



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Χημεία Περιβάλλοντος

Ενότητα 2: Ρύπανση Υδάτων

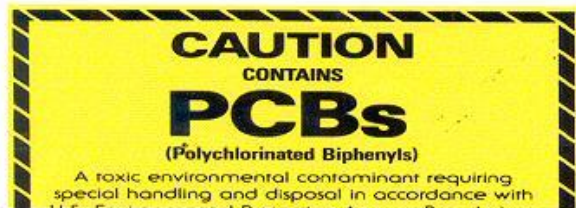
Εμμανουήλ Δασενάκης
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος

ALERT!

PCBs THREATEN YOU

EPA is asking you to voluntarily phase-out electrical equipment containing PCBs



WHY ARE PCBs IMPORTANT TO YOU? THEY CAN COST YOU MONEY!

- Spills and costly cleanups
- Shutdowns when PCB equipment fails
- Civil and criminal liability, under federal law, extending beyond the period of ownership
- Regulatory compliance

NO PCBs MEANS NO RISK!

- Spilled PCBs can get into ground water, streams, and lakes and concentrate in fish.
- Consumption of PCB contaminated fish is the major route of human exposure and can negatively affect the intellectual development of children and adults.
- PCB exposure can harm pregnant mothers, fetuses, young children, and healthy adults.



Contact EPA for more information about PCBs:

Dan Bench: 303-312-6027

Joyel Dhieux: 303-312-6447

or consult with the following sources:

www.epa.gov/pcb (The U.S. EPA main website for PCBs)

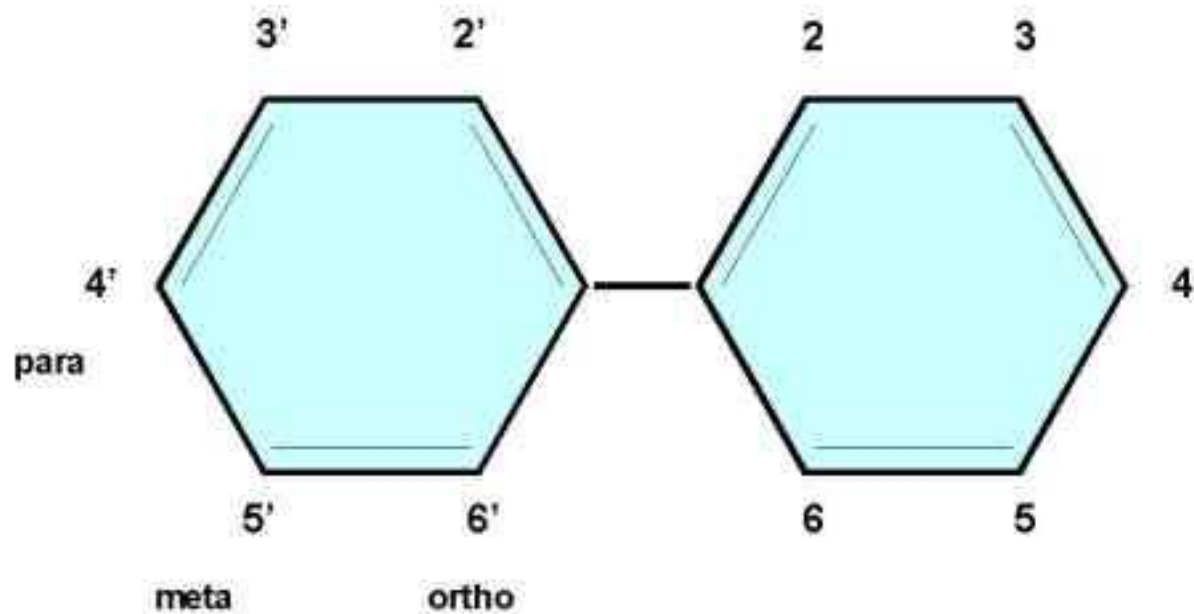
www.atsdr.cdc.gov (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)

Πολυχλωριωμένα διφαινύλια PCBs

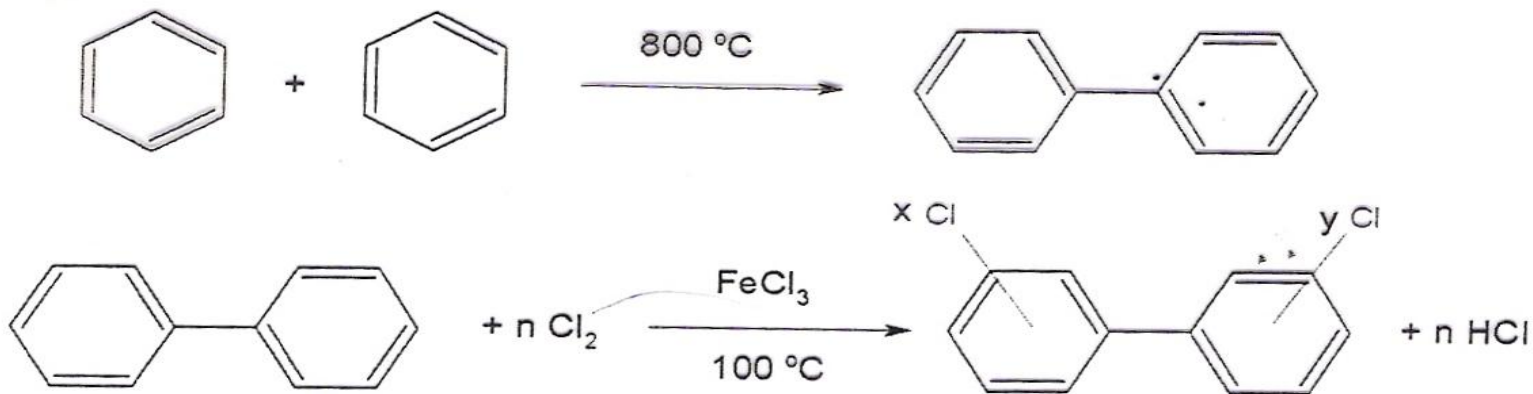


Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια – PCBs

**Persistent
Organic
Pollutants**



Structure of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Molecule



Τυπικές αντιδράσεις σχηματισμού των πολυχλωροδιφαινυλίων.

PCB Congeners

➤ A PCB congener is any single, unique well-defined chemical compound in the PCB category. The name of a congener specifies the total number of chlorine substituents and the position of each chlorine. For example: 4,4'-Dichlorobiphenyl is a congener comprising the biphenyl structure with two chlorine substituents, one on each of the #4 carbons of the two rings. In 1980, a numbering system was developed which assigned a sequential number to each of the 209 PCB congeners.

PCB Homologs

➤ Homologs are subcategories of PCB congeners having equal numbers of chlorine substituents. For example, the tetrachlorobiphenyls are all PCB congeners with exactly 4 chlorine substituents that may be in any arrangement.

PCB Homolog	CASRN	Cl Substituents	Number of Congeners
<u>Biphenyl</u>	92-52-4	0	1
Monochlorobiphenyl	27323-18-8	1	3
Dichlorobiphenyl	25512-42-9	2	12
Trichlorobiphenyl	25323-68-6	3	24
Tetrachlorobiphenyl	26914-33-0	4	42
Pentachlorobiphenyl	25429-29-2	5	46
Hexachlorobiphenyl	26601-64-9	6	42
Heptachlorobiphenyl	28655-71-2	7	24
Octachlorobiphenyl	55722-26-4	8	12
Nonachlorobiphenyl	53742-07-7	9	3
Decachlorobiphenyl	2051-24-3	10	1

Chemical Abstracts Service (CAS) Registry Number.

Τα PCBs είναι γνωστά με διάφορα εμπορικά ονόματα. Έτσι ανάλογα με τον κάθε παραγωγό και την χώρα παραγωγής αλλάζει και η ονοματολογία των προϊόντων.

Οι ενώσεις αυτές είναι γνωστές με τα εξής εμπορικά ονόματα σε διάφορες χώρες : Aroclor (ΗΠΑ), Clophen (Γερμανία), Phenoclor & Pyralene (Γαλλία), Kanechlor (Ιαπωνία), Fenclor (Ιταλία), Soval (Ρωσία) και Delor (Τσεχία). Στην κάθε σειρά από αυτές διαφέρει και ο τρόπος ταυτοποίησης των προϊόντων.

Στην σειρά Aroclor, χρησιμοποιείται ένα τετραψήφιος κωδικός. Οι δύο πρώτες θέσεις, που είναι πάντα τα νούμερα 1 και 2, συμβολίζουν τους δύο βενζολικούς δακτυλίους, ενώ οι δύο τελευταίες θέσεις, όπου τα νούμερα αλλάζουν, δείχνουν το ποσοστό κατά βάρος του χλωρίου στο μείγμα. Για παράδειγμα το Aroclor 1242 είναι ένα χλωριωμένο μείγμα διφαινυλίων με δύο, τρία ή τέσσερα και πέντε άτομα χλωρίου που περιέχει 42% χλώριο βάρος κατά βάρος.

Σε άλλες σειρές από αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω, όπως Clophen, Phenoclor και Kanechlor χρησιμοποιούνται κωδικοί για να αποδώσουν το μέσο αριθμό χλωρίων στις ενώσεις του μείγματος. Για παράδειγμα το Phenoclor DP6, το Kanechlor 600 και το Clophen A60 είναι μείγματα PCBs με μέσο αριθμό χλωρίων 6.

Ιδιότητες των PCBs

Ομάδα PCB	Σημείο Τήξεως (°C)	Σημείο Ζέσεως (°C)	Τάση Ατμών (Pa) (25 °C)	Διαλ/τα στο νερό (g/m ³) (25 °C)	K _D Οκταν. / Νερού	Συντελ. Βιοσυσ. σε Ιχθεις	Ρυθμός Εξάτμ. g/(m ² h) (25 °C)
Biphenyl	71	256	4.9	9.3	4.3	1000	0.92
MonoCB	25-77.9	285	1.1	4.0	4.7	2500	0.25
DiCB	24.4-149	312	0.24	1.6	5.1	6300	0.065
TriCB	28-87	337	0.054	0.65	5.5	1.6×10 ⁴	0.017
TetraCB	47-180	360	0.012	0.26	5.9	4.0×10 ⁴	4.2×10 ⁻³
PentaCB	76.5-124	381	2.6×10 ⁻³	0.099	6.3	1.0×10 ⁵	1.0×10 ⁻³
HexaCB	77-150	400	5.8×10 ⁻⁴	0.038	6.7	2.5×10 ⁵	2.5×10 ⁻⁴
HeptaCB	122.4-149	417	1.3×10 ⁻⁴	0.014	7.1	6.3×10 ⁵	6.2×10 ⁻⁵
OctaCB	159-162	432	2.8×10 ⁻⁵	5.5×10 ⁻³	7.5	1.6×10 ⁶	1.5×10 ⁻⁵
NonaCB	182.8-206	445	6.3×10 ⁻⁶	2.0×10 ⁻³	7.9	4.0×10 ⁶	3.5×10 ⁻⁶
DecaCB	305.9	456	1.4×10 ⁻⁶	7.6×10 ⁻⁴	8.3	1.0×10 ⁷	8.5×10 ⁻⁷

Παραγωγή

- Εργαστηριακή παρασκευή το 1881
- Εμπορικά Μίγματα από το 1929 ως μέσα του 1970

Χρήση

- Διηλεκτρικά Υγρά : Πυκνωτές, Μετασχηματιστές
- Υγρά Μεταφοράς Θερμότητας
- Υγρά Υδραυλικών Συστημάτων
- Πρόσθετα Χρωμάτων
- Φυτοφάρμακα – Εντομοκτόνα
- Πλαστικοποιητές
- Στεγανοποιητικά



Είσοδος των PCBs στο Περιβάλλον

- Παράνομες Απορρίψεις, Απορρίψεις λόγω Ατυχήματος
- Εξάχνωση από πλαστικοποιητές
- Καύσεις αποβλήτων,
- Διαρροές και αποθέσεις αποβλήτων
- Απόθεση σε χωματερές και αγρούς

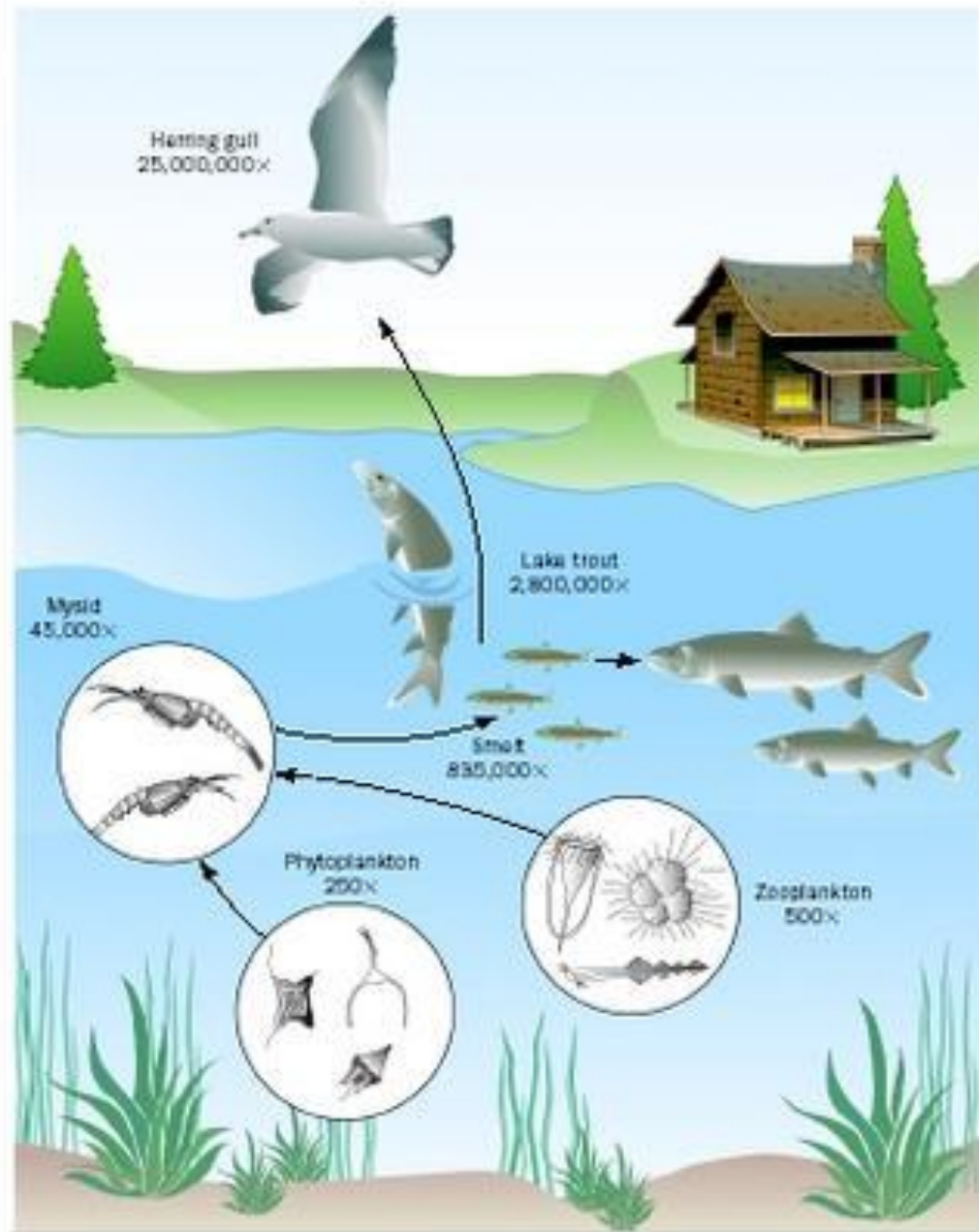
In 1973 the use of PCBs was banned in "open" or "dissipative" sources, such as:

- plasticisers in paints and cements
- fire retardant fabric treatments
- heat stabilizing additives for PVC electrical insulation
- paints and water-proofing

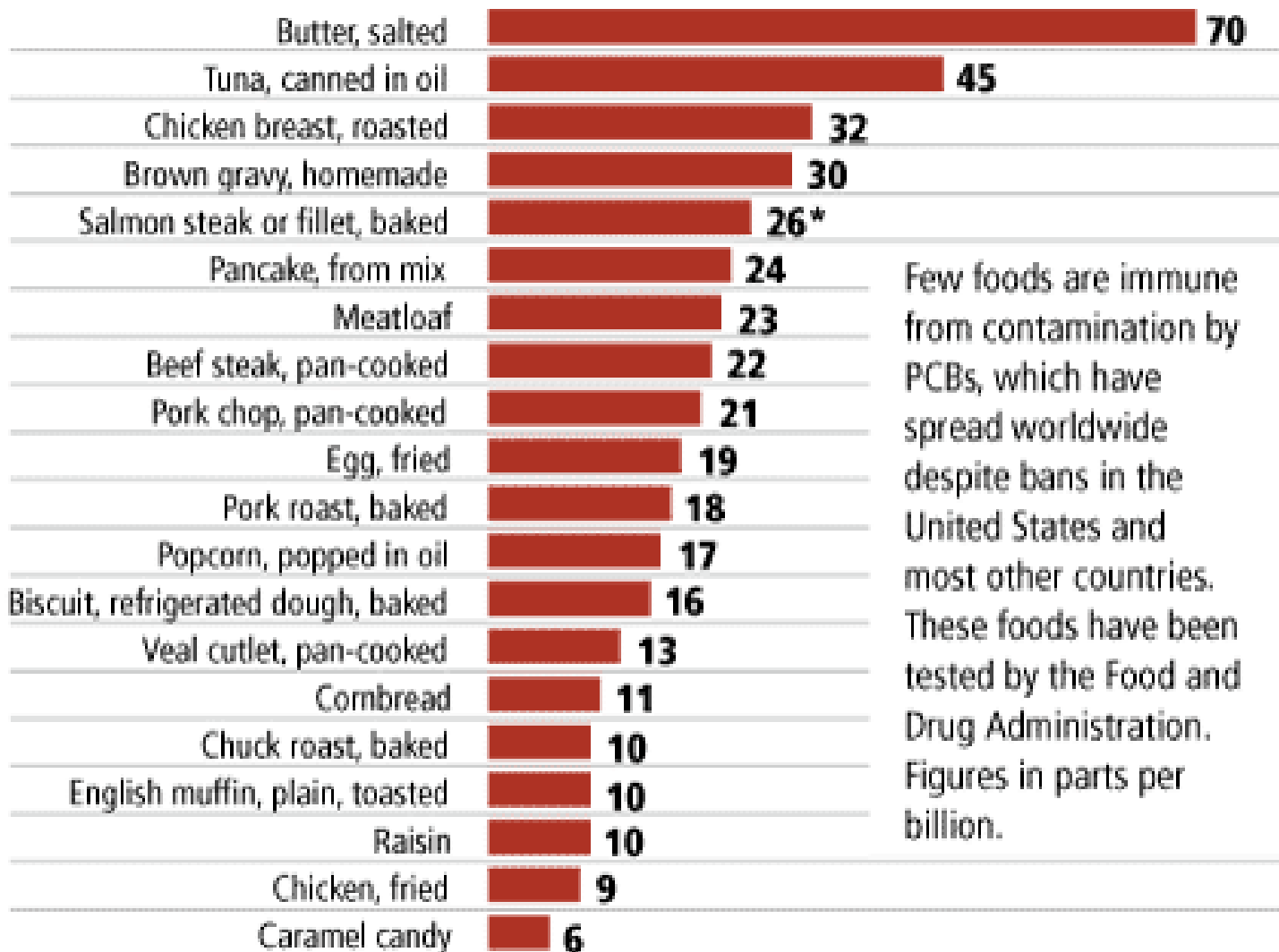
However, they continued to be allowed in "totally enclosed uses"

- capacitors
- insulating fluids in transformers
- vacuum pump fluids
- hydraulic fluids

LAKE ONTARIO BIOMAGNIFICATION OF PCBs



PCB LEVELS IN OTHER FOODS



Few foods are immune from contamination by PCBs, which have spread worldwide despite bans in the United States and most other countries. These foods have been tested by the Food and Drug Administration. Figures in parts per billion.

All amounts in parts per billion (ppb). *Puget Sound salmon tested higher.

Source: FDA

Η απορρόφηση των PCBs γίνεται απευθείας από τους πνεύμονες, το γαστρεντερικό σύστημα και το δέρμα. Η κύρια οδός επαγγελματικής έκθεσης είναι η είσοδός τους στον οργανισμό μέσω του δέρματος, ενώ για τους επαγγελματικά μη εκτεθειμένους, ο κύριος τρόπος συσσώρευσης PCBs είναι μέσω των μολυσμένων τροφίμων. Το μέσο επίπεδο συγκεντρώσεων στο αίμα είναι μεταξύ 7 και 30 ppb. Σε κατηγορίες όμως εργαζομένων που εκτίθενται καθημερινά οι συγκεντρώσεις αυτές αυξάνουν και μπορεί να φτάσουν και τα 3000 ppb. Αφού εισέρθουν στον οργανισμό, μεταφέρονται στο ήπαρ και στους μύς, ενώ επειδή είναι λιπόφιλες κατανέμονται και στον ενδιάμεσο λιπώδη ιστό.

Ο μεταβολισμός των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων γίνεται κυρίως στο ήπαρ. Τα εμπλεκόμενα ένζυμα βρίσκονται στα κύτταρα του ενδοπλασματικού δικτύου και ονομάζονται οξειδάσες μεικτής δράσης. Το ενζυμικό σύστημα ενεργοποιείται παρουσία ξеноβιοτικών, παράγοντας αυξημένες ποσότητες ενζύμων. Τα λιγότερο χλωριωμένα PCBs μεταβολίζονται ευκολότερα ενώ τα περισσότερα χλωριωμένα δυσκολότερα, είναι ανθεκτικότερα και οι συνέπειες τους μονιμότερες. Η τοξικότητα των PCBs σχετίζεται με την παρουσία 4 ή περισσότερων ατόμων Cl σε πάρα- ή μέτα- θέση. Αντίθετα PCBs με άτομα Cl σε όρθο θέση δεν φαίνεται να παρουσιάζουν αυξημένη τοξικότητα. Ο λόγος έγκειται στο γεγονός πως τα PCBs με Cl σε θέσεις πάρα- και μέτα- είναι σε θέση να αναπτύξουν δεσμό με τον Ah υποδοχέα (ηπατική πρωτεΐνη). Η ενεργοποίηση αυτού του υποδοχέα οδηγεί σε γονιδιακές μεταλλάξεις, κυτταρικό θάνατο, καρκινογένεση, τοξικότητα στο ήπαρ, αναπαραγωγική δυσλειτουργία κ.τ.λ.

Ο μεταβολισμός και η απομάκρυνση των PCBs στους ανθρώπους δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως. Οι ενώσεις που έχουν 6 ή περισσότερα άτομα χλωρίου μεταβολίζονται από ελάχιστα έως καθόλου. Αντίθετα τα PCBs που έχουν υποκατασταθεί από 2 μέχρι 5 άτομα χλωρίου μπορούν να μεταβολιστούν, κυρίως οι ενώσεις που είναι υποκατεστημένες σε θέσεις πάρα-. Επίσης, τα PCBs που έχουν όλα τα χλώρια σε ένα δακτύλιο μεταβολίζονται πιο γρήγορα σε σχέση με αυτά που περιέχουν τον ίδιο αριθμό χλωρίων και στους δύο δακτυλίους.

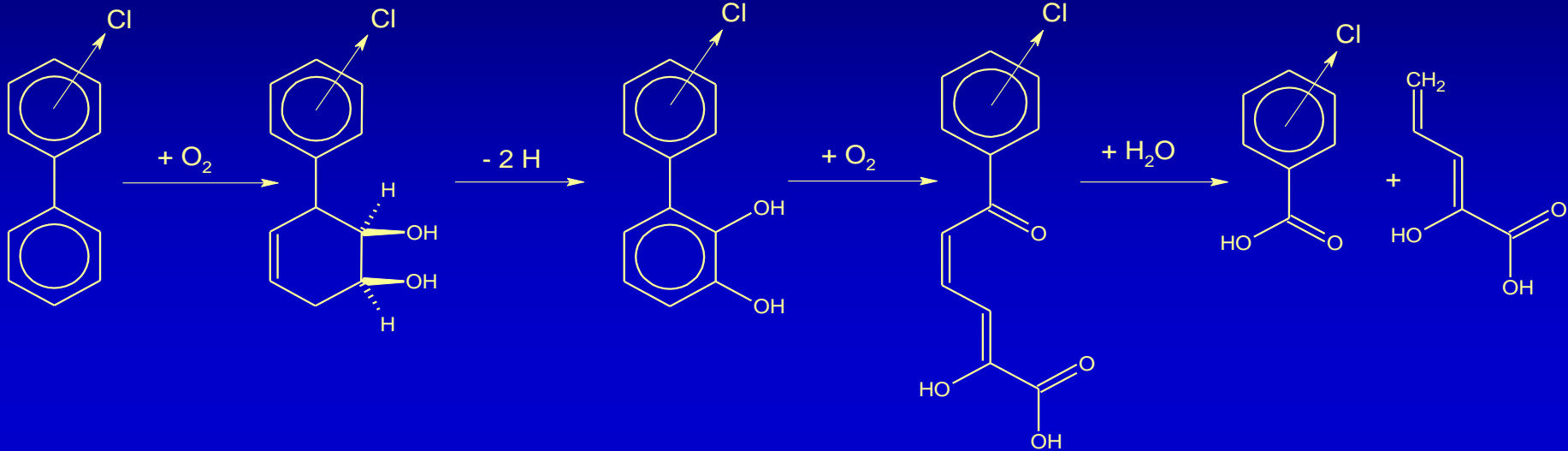
Οι ενώσεις που μεταβολίζονται υφίστανται πρώτα οξείδωση σχηματίζοντας ιδιαίτερα δραστικά ενδιάμεσα, τα οποία στη συνέχεια υδροξυλιώνονται σχηματίζοντας φαινόλες και διυδροδιόλες, τα κύρια μεταβολικά προϊόντα των PCBs. Οι διόλες σχηματίζονται από την περαιτέρω οξείδωση των φαινολών από τις οξειδάσες μεικτής δράσης.

Τα μεταβολικά προϊόντα εκκρίνονται ως έχουν και ανιχνεύονται στη χολή, τα ούρα ακόμα και στο μητρικό γάλα. Τα υδροξυλιωμένα ενδιάμεσα γίνονται περισσότερο υδατοδιαλυτά όταν ενώνονται με άλλες ουσίες όπως το γλυκουρονικό οξύ και έτσι διευκολύνεται η αποβολή τους μέσω των ούρων. Οι πολύ δραστικές αυτές ενώσεις μπορούν να συνδεθούν ομοιοπολικά με το DNA ξεκινώντας μια διαδικασία μεταλλάξεων που μπορούν να καταλήξουν σε ογκογένεση

Καταστροφή, Αποικοδόμηση και Μεταβολισμός των PCBs

- **Τεχνολογίες Καταστροφής PCBs**
 - Αποτέφρωση σε ειδικούς κλιβάνους
 - Υαλοποίηση – Σταθεροποίηση
 - Αντιδράσεις απομάκρυνσης του Χλωρίου
 - Βιοαντιδραστήρες
- **Περιβαλλοντική Αποικοδόμηση**
 - Φωτόλυση
- **Μικροβιολογική – Βιοχημική Αποικοδόμηση**
 - Αερόβια
 - Αναερόβια
 - Μεταβολισμός από Ανώτερους Οργανισμούς
- **Αποικοδόμηση εντός Πυρκαγιών**

Αερόβια Αποικοδόμηση

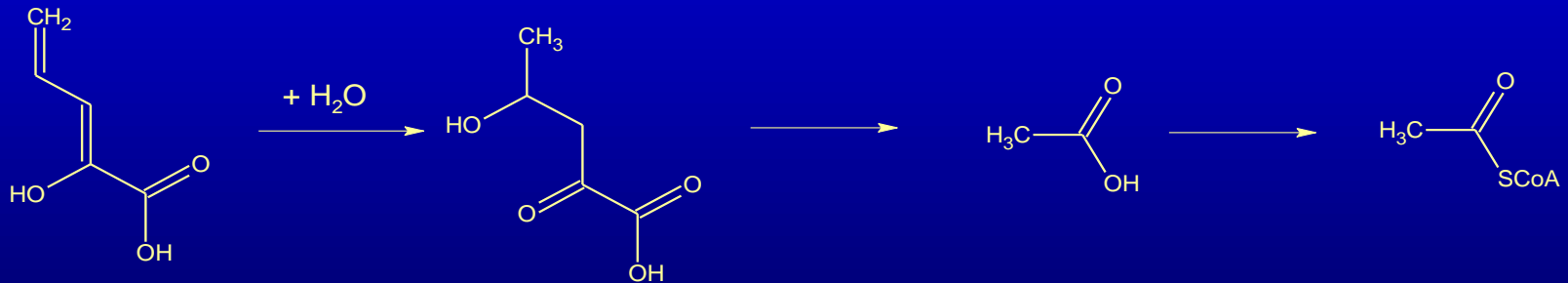


2,3 biphenyl
dioxygenase

2,3 dihydrodiol
dehydrogenase

2,3 dihydroxy-biphenyl
dioxygenase

acid 2 hydroxy-6-oxo-
6chlorophenylhexa-2,4
dienoique hydrolase



2-hydroxypenta-2,4-
hydrogenase

4-hydroxy-2-oxovalerate
aldolase

acetaldehyde
dehydrogenase

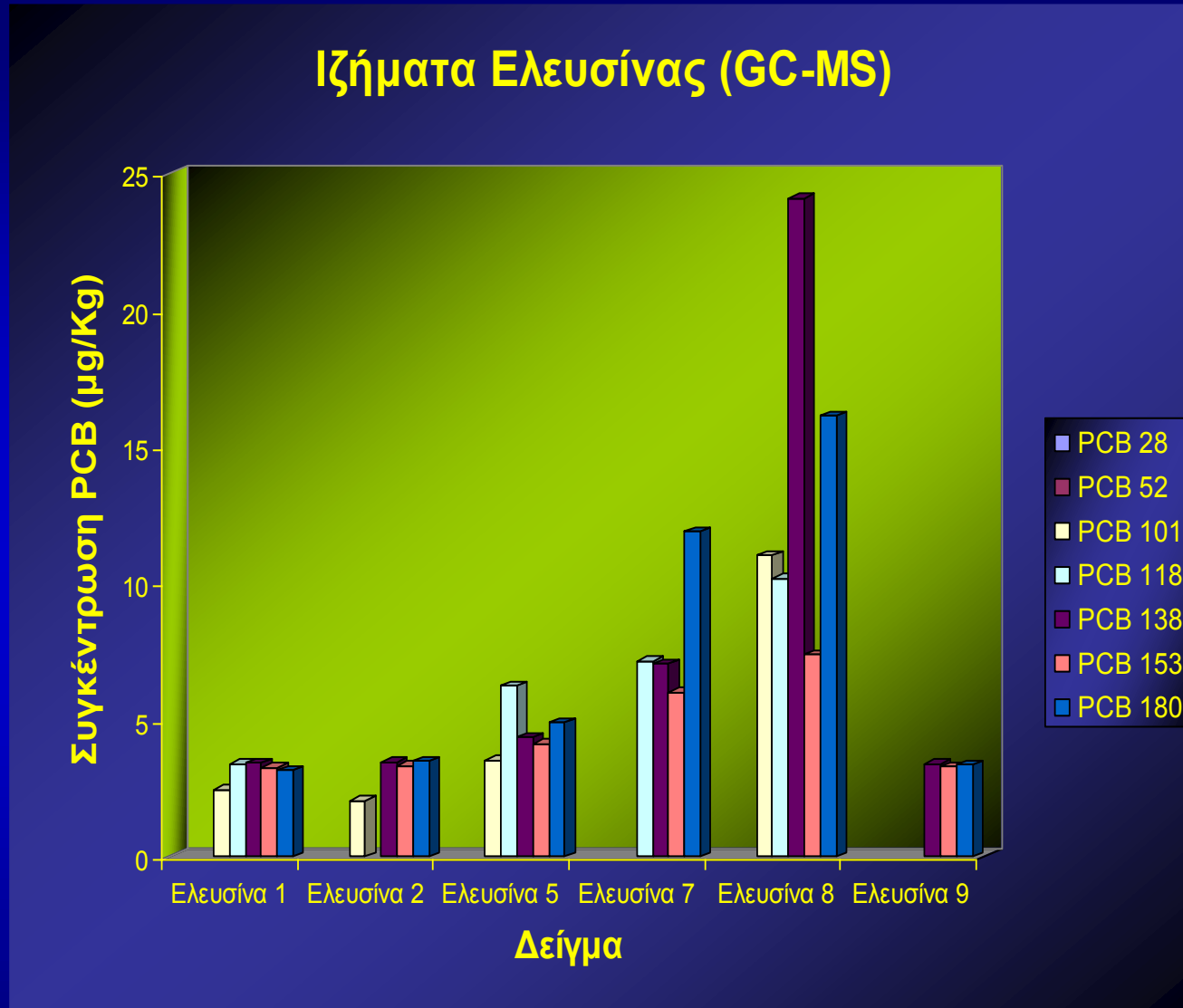
Περιοχή Δειγματοληψίας Κόλπου Ελευσίνας



Περιοχή Δειγματοληψίας Νοτίου Ευβοϊκού Κόλπου

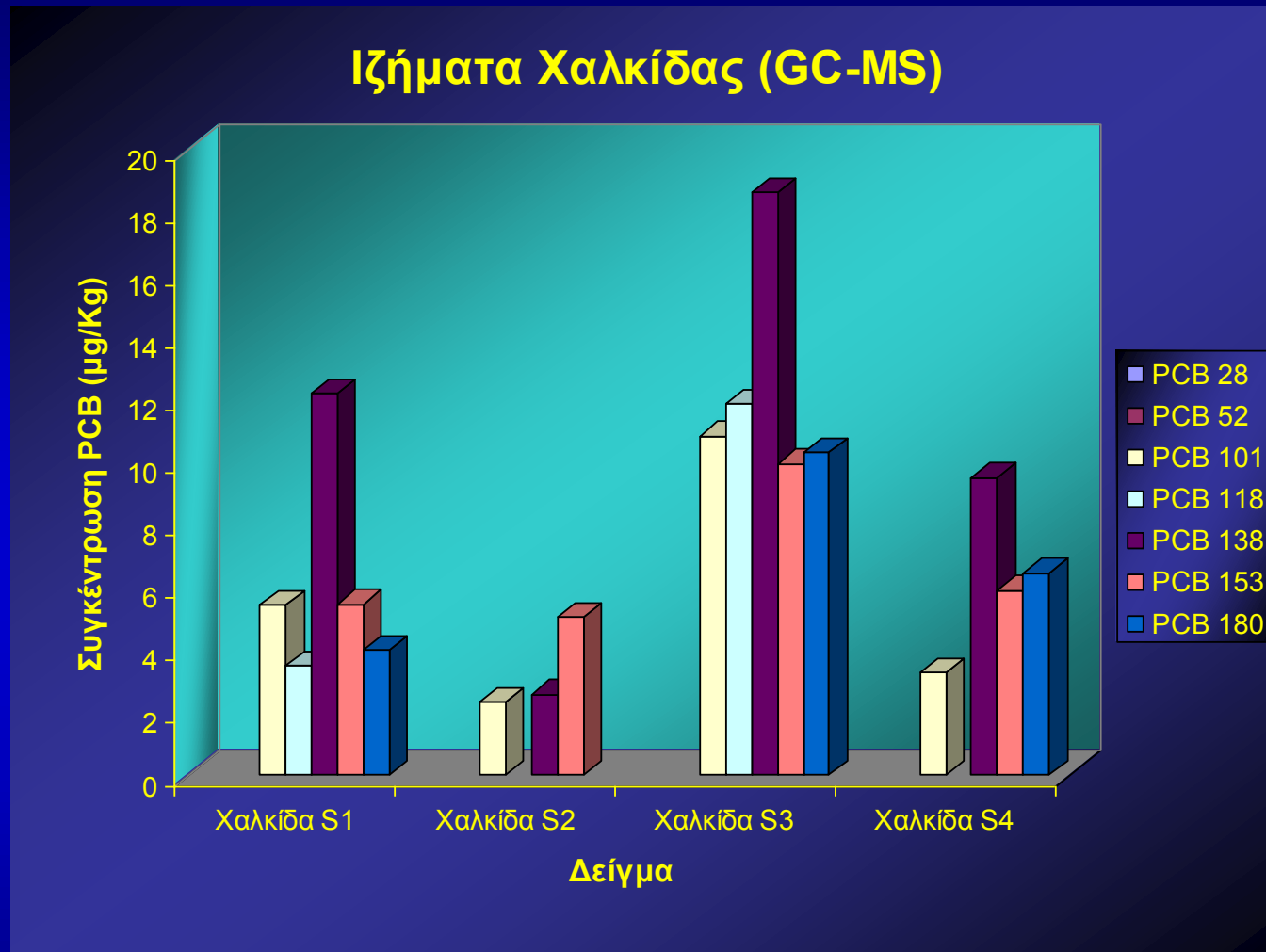


Επίπεδα Συγκεντρώσεων PCBs στον Κόλπο της Ελευσίνας



Τα δείγματα των υδάτων είχαν συγκεντρώσεις PCBs κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου

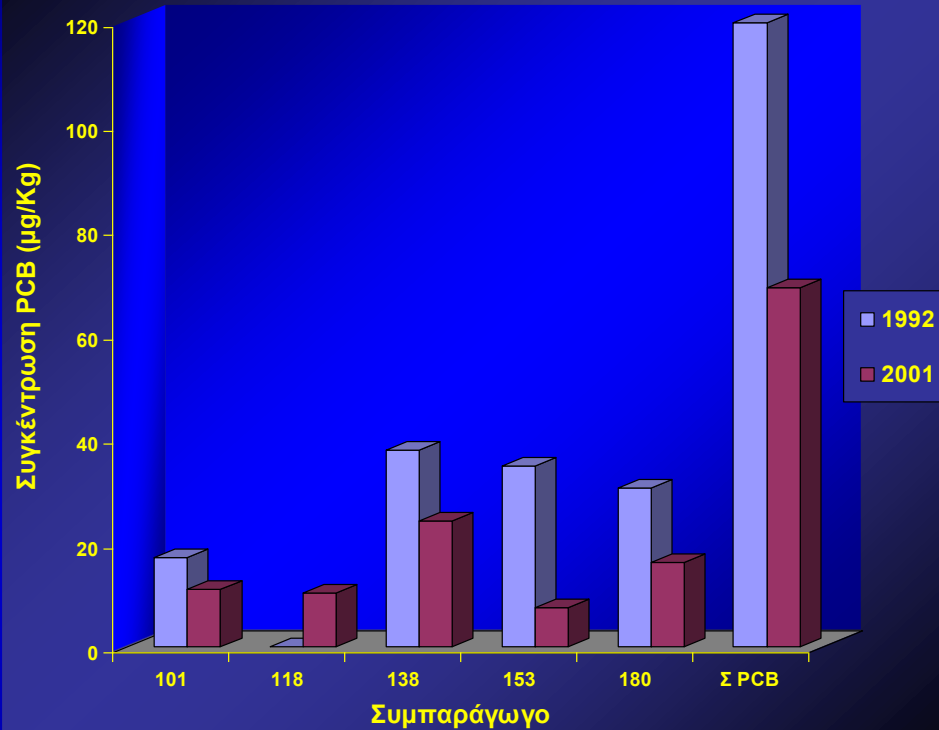
Επίπεδα Συγκεντρώσεων PCBs στον Νότιο Ευβοϊκό Κόλπο



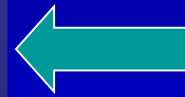
Δείγματα Υδάτων και Ιζηµάτων από την περιοχή της θάλασσας του Ωρωπού και του ποταµού Ασωπού είχαν συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ανίχνευσης της µεθόδου

Συγκριτικά επίπεδα τιμών PCBs Ιζημάτων του Κόλπου της Ελευσίνας 1992 – 2001 *

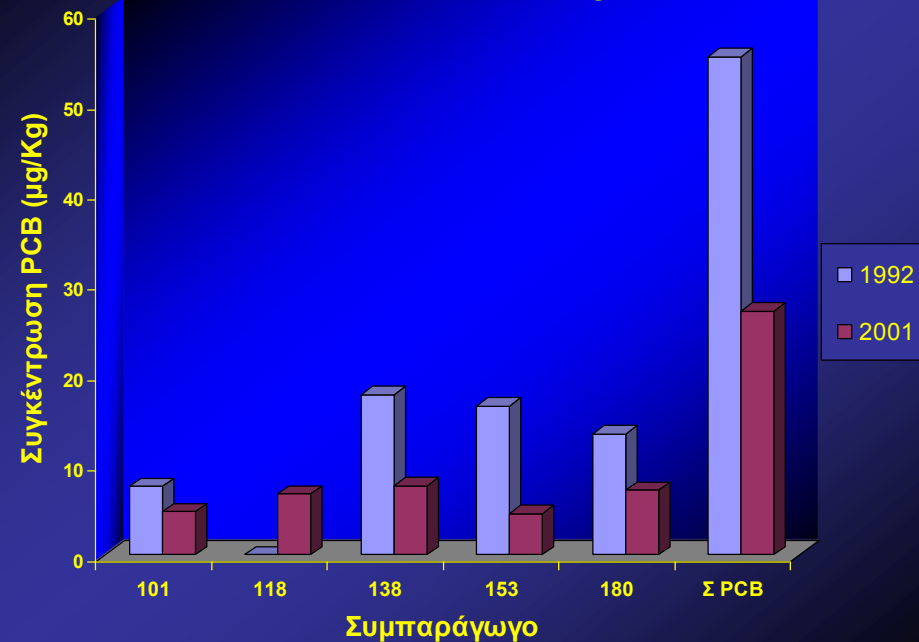
Μέγιστες Συγκεντρώσεις PCB Ιζημάτων Κόλπου Ελευσίνας



Μείωση των μεγίστων συγκεντρώσεων των PCBs στα ιζήματα από 119,5 σε 68,8 µg/Kg



Μέση Συγκέντρωση PCB Ιζημάτων Κόλπου Ελευσίνας



Μείωση των μέσων συγκεντρώσεων των PCBs στα ιζήματα από 55,1 σε 27,0 µg/Kg



Συμπεράσματα

- Η πλειοψηφία των Υδατικών Δειγμάτων είχε επίπεδα συγκεντρώσεων κάτω του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου και σε κάθε περίπτωση του ορίου 0,1 ppb (100 ppt) σε κάθε συστατικό.
- Δείγματα Ιζημάτων με ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις ήταν σε περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα (Ελευσίνα – Χαλκίδα). Άλλες περιοχές (Θάλασσα του Ωρωπού) έδωσαν μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις.
- Στην περιοχή της Ελευσίνας :
 - Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των PCBs σε δείγματα ιζημάτων ήταν μειωμένα κατά το ήμισυ σε σχέση με παλαιότερες μελέτες (1992).
 - Οι τιμές των PCBs σε Ύδατα ήταν μη ανιχνεύσιμες (Μελέτες του 1992 έδωσαν συγκεντρώσεις 0,02 ~ 1,65 ng/L)
 - Ένδειξη του περιορισμού εισροής τους στο περιβάλλον.
- Στα δείγματα των ιζημάτων, ανιχνεύτηκαν συμπαράγωγα υψηλού βαθμού Χλωρίωσης PCB 101, 118, 138, 153 και 180 (Πέντα-, Έξα- και ΈπταCB).
- Σε δείγματα υδάτων ανιχνεύτηκαν συμπαράγωγα χαμηλού βαθμού χλωρίωσης (Τρι- και ΤέτραCB).

ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ



Οργανοκασσιτερικές
ενώσεις

ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ

ΒΑΦΕΣ ΠΛΟΙΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΦΥΓΗ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΙΚΑΘΗΣΗΣ (BIOFOULING)

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΠΙΚΑΘΗΣΗ:

ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΚΑΤΑ ΤΟ ΟΠΟΙΟ ΟΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΠΟΥ ΕΚΤΙΘΟΝΤΑΙ ΣΤΟ ΝΕΡΟ ΥΠΟΚΕΙΝΤΑΙ ΣΕ ΑΠΙΚΟΙΣΜΟ ΑΠΟ ΦΥΤΙΚΟΥΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ

ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ:

- ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ
- ΑΥΞΗΣΗ ΒΑΡΟΥΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ-ΣΚΑΦΩΝ
- ΑΥΞΗΣΗ ΤΡΙΒΗΣ ΤΩΝ ΣΚΑΦΩΝ ΜΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΗΝ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ
- ΦΡΑΞΙΜΟ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΑΓΩΓΩΝ
- ΑΥΞΗΣΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ ΔΕΞΑΜΕΝΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΣΚΑΦΩΝ ΑΡΑ ΑΥΞΗΣΗ ΤΩΝ ΤΟΞΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ



Οι οργανοκασσιτερικές (organotin) ενώσεις (ΟΤ) είναι τυπικές οργανομεταλλικές ενώσεις, δηλ. ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα-μετάλλου. Ο κασσίτερος, με υβριδισμό sp^3 , μπορεί να σχηματίζει μέχρι τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς με διάφορες ομάδες. Στην απλούστερη μορφή τους οι ΟΤ έχουν τον γενικό τύπο R_nSnX_{4-n} , ($n = 1 - 4$), όπου $R =$ αλκύλιο ή αρύλιο, $X =$ ανιόν, π.χ. αλογονοανιόν, ανιόν οργανικού οξέος, υδροξείδιο.

➤ Οι ΟΤ ταξινομούνται σε μονο-, δι-, τρι- και τετρα-ΟΤ ανάλογα με τον αριθμό των οργανικών ομάδων που συνδέονται με το κεντρικό άτομο Sn. Συνήθως οι οργανικές ομάδες R είναι μη διακλαδισμένα αλκύλια, κυρίως με 1, 2, 4 και 8 άτομα άνθρακα, όπως και η φαινυλο-ομάδα. Τυπικά παραδείγματα ΟΤ είναι τα ακόλουθα (τα ανιόντα παραλείπονται):

$MeSn(3+)$: μονομεθυλοκασσίτερος (monomethyltin, MMT),

$BuSn(3+)$: μονοβουτυλοκασσίτερος (monobutyltin, MBT),

$Me_2Sn(2+)$: διμεθυλοκασσίτερος (dimethyltin, DMT),

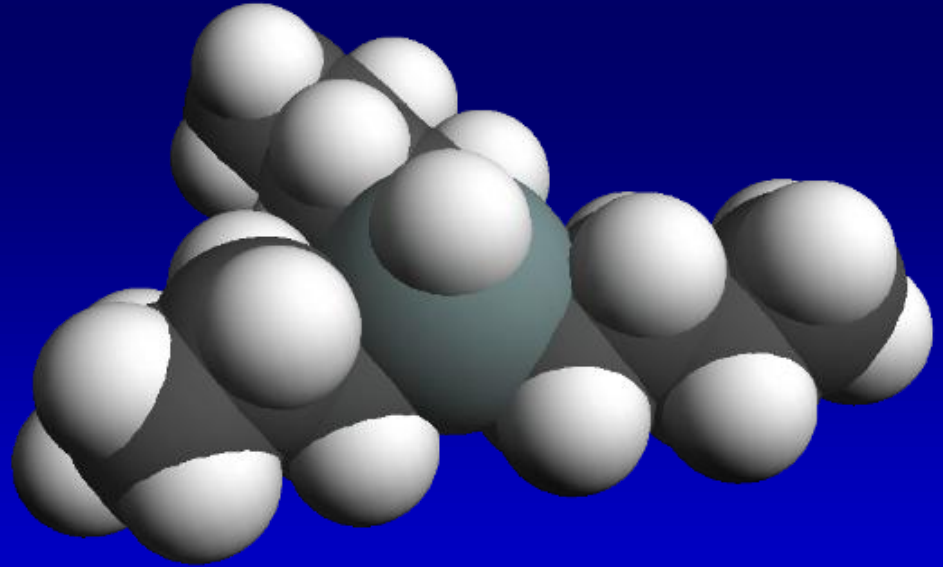
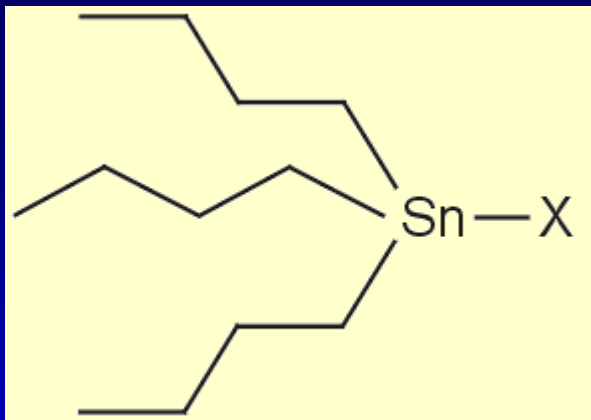
$Bu_2Sn(2+)$: διβουτυλοκασσίτερος (dibutyltin, DBT),

Me_3Sn+ : τριμεθυλοκασσίτερος (trimethyltin, TMT),

Bu_3Sn+ : τριβουτυλοκασσίτερος (tributyltin, TBT),

Ph_3Sn+ : τριφαινυλοκασσίτερος (triphenyltin, TPhT),

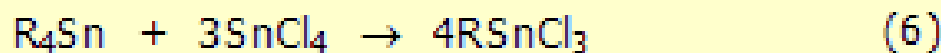
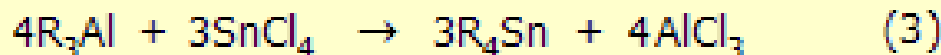
$Bu_4Sn(0)$: τετραβουτυλοκασσίτερος (tetra-n-butyltin ή tetrabutyltin, TTBT)



- Λευκά ή υποκίτρινα στερεά (ανάλογα με την καθαρότητά τους) ή παχύρρευστα υγρά με κάπως δυσάρεστη οσμή.
- Διαλυτότητα: Ενώσεις ελάχιστα διαλυτές στο νερό (από λίγα έως μερικές δεκάδες mg/L). Η διαλυτότητά τους εξαρτάται από το αντισταθμιστικό ιόν, όπως επίσης και από το pH και την παρουσία άλλων αλάτων.
- Ευδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλες, αιθέρες, αλογονωμένους διαλύτες, έλαια).
- Σταθερότητα: Ανθεκτικά στη θέρμανση (τουλάχιστον μέχρι τους 150°C). Πολλές από τις ενώσεις αυτές μπορούν να αποσταχθούν υπό ελαττωμένη πίεση.
- Επικινδυνότητα: Μέτρια τοξικές ενώσεις για τον άνθρωπο και τα θηλαστικά, αλλά εξαιρετικά τοξικές για μύκητες, φύκη και γενικά για τους υδρόβιους οργανισμούς. Προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές. Δεν έχει επιβεβαιωθεί μεταλλαξιογόνος δράση

Βιομηχανικές χρήσεις οργανοκασσιτερικών ενώσεων

Βιομηχανική εφαρμογή	Δράση - Στόχος	ΟΤ
Σταθεροποιητές PVC	Σταθεροποίηση της αποδόμησης από το φως και τη θερμότητα	R_2SnX_2 και R_3SnX , R=Me, Bu, Oct
Υφαλοχρώματα	Βιοκτόνα	R_3SnX , R=Bu, Ph
Αγροχημικά	Μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, ακαριοκτόνα, αντιτροφικά	R_3SnX , R= Bu, Ph, CyHex
Επεξεργασία γυαλιού	Πρόδρομες ενώσεις για την επικάλυψη με φιλμ SnO_2	R_2SnX_2 και R_3SnX , R=Me, Bu
Συντηρητικά ξύλου	Μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα	Bu_3SnX
Προστασία υλικών (χαρτί, δέρμα, πετρώματα)	Μυκητοκτόνα, βακτηριοκτόνα	Bu_3SnX
Εμποτισμό υφασμάτων	Εντομοκτόνα, αντιτροφικά	Ph_3SnX
Εκτροφή πουλερικών	Σκωληκοκτόνα	Bu_2SnX_2

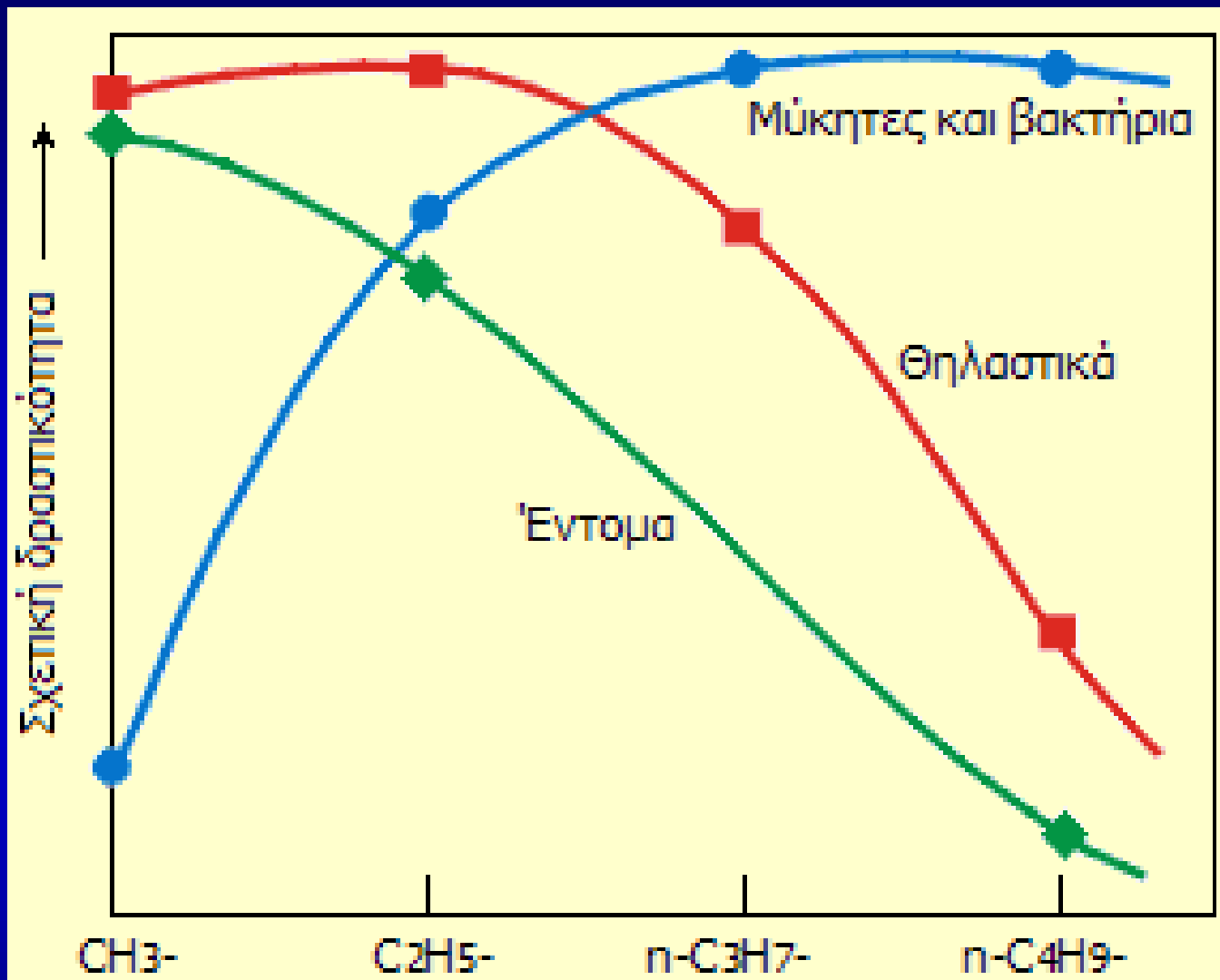


Πίνακας 3. Οργανισμοί-στόχοι των τρι-υποκατεστημένων (R₃SnX) οργανοκασσιτερικών ενώσεων

R	Οργανισμοί - Στόχοι
μεθύλιο (Me)	έντομα
αιθύλιο (Et)	θηλαστικά
κ-βουτύλιο (Bu)	μύκητες, φύκη, μαλάκια, ψάρια
φαινύλιο (Ph)	μύκητες, μαλάκια, ψάρια
κυκλοεξύλιο (CyHex)	ακάρια, ψάρια

Πίνακας 2. Τιμές LD50 (σε mg/kg, σε αρουραίους, στοματική λήψη) για ορισμένες οργανοκασσιτερικές ενώσεις

R:	Μεθύλιο	Βουτύλιο	Οκτύλιο
R ₄ Sn	195-331	>4000	50000
R ₃ SnCl	13	60	-
R ₂ SnCl ₂	74	129	5500
RSnCl ₃	1370	2140	2400-3800



Επίδραση μεγέθους του αλκυλίου R στην τοξικότητα της ένωσης CH₃COOSnR₃ σε διαφορετικούς οργανισμούς

Συμβατικά υφαλοχρώματα

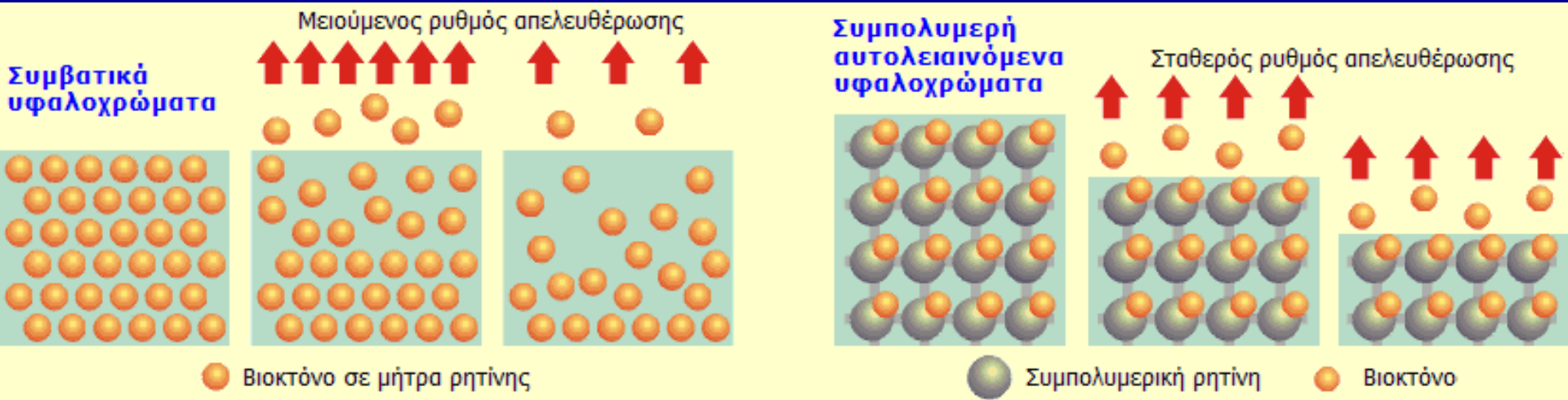
Η βάση των υφαλοχρωμάτων αυτών είναι συνήθως μια υδατοδιαλυτή ρητίνη στην οποία διασπείρεται η τοξική ουσία. Εξαιτίας της μη χημικής σύζευξης τοξικής ουσίας και ρητίνης, η πρώτη διαφεύγει ελεύθερα στο περιβάλλον με ρυθμό απελευθέρωσης μειούμενο εκθετικά με το χρόνο. Αρχικά η συγκέντρωση της τοξικής ουσίας είναι πολύ μεγάλη, όμως σύντομα μειώνεται, ελαττώνοντας τη δραστικότητα του υφαλοχρώματος. Η διάρκεια αποτελεσματικής δράσης αυτής της κατηγορίας υφαλοχρωμάτων είναι από 6 έως 12 μήνες.

Υφαλοχρώματα μακράς διάρκειας (long-life paints)

Η μήτρα του υφαλοχρωμάτων αυτών είναι αδιάλυτη στο νερό με αποτέλεσμα η τοξική ουσία να διαχέεται στη διεπιφάνεια χρώματος - νερού, μέσω διαύλων που δημιουργούνται στη μήτρα. Οι δίαυλοι αυτοί δεν είναι σταθεροί αλλά μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού απελευθέρωσης του βιοκτόνου στο περιβάλλον. Η δραστική ουσία μετά την παρέλευση 18-24 μηνών, ουσιαστικά εγκλωβίζεται στη μήτρα του χρώματος με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικότητας του υφαλοχρώματος

Συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα (Shelf-Polishing Copolymer Paints)

Στα υφαλοχρώματα αυτά, το βιοκτόνο προσδένεται χημικά στο πολυμερές υπόστρωμα. Το βιοκτόνο απελευθερώνεται στο περιβάλλον κατά την υδρόλυση του χημικού δεσμού βιοκτόνου-υποστρώματος. Έτσι, οι οργανισμοί εκτίθενται σε μια συνεχώς ανανεούμενη τοξική επιφάνεια, η οποία παρεμποδίζει την προσκόλλησή τους. Ο ρυθμός απελευθέρωσης του βιοκτόνου είναι σταθερός, η διάρκεια της αποτελεσματικής δράσης του υφαλοχρώματος είναι ανάλογη του πάχους του στρώματός του και συνήθως κυμαίνεται από 4 έως 5 έτη



Απελευθέρωση βιοκτόνου ουσίας (π.χ. ΤΒΤ) από συμβατικά υφαλοχρώματα (αριστερά) και συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα (δεξιά).

Παράγωγα του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) χρησιμοποιούνταν στα συμβατικά υφαλοχρώματα από τη δεκαετία του 1960, αλλά η χρήση τους αυξήθηκε δραματικά με την εισαγωγή των αυτολειαινόμενων υφαλοχρωμάτων κατά τη δεκαετία του 1970 λόγω της μεγαλύτερης αποτελεσματικότητάς τους.

Στις αρχές της δεκαετίας του 1980, κυρίως μετά την καταστροφή της οστρακοκαλλιέργειας στον κόλπο Arcachon της Γαλλίας, διαπιστώθηκε η βλαπτικότητα του TBT σε οργανισμούς που δεν αποτελούσαν στόχο. Η οξεία τοξικότητα (LD50) του TBT σε υδάτινους οργανισμούς ποικίλει από <math><0,1-1800 \mu\text{g}/\text{kg}</math>

Η μακροπρόθεσμη τοξική επίδραση του TBT είναι σημαντική. Στα οστρακόδερμα το TBT επιδρά στο μεταβολισμό Ca^{2+} με αποτέλεσμα την σταδιακή πάχυνση του κελύφους και θάνατο από ασφυξία . Ακόμη, ο TBT χαρακτηρίστηκε ως ενδοκρινικός διαταράκτης (endocrine disrupting compound) , επειδή διαταράσσει το ορμονικό σύστημα των θηλυκών οργανισμών και προκαλεί την εμφάνιση αρσενικών χαρακτηριστικών σε θηλυκά άτομα . Η ανωμαλία αυτή του αναπαραγωγικού συστήματος των οργανισμών, γνωστή ως "imposex" (imposed sex: επιβαλλόμενο φύλλο), οδηγεί στην ταχεία εξαφάνισή

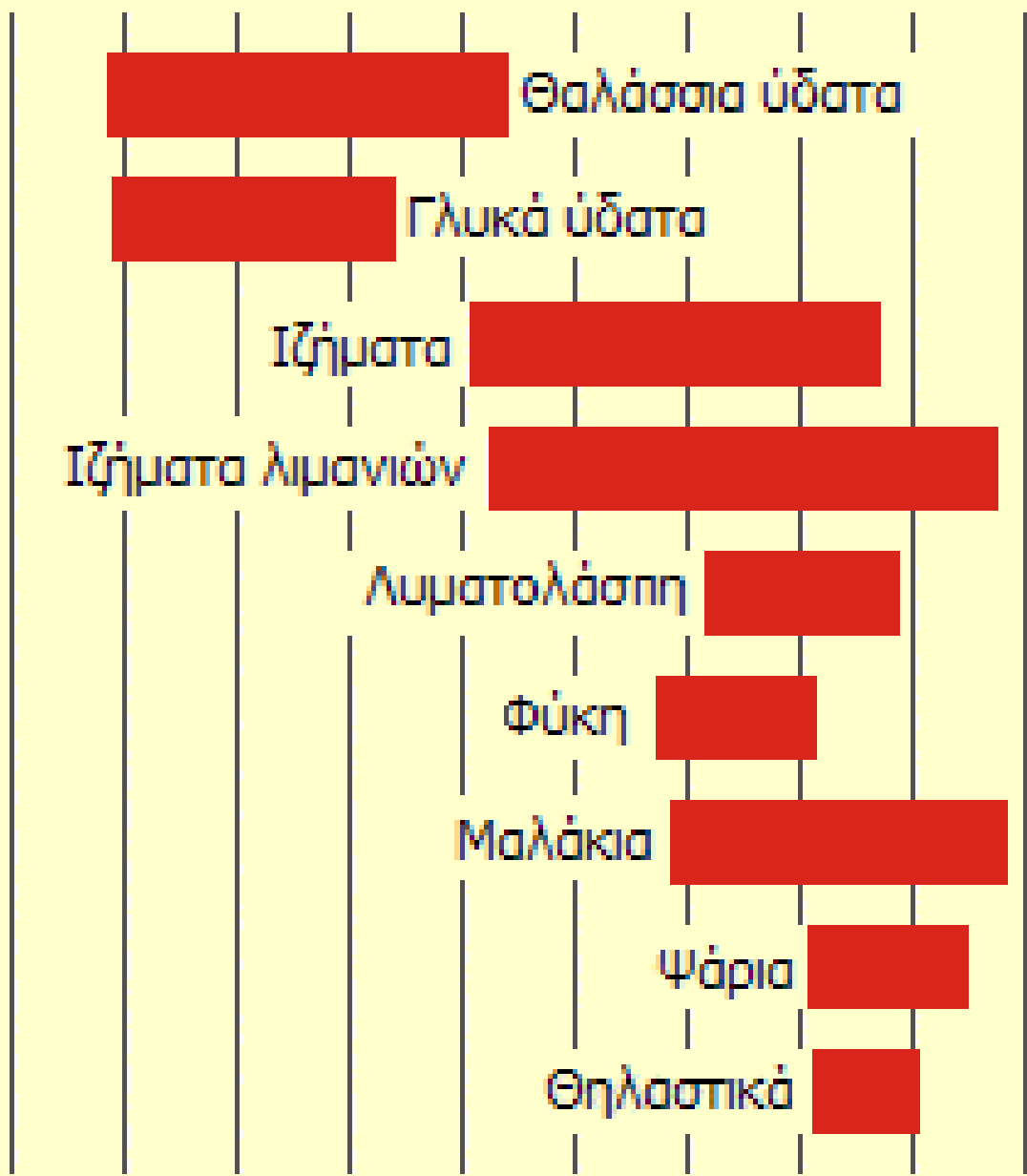
➤ Το 1989 η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε οδηγία σύμφωνα με την οποία δεν επιτρέπεται η χρήση ΟΤ ως δραστικών ουσιών σε παρασκευάσματα που προορίζονται να χρησιμοποιηθούν : (α) Στα ύφαλα σκαφών με εξωτερικό ολικό μήκος μικρότερο από 25 m, (β) σε κλωβούς, πλωτήρες, δίχτυα καθώς και σε κάθε εγκατάσταση ή εξοπλισμό ιχθυοκαλλιεργειών και οστρακοκαλλιεργειών, (γ) σε εγκαταστάσεις ή εξοπλισμούς βυθισμένους ή ημιβυθισμένους στο νερό.

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

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

[Bu₃Sn, mg /kg] :

10⁻⁶ 10⁻⁴ 10⁻² 10⁰ 10²



Ο τριβουτυλοκασσίτερος στο περιβάλλον

- Ο TBT έχει μελετηθεί εκτενώς στο υδάτινο περιβάλλον, όπου οι χρόνοι ημίσειας ζωής του μπορεί να κυμαίνονται από 6 μέρες έως μερικούς μήνες στη στήλη του ύδατος, ενώ κυμαίνονται από 1 έως 9 έτη στο ίζημα .
- Ο λιπόφιλος χαρακτήρας των ενώσεών του ($\log K_{OW} = 4,8$ για τον TBT-Cl, ευνοεί τη βιοσυσσώρευσή του στους ανώτερους οργανισμούς και στο περιβάλλον και από εκεί στην τροφική αλυσίδα και τελικά στον άνθρωπο .
- Στο περιβάλλον έχουν πλέον διοχετευθεί μεγάλες ποσότητες ΟΤ. Σημαντικές συγκεντρώσεις τους και των μεταβολιτών τους έχουν ανιχνευθεί σε όλα τα περιβαλλοντικά διαμερίσματα και ιδιαίτερα στο υδάτινο περιβάλλον: νερά, ιζήματα, αιωρούμενη ύλη, βιομάζα. Οι μέσες συγκεντρώσεις του TBT στο νερό δε φαίνεται να ξεπερνούν τα 100 ng/L, με υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται σε μαρίνες . Η υψηλότερη συγκέντρωση σε νερό που αναφέρθηκε ήταν 3620 ng/L σε μαρίνες της Ολλανδίας το 1989 .
- Μετά τις απαγορεύσεις διεθνώς οι συγκεντρώσεις στο νερό δεν ξεπερνούν τα μερικά ng/L.
- Ο TBT προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και απομακρύνεται γρήγορα από την υδάτινη στήλη καταλήγοντας στα ιζήματα. Το ίζημα δρα ως αποθήκη του ρύπου και "επαναδιοχετεύει" τον TBT και τις άλλες ΟΤ στο περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις TBT στα ιζήματα είναι μερικά mg/kg. Οι ΟΤ παραμένουν στη στήλη του ιζήματος για μεγάλη χρονική περίοδο.



Γεωργία



Υφαλοχρώματα



Βιομηχανία

ΝΕΡΟ

ΙΖΗΜΑ

ΟΤ

Θαλάσσια τροφή

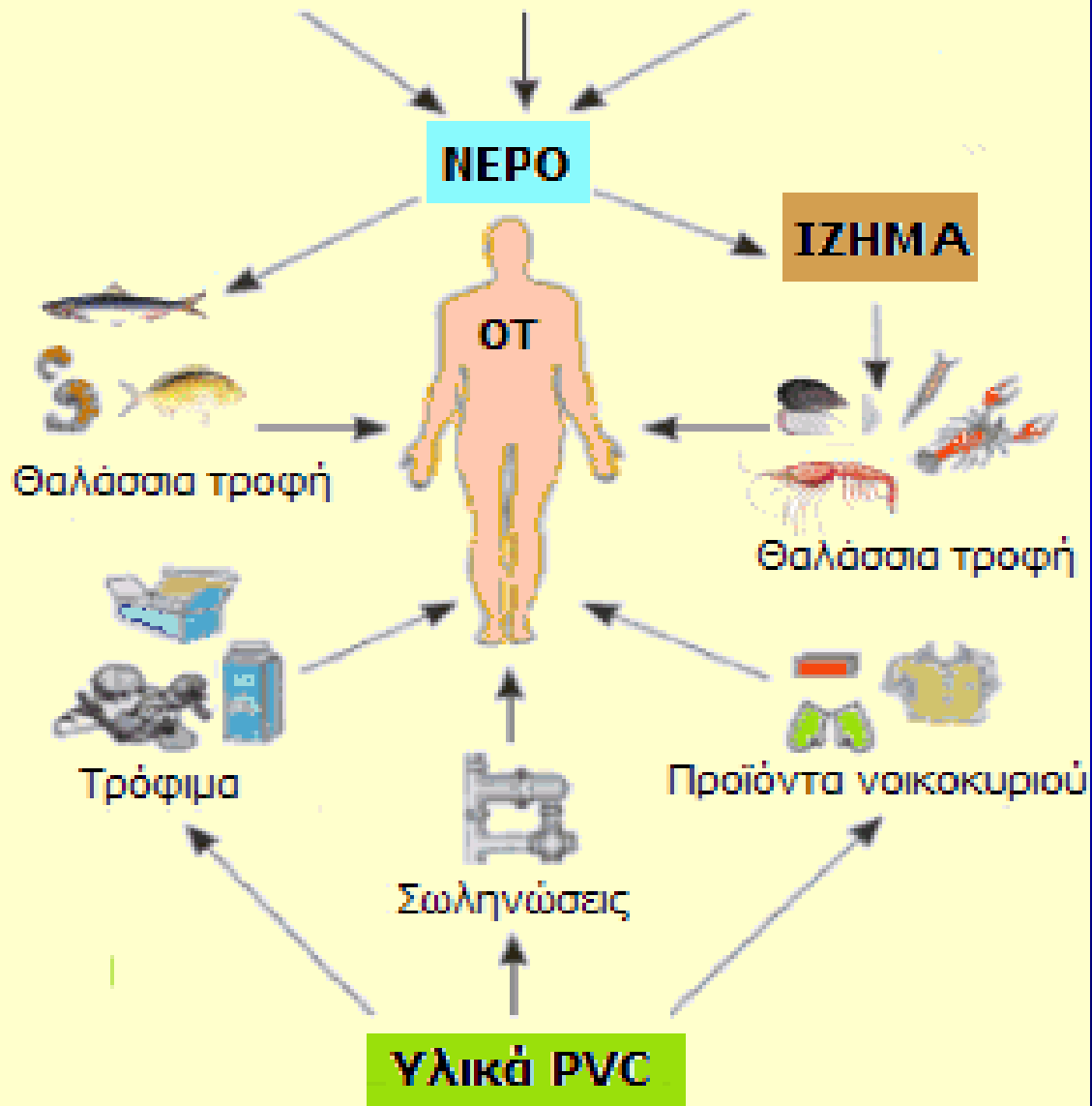
Θαλάσσια τροφή

Τρόφιμα

Προϊόντα νοικοκυριού

Σωληνώσεις

Υλικά PVC



Οι σημαντικότερες τρόποι έκθεσης στις ΟΤ από τον άνθρωπο είναι: η εισπνοή, η απορρόφηση από το δέρμα, η έμμεση επαφή με προϊόντα καθημερινής χρήσης που περιέχουν ΟΤ και η κατανάλωση ρυπασμένης (κυρίως θαλάσσιας) τροφής . Η τελευταία αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή ΟΤ, όπως επίσης και η κατανάλωση αλιευμάτων, η οποία παγκοσμίως εκτιμάται ότι έχει αυξηθεί κατά 60% τα τελευταία 20 χρόνια .

Η έκθεση των ανθρώπων και οι τοξικές επιδράσεις των ΟΤ δεν έχουν ερευνηθεί εκτενώς ως σήμερα.

Ο ΤΒΤ έχει χαρακτηριστεί ως ηπατοτοξικός και διαταράκτης του ενδοκρινικού συστήματος στα θηλαστικά και φαίνεται να προκαλεί καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος. Είναι άγνωστες ακόμα οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις από τη συνεχή έκθεση σε μικρές ποσότητες. Λίγες μόνο έρευνες για τη συσσώρευση των ΟΤ στους ανθρώπινους ιστούς είναι διαθέσιμες και έδειξαν ότι άνθρωποι που κατανάλωναν μεγάλες ποσότητες αλιευμάτων εμφάνισαν υψηλές συγκεντρώσεις ΟΤ στο ήπαρ και στο αίμα.

Ενδιαφέρον έχει και το εύρημα ότι με το σύνηθες μαγείρεμα (βράσιμο σε νερό ή κρασί) ή τη βιομηχανική επεξεργασία, ο TBT δεν καταστρέφεται και παραμένει στα τρόφιμα, ενώ το τηγάνισμα επιφέρει μείωση μόλις κατά 40% της αρχικής περιεκτικότητας . Τα ευρήματα αυτά δείχνουν τη σταθερότητα του TBT στα τρόφιμα και στο περιβάλλον, γεγονός που συνεπάγεται συνεχιζόμενη έκθεση των ανθρώπων σε αυτή την ένωση για μεγάλο χρονικό διάστημα, παρά τις απαγορεύσεις και περιορισμούς στη χρήση του

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO, 1992) και η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA, 1997) προτείνουν ως Ανεκτή Ημερήσια Δόση (Tolerable Daily Intake, TDI) , για να μην παρουσιαστούν τοξικές επιδράσεις στον άνθρωπο, τα 0,25 μg ανά kg βάρους σώματος και ημέρα. Η ίδια τιμή TDI προτείνεται και για τον DBT, επειδή οι τοξικές επιδράσεις του στα θηλαστικά είναι παρόμοιες με του TBT, όπως και για το άθροισμα των συγκεντρώσεών τους. Για τον TPhT, η TDI που προτείνεται από τον WHO είναι 0,5 μg ανά kg βάρους σώματος και ημέρα

Στα πλαίσια του προγράμματος OT-SAFE βρέθηκε ότι ο μέσος καταναλωτής αλιευμάτων δεν κινδυνεύει, αλλά υπάρχουν καταναλωτές υψηλών ποσοτήτων αλιευμάτων που ξεπερνούν κατά πολύ το TDI

- Πρόσφατα διαπιστώθηκε εκτεταμένη παρουσία ΟΤ και στο υδάτινο περιβάλλον της Ελλάδας.
- Προσδιορίστηκαν ΟΤ σε 47 σημεία δειγματοληψίας (παράκτιες περιοχές, λίμνες, ποτάμια και απόβλητα). Σε θαλασσινό νερό οι συγκεντρώσεις των TBT, DBT και MBT κυμαίνονταν από <math><2</math> έως 70, 159 και 19 ng/L, αντίστοιχα.
- Η μεγαλύτερη συγκέντρωση TBT ανιχνεύτηκε στον Σαρωνικό με τάση μείωσης των συγκεντρώσεων, όσο τα σημεία δειγματοληψίας απομακρύνονταν από την ακτογραμμή. Στα ποτάμια και στις λίμνες ΟΤ ανιχνεύτηκαν σποραδικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Υψηλές συγκεντρώσεις (έως 384, 76 και 68 ng/L για τα TBT, DBT και MBT, αντίστοιχα) βρέθηκαν στα εισερχόμενα απόβλητα μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που δέχονταν και βιομηχανικά απόβλητα. Οι μονάδες αυτές απομακρύνουν αποτελεσματικά τον TBT από τα απόβλητα με σταδιακή βιομετατροπή τους σε ανόργανο Sn, μειώνοντας έτσι και την τοξικότητα της λυματολάσπης

ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΝΕΑΣ ΓΕΝΙΑΣ

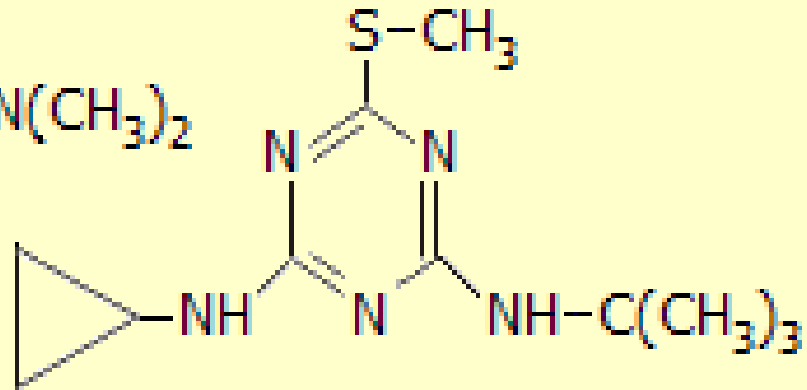
- ΜΕΤΑ ΤΟ 2003 ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΛΗΡΗ ΑΠΑΓΟΡΕΥΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΟΚΑΣΣΙΤΕΡΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΤΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΧΑΛΚΟ (ΝΕΑΣ ΓΕΝΙΑΣ)
- ΚΑΠΟΙΑ ΕΙΔΗ ΦΥΤΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΥΝ ΜΕΓΑΛΗ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΑΥΤΑ
- ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΒΙΟΚΤΟΝΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΚΤΟΝΟΥ ΔΡΑΣΗΣ (ΑΝΤΙΦΟΥΛΙΝΓ ΒΟΟΣΤΕΡ ΒΙΟCΙDΕS)
- ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΕΣ ΑΜΙΝΕΣ, ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΑΛΟΓΟΝΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΑΙ ΚΑΡΒΑΜΙΔΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ
- Η **IRGAROL 1051** ΚΑΙ Η **DIURON** ΕΧΟΥΝ ΕΥΡΕΙΑ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ (ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ) ΩΣ ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ ΒΙΟΚΤΟΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΤΩΝ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ ΝΕΑΣ ΓΕΝΙΑΣ

ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

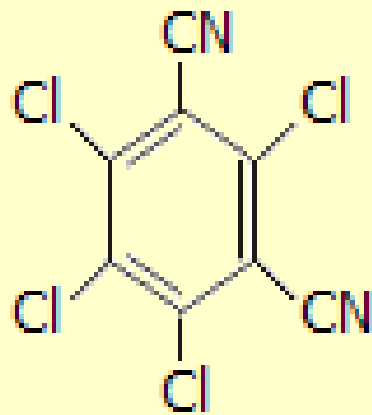
- ΠΛΗΡΗ ΑΠΑΓΟΡΕΥΣΗ ΓΙΑ ΤΑ ΣΚΑΦΗ ΑΝΩ ΤΩΝ 25m ΣΕ ΔΑΝΙΑ ΚΑΙ ΣΟΥΗΔΙΑ
- ΣΤΟ ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ ΕΠΙΤΡΕΠΕΤΑΙ ΜΟΝΟ ΤΟ IRGAROL 1051 ΓΙΑ ΤΑ ΣΚΑΦΗ ΑΝΩ ΤΩΝ 25m
- Η DIURON ΑΝΗΚΕΙ ΣΤΙΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΟΔΗΓΙΑ ΠΛΑΙΣΙΟ 2000/60/ΕC ΓΙΑ ΤΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΕΧΕΙ ΑΠΑΓΟΡΕΥΤΕΙ ΤΕΛΕΙΩΣ ΣΤΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ



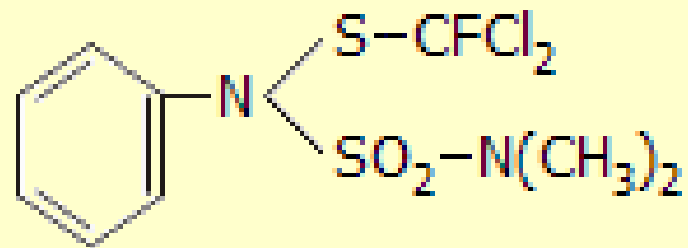
Diuron



Irgarol 1051



Chlorothalonil



Dichlofluanid

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

	Εύρος συγκεντρώσεων εξεταζόμενων ουσιών (ng/L)	
Περιοχή δειγματοληψίας	<i>Irgarol 1051</i>	<i>Diuron</i>
Μαρίνα Ζέα (5)	0,19 - 130	<1,6 - 713
Μαρίνα Αλίμου (4)	5,46 -102	20,9-313
Μαρίνα Λαυρίου (4)	0,05 - 69,6	<1,6 - 237
Λιμάνι Πειραιά (4)	0,77 - 10,4	44,6-222

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ✓ ΑΝΙΧΝΕΥΘΗΚΑΝ ΣΕ **ΟΛΑ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ** ΟΙ ΟΥΣΙΕΣ ΣΤΟΧΟΙ
- ✓ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΤΙΣ **MARINES** ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΟ ΛΙΜΑΝΙ
- ✓ ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΟΥΣ ΜΗΝΕΣ **ΜΑΪΟ – ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟ**
- ✓ ΜΕΓΑΛΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΗΜΕΙΑ :
 - 1. ΕΣΩΤΕΡΙΚΑ ΤΩΝ ΜΑΡΙΝΩΝ**
 - 2. ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ ΕΠΙΣΚΕΥΗΣ – ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΣΚΑΦΩΝ**
- ✓ ΑΝΙΧΝΕΥΘΗΚΑΝ ΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΑ **ΜΥΔΙΑ** ΣΕ ΧΑΜΗΛΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ



Τέλος Ενότητας



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



ΣΗΜΕΙΩΜΑΤΑ

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Εμμανουήλ Δασενάκης 2015. Εμμανουήλ Δασενάκης. «Χημεία Περιβάλλοντος. Πολυχλωριωμένα διφαινύλια - PCBs». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM3>.

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: [διαφάνεια 2 αριστερά] Πολυχλωριωμένα διφαινύλια PCBs.

Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www2.epa.gov/region8/polychlorinated-biphenyls-pcbs>. Πηγή: www2.epa.gov.

Εικόνα 2: [διαφάνεια 2 δεξιά] Copyrighted.

Εικόνα 3: [διαφάνεια 3 άνω] Structure of PCB Molecule. Copyrighted.

Σύνδεσμος: <http://www3.epa.gov/hudson/pcbs101.htm>. Πηγή: www3.epa.gov.

Εικόνα 4: [διαφάνεια 8] PCB labeling. Public Domain. Σύνδεσμος:

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PCB-labelling.jpg>. Πηγή: commons.wikimedia.org.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/3)

Εικόνα 5: [διαφάνεια 10] Lake Ontario Biomagnification of PVBs. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.southernfriedscience.com/?p=5992> . Πηγή: www.southernfriedscience.com.

Εικόνα 6: [διαφάνεια 11] PCB levels in other foods. Copyrighted, FDA. Σύνδεσμος: <http://salmonfacts.blogspot.gr/2009/01/facts-about-salmon-and-pcbs.html>. Πηγή: salmonfacts.blogspot.gr.

Εικόνα 7: [διαφάνεια 16 άνω] Περιοχή Δειγματοληψίας Κόλπου Ελευσίνας. Copyrighted.

Εικόνα 8: [διαφάνεια 16 κάτω] Περιοχή Δειγματοληψίας Νοτίου Ευβοϊκού Κόλπου. Copyrighted.

Εικόνα 9: [διαφάνεια 17] Επίπεδα Συγκεντρώσεων PCBs στον Κόλπο της Ελευσίνας. Copyrighted.

Εικόνα 10: [διαφάνεια 18] Επίπεδα Συγκεντρώσεων PCBs στον Νότιο Ευβοϊκό Κόλπο. Copyrighted.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/3)

Εικόνες 11,12: [διαφάνεια 19] Συγκριτικά επίπεδα τιμών PCBs Ιζημάτων του Κόλπου της Ελευσίνας 1992 – 2001* . Copyrighted.

Εικόνα 13: [διαφάνεια 21 αριστερά] Υφαλοχρώματα. Copyrighted.

Σύνδεσμος: <http://oceanicdefense.blogspot.gr/2009/06/non-toxic-hull-coating-resists.html>. Πηγή: oceanicdefense.blogspot.gr.

Εικόνα 14: [διαφάνεια 21 δεξιά] Οργανοκασσιτερικές ενώσεις. Copyrighted.

Σύνδεσμος: http://www.gozdem-marin.com/sonihull_ultrasonic_antifouling_system_-_i%CC%87ngi%CC%87ltere_zehirli_boyaya_son_. Πηγή: www.gozdem-marin.com.

Εικόνα 15: [διαφάνεια 24 δεξιά] Tributyltin hydride. Public Domain.

Σύνδεσμος: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tributyltin_hydride.png. Πηγή: commons.wikimedia.org.

Εικόνα 16: [διαφάνεια 44] Copyrighted.