Pollution Bulletin* 21, 248-253.
- Eno, C. N., Clark, R. A. and Sanderson, W. G. (1997) *Non-native marine species in British waters: a review and directory*. Joint Nature Conservation Committee, Peterborough.
- Environment Agency, *Evaluation of copper and zinc concentrations in Suffolk and Essex estuaries*, Report BLCO32, 1997.
- Ernolayeva, E. and Sanders, D. (1995) Mechanism of pyrithione-induced membrane depolarisation in *Neurospora crassa*. *Applied and Environmental Microbiology* 61, 3385-3390.
- Ernst, W., Doe, K., Jonah, P., Young, J., Julien, G. and Hennigar, P., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21, 1 (1991).
- Ernst, W., Doe, K., Jonah, P., Young, J., Julien, G. and Hennigar, P. (1991) the toxicity of chlorothalonil to aquatic fauna and the impact of its operational use on a pond ecosystem. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 21. 1-9.
- Evans, C. J., SMITH, P. J. (1975): Organotin-based antifouling systems. *Journal of the Oil and Colour Chemists's Association* 58: 160-168
- Evans, S. M. (1999a) TBT contamination: the catastrophe that never happened. *Marine Pollution Bulletin* 38, 629-636.

- Evans, S. M., Leksono, T. and McKinnell, P. D. (1995) Tributyltin pollution: a diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints, *Marine Pollution Bulletin* 30, 14-21.
- Evans, S. M. (1999b) TBT or not TBT: that is the question? *Biofouling* 14, I 17-129.
- Extension Toxicology Network, Cornell University, Michigan State University, Oregon State University and University of California at Davis, 1998.
- Feng, Jingfeng 1999, Tri-n-butyltin Degradation Pathway Map, BBDMaster@email.lambd.umn.edu, University of Minnesota
- Fent, K. (1996): Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit Rev Ecotoxicol* 26: 1-117
- Gallagher, E. P., Cattley, R. C. and Di Giulio, R. T., *Chemosphere* 24, 3 (1992).
- Galvin, R. M., Mellando, J. M. R. and Montoya, M. R. (1998) A contribution to the study on the natural dynamics of pyriithione (II): deactivated by direct chemical and adsorptive oxidation. *European Water Management* 4, 61-64.
- Giavini, E., Vismara, C. and Broccia, M. L. (1983) Pre- and post-implantation embryotoxic effects of zinc dimethyldithiocarbamate (Ziram) in the rat. *Ecotoxicology and Environmental* 7, 531-537.
- Goh, C. L. and Lim, K. B. (1984) Allergic contact dermatitis to zinc pyriithione. *Contact Dermatitis* 11, 120.
- Goka, K. (1999) Embryotoxicity of zinc pyriithione, an antidandruff chemical, in fish. *Environmental Research* 81, 81- 83.
- Gough, M. A., Fothergill, J. and Hendrie, J. D. (1994) A survey of southern England coastal waters for the s-triazine antifouling compound Irgarol 1051. *Marine Pollution Bulletin* 28, 613-620.
- Gough, M. A., Fothergill, J. and Hendrie, J., *Mar. Pollut. Bull.* 28, 613 (1994).
- Green, G. A., Cardwell, R. and Brancato, M. S. (1997) Comment on Elevated accumulation of tributyltin and its breakdown products in bottle-nosed dolphins (*Tursiops truncatus*) found stranded along the US Atlantic: Gulf coasts'. *Environmental Science Technology* 31, 3032-3034.
- Gupta, M., Sinha, S., and Chandra, P., *Ecotoxicology* 5, 23 (1996).
- Guruge, K. S., Iwata, H., Tanaka, H. and Tanabe, S. (1996) Bioaccumulation in the liver and kidney of seabirds. *Marine Environmental Research* 44, 191-199.
- Hall JR, L. W (1998): An ecological risk assessment of tributyltin in the Chesapeake Bay watershed. Division of Environmental Chemistry Preprints of Extended Abstracts 38: 134-135

- Hall, W. S., Buschong, S. J., Hall, L. W., Lenkevich, M. J. and Pinkney, A. E.,
Environ. Monit. Assess. 11, 33 (1998)
- Harbison, G. R. and Volovik, S. P. (1994) The ctenophore, *Mnemiopsis leidyi*, in the
 Black Sea: a holoplanktonic organism transported in the ballast water of ships.
Nonindigenous Estuarine and Marine Organisms. NOAA, Seattle, Washington,
 US, 25-32.
- Heil, J., Reifferscheid, G., Hellmich, D., Hergenroeder, M. and Zahn, R.K. (1991)
 Genotoxicity of the fungicide dichlofluanid in seven assays. *Environmental and
 Molecular Mutagenesis* 17, 20-26.
- Hemavathi, E. and Rahiman, M. A. (1993) Toxicological effects of ziram, thiram and
 dithane M-45 assessed by sperm shape abnormalities in mice. *Journal of
 Toxicology and Environmental Health* 38, 393-398.
- Henderson, S. (1996) Oestrogen threat from chemical cocktails. *Marine Pollution
 Bulletin* 32, 586.
- Hunter, J. E. and Anderson, C. D. (1999) Antifouling paints and the environmental
 debate. *International Coatings*. Akzo-Nobel UK Ltd.
- Hunter, J. E. and Cain, P. (1996) Anti-fouling coatings in the 1990s- environmental,
 economic, and legislative aspects. Paper 16, IMAS 96, Shipping and the
 Environment: Is Compromise Inevitable? October 22-24, 1996, the Institute of
 Marine Engineers, London.
- Irgarol (Irgarol) NYSDEC Registration of Irgarol Algicide 7/96, New York State
 Department of Environmental Conservation, Division of Solid & Hazardous
 Materials, Bureau of Pesticides & Radiation, Pesticide Product Registration
 Section, July 1996.
- Iwata, H., Tanaba, S., Miyazaki, N. and Tatsukawa, R. (1994) Detection of butyltin
 compound residues in the blubber of marine mammals. *Marine Pollution
 Bulletin* 28, 607-612.
- Jacobson, A., Mazza, L. S., Lawrence, L. J., Lawrence, B., Jackson, S. and Kesterson,
 A., Fate of an antifoulant in an aquatic environment. In: *Pesticides in Urban
 Environments: Fate and Significance*, ACS Symp. Ser. No. 522, Racke, K. D.
 and Leslie, A. R. (eds), American Chemical Society, Washington DC, 1993, pp.
 127- 138.

- Kannan, K. and Falandysz, J. (1997) Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the Polish coast of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 203 -207.
- Kannan, K., Corsolini, S., Focardi, S., Tanabe, S. and Tatsukawa, R. (1996) Accumulation patterns of butyltin compounds in dolphin, tuna and shark collected from Italian coastal waters. *Environmental Contamination and Toxicology* 31, 19-23.
- Kannan, K., Senthilkumar, K., Loganathan, B. G., Takahshi, S., Odell, D. K. and Tanabe, S. (1997) Elevated accumulation of tributyltin and its breakdown in bottle-nosed dolphin (*Tursiops truncatus*) found stranded along the US Atlantic and Gulf coasts. *Environmental Science and Technology* 31, 296-301.
- KEMI (1992): Ecotoxicological evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-(methylthio)-1,3,5,-triazine Irgarol. Solna, Sweden
- KEMI (1997): Literature Survey on Ecotoxicology and Environmental Exposure of Organotin Compounds with Emphasis on Use in Antifouling Paints. National Chemicals Inspectorate Sweden (KEMI), Solna, Sweden
- Ko, M. M., Bradley, C. C., Neller, A. H. and Broom, M. J. (1995) Tributyltin contamination of marine sediments of Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 249-253.
- Kobayashi, M., Kakizono, T., Yamaguchi, K., Nishio, and Nagai, S. (1992) Growth and astaxanthin formation of *Haematococcus pluvialis* in heterotrophic and mixotrophic conditions. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 74, 17- 20.
- Laughlin JR, R. B. (1996): Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. In: Champ, M. A., Seligman, P E (Eds.): *Organotin: Environmental Fate and Effects*. Chapman & Hall, London, 331-355
- Lenwood, W. Hall Jr., Jeffrey M. Giddings, Keith R. Solomon and Richard R. Balcomb, 1999, An Ecological Risk Assessment for the Use of Irgarol 1051 as an Algacide for Antifoulant Paints, *Critical Reviews in Toxicology* Issue 4, Vol. 29, 367-437.
- Lewis, A. C., *Copper in Water and Aquatic Environments*, International Copper Association, 1994.
- Lewis, A. G. and Cave, W. R., *Oceanogr, Mar. Biol. Ann. Rev.* 20, 471 (1982).

- Liu, D., Pacepavicius, G. J., Maguire, R.J., Lau, Y.L., Okamura, H. and Aoyama, I., 1999, Mercuric chloride-catalyzed hydrolysis of the new antifouling compound irgarol 1051, *Water Research*, Issue 1, Vol. 33, 155-163.
- Lye, C., Tornquist, L., Debourg, C., Johnson, A. and Unger, C. (1995). Swedish risk assessment of antifouling products: pleasure boats and commercial vessels. *The Contaminants in the Nordic Ecosystem: Dynamics, Processes and Fate*, eds. M. Munawar and M. Luotola, pp. 33-38. SPB Academic Publishing, Amsterdam, The Netherlands.
- Matthiessen, P. and Gibbs, P. E. (1998) Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in molluscs. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 373.
- MER (1996b) Environmental benefits of TBT antifoulants. *Marine Engineering Review*. February 1996, 32.
- MER (1997) Could underwater cleaning replace antifoulants? *Marine Engineering Review* February 1997, 28-29.
- Minchin, D. (1996) The impact of aquatic introductions on native populations. Council of Europe Colloquium on Conservation, Management and Restoration of Habitats for Invertebrates: Enhancing Biological Diversity. Killarney, Ireland, 26-29 May 1996.
- Molander, S., Dahl, B., Blanck, H., Jonsson, J. and Sjostrom, M., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 22, 419 (1992).
- Mora, S. J.de, *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge Environmental Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1996, Vol. 8, and references cited therein.
- Neihof, R. A., Bailey, C. A., Patouillet, C. and Hannan, P. J. (1979) Photodegradation of mercaptopyridine-N-oxide biocides. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 8, 355-368.
- Nelson, J. S., Woolsey, R. M. and Murphy, M. Q. (1965) The effects of pyridinethiol oxide on the central nervous system. *Proceedings of the Vth International Congress on Neuropathology*. Zurich. *Excerpta Medica International Congress Series* 100, 798-801.
- Nicholson, G. J. and Evans, S. M. (1997) Anthropogenic impacts on the stocks of the common whelk *Buccinum undatum* (L.). *Marine Environmental Research* 44, 305-314.

- Nielsen, N. H. and Menne, T. (1997) Allergic contact dermatitis caused by zinc pyrithione associated with pustular psoriasis. *American Journal of Contact Dermatology* 8, 170- 171.
- Nor, Y. M., *Environ. Res.* 43. 274 (1987).
- NRA, *Pesticides in the Aquatic Environment*, HMSO, London, 1995.
- Okamura, H., Aoyama, I., Takami, T., Maruyama, T., Suzuki, Y., Matsumoto. M., Katsuyama, I., Hamada, J., Beppu, T., Tanaka, O., Maguire. R. J., Liu, Y. L. and Pacepavicius, G. J. (submitted) Phytotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 and a major degradation product. *Marine Pollution Bulletin*.
- ORTEP Association, *Organotic Environmental Programme, Tributyltin (TBT) Antifouling Paints Versus TBT-free Technologies*, <http://www.ortepa.org>
- ORTEP Association, *Organotic Environmental Programme, Types of Tributyltin Paints*, <http://www.ortepa.org>
- Pearce, F. (1995) Alternative antifouling widespread in Europe.: *New Scientist*, January 1995, 7.
- Persoone, G. & Wells, P.G., 1987, Artemia in aquatic toxicology: a review 259- 275, In: Artemia Research and its Applications, vol.1, Morphology, Genetics, Strain characterization, Toxicology, P. Sorgeloos, D.A. Bengston, W. Declair and E.Jaspers (Eds.), Universa Press, Wetteren, Belgium, 380p
- Persoone, G.& Vanhaecke, P., 1981, Intercalibration exercise on a short-term standard toxicity tests with Artemia nauplii, final report, contact EEC-ENV-396 (N),30p
- Phinney, J. T. and Bruland, K. W., *Environ. Toxic. Chem.* 16, 2046 (1997).
- Phinney, J. T. and Bruland. K. W. (1997) Trace metal exchange in solution by fungicides Ziram and Maneb (dithiocarbamates) and subsequent uptake of lipophilic organic zinc, upper and lead complexes into phytoplankton cells. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 2046- 2053.
- Reise, K., Gollasch, S. and Wolff, W.J. (1999) Introduced marine species of the north sea coasts. *Helgolander Meeresunters* 52, 219-234.
- Roberts, S., Vasseur, Y. and Dive, D. (1990) Combined effects between atrazine, copper and pH, on target and non-target organisms. *Water Research* 24, 485-491.
- Rogers, H. R., Watts, C. D. and Johnson, I., *Environ. Technol.* 17, 553 (1996)
- Rouhi, A. M. (1998) The squeeze in tributyltins. *Chemical Engineering News*, April 27, 1998, 41-42.

- Santa Maria, A., Pozuelo, J.M., Lopez, A. and Sanz, F. (1996) Toxicity of potential irritants in mammalian cells in vitro. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 34, 56-58.
- Scarlett, A., Donkin, M. E., Fileman, T. W., and Donkin, P., *Mar. Pollut. Bull.* 34, 645 (1997).
- Scarlett, A., Donkin, M.A., Fileman, T.W. and Donkin, P. (1997). Occurrence of the marine antifouling agent Irgarol 1051 within the Plymouth Sound locality: Implications for the green macroalga *Enteromorpha intestinalis*. *Marine Pollution Bulletin* 34, 645- 651.
- Scarlett, A., Donkin, P, Fileman, T. W, Evans, S. V, Donkin, M. E. (1999-): Risk posed by the antifouling agent Irgarol 1051 to the seagrass, *Zostera marina*. *Aquat Toxicol* 45: 159-170
- Scarlett, A., Donkin. P., Fileman, T. W. and Morris. R. J. (1999) Occurrence of the antifouling herbicide, Irgarol 1051, within coastal-water seagrasses from Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 38, 687-691.
- Schatzberg, P. (1996): Measurement and significance of the release rate for tributyltin. In: Champ, M. A., Seligman, P. E (Eds.): *Organotin: Environmental Fate and Effects*. Chapman & Hall, London, 383-403
- Seligman, P. F., Adema, C. M. , Grovhoug, J., Fransham, R. L. , Valkirs, A. O., Stang, P. M. (1996): Persistence and fate of tributyltin in aquatic ecosystems. In: Champ, M. A., Seligman, P. E (Eds.): *Organotin: Environmental Fate and Effects*. Chapman & Hall, London, 429-458
- Shukla, Y., Bagar, S. M. and Mehrotra, N. K. (1996) Carcinogenic and co-carcinogenic studies of thiram on mouse skin. *Food and Chemical Toxicology* 34, 283-289.
- Snyder, F. H., Buehler, E. V. and Winter, C. L. (1965) Safety evaluation of zinc 2-pyridine-thiol-1-oxide in a shampoo formulation. *Toxicology and Applied Pharmacology* 7, 425-437.
- Sorgeloos, P., Remiche, C. – Van der Wielen & Persoone,G., 1978, The use of *Artemia nauplii* for toxicity tests, A critical analysis, *Ecotox. Env. Safety* 2: 249-255
- Stauber, J. L., and Florence, T. M., *Mar. Biol.* 94, 511 (1987).
- Stebbing, A. R. D. (1980) The biological measurement of water quality. *Rapport et Proces-verbaux des Reunions. Commission Internationale pour L' exploration Scientifique de la Mer Mediterranee* 179, 310-314.

- Stebbing, A. R. D. (1975) The effects of low metal levels on colonial hydroids. *Journal of the Marine Biological Association of the UK* 56, 977-994.
- Stewart, C. (1996) The efficacy of legislation in controlling tributyltin in the marine environment. In *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contamination*, ed. S. J. de Mora, pp. 264-297. Cambridge University Press, Cambridge.
- Svavarsson, J. (In press) Imposex in the dogwhelk (*Nucella lapillus*) due to TBT contamination: improvement at high latitudes. *Marine Pollution Bulletin*.
- Thomas, K. V., Fileman, T. W., Readman, J. W. and Waldock, M. J. (In press) Antifouling paint booster biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects. *Marine Pollution Bulletin*.
- Tolosa, I., Readman, J. W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. and Horvat, M., *Mar. Pollut. Bull.* 32, 335 (1996).
- Tolosa, I., Readman, J. W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J. and Horvat, M. (1996) Contamination of Mediterranean (Cote d'Azur) coastal waters by organotins and Irgarol 1051 used in antifouling paints. *Marine Pollution Bulletin* 32, 335-341.
- Tolosa, I., Readman, J. W., Blaevoet, A., Ghilini, S., Bartocci, J., Horvat, M. (1996): Contamination of Mediterranean (Cote d'Azur) coastal waters by organotins and Irgarol 1051 used in antifouling paints. *Mar Poll Bull* 32: 335-341
- Toth, S., Becker Van Slooten, K., Spack, L., De-Alencastro, L.-F, Taradellas, J. (1996): Irgarol 1051, an antifouling compound in freshwater, sediment, and biota of Lake Geneva. *Bull Environ Contam Toxicol* 57: 426-433
- Toth, S., Beckervanslooten, K., Spack, L., Dealencastro, L. F. and Tarradellas, J., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57, 426 (1996).
- Van Leeuwen, C. J. , Espeldoorn, A. and Mol, F., *Aquat. Toxicol.* 9, 129 (1986).
- Van Leeuwen, C. J. , Helder, T. and Seiner, W., *Aquat. Toxicol.* 9, 147 (1986).
- Van Leeuwen, C. J. , Mass-Diepeveen, J. L. and Overbeek, H. C. M., *Aquat. Toxicol.* 9, 13 (1986).
- Van Leeuwen, C. J., Holder, T. and Seinen, W. (1986b) Aquatic toxicological aspects of dithiocarbamates and related compounds. 4. Teratogenicity and histopathology in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Aquatic Toxicology* 9, 147-159.
- Van Leeuwen, C. J., Maas-Diepeveen, J. L. and Overbeek, H. C. M. (1986a) Sublethal effects of tetramethylethiuram disulfide (Thiram) in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Aquatic Toxicology* 9, 13-19.

- Voulvoulis, N., Scrimshaw M. D. and Lester, J. N. (1999) Review: alternative antifouling biocides. *Applied Organometallic Chemistry* 13, 135-143.
- Voulvoulis, N., Scrimshaw, M. D., and Lester, J. N., *Chemosphere*, Accepted for publication (1999).
- Watermann, B., Michaelis, H., Daehne, B., Hasse, M. and Isensee J. (1999) Alternativen zu TBT: Erprobung von umweltverträglichen antifoulinganstrichen auf Kiistenschiffen im niedersächsischen Wattenmeer. Umweltstiftung WWF-Deutschland and des Niedersächsischen Umweltministeriums in Zusammenarbeit mit Schiffseignern and Farbherstellern.
- Yamashiro, H. and Nishihira, M. (1995) Photoaxis in Fungiidae corals (Scleractinia). *Marine Biology* 124, 461-465.
- Χατζηγευσταθίου, Μ., 1990, Η ρύπανση και οι επιδράσεις της στο υδάτινο περιβάλλον. Με ειδική αναφορά στην πετρελαιογενή ρύπανση, τη ραδιενεργό ρύπανση και το TBT (Τοξική βαφή θαλάσσης), *Αλιευτικά Νέα*, Δεκέμβριος, σελ. 73-77.