



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΙΑΤΡΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΘΕΜΑΤΩΝ ΜΕ
ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ»

MSc: “ENVIRONMENT AND HEALTH. MANAGEMENT OF
ENVIRONMENTAL HEALTH EFFECTS”

Διευθυντής ΠΜΣ
Νικόλαος Καβαντζάς, Καθ. Ιατρικής Σχολής ΕΚΠΑ

“Τοξικότητα Αντιρρυπαντικών Υφαλοχρωμάτων”

“Toxicity of Antifouling Paints”



Όνομα: Βλαβιανός Ιάσων

Αρ. μητρώου: 20180424

Ιδιότητα: Ναυπηγός Μηχανολόγος Μηχανικός

Επιβλέπουσα καθηγήτρια ΜΔΕ: Νικολοπούλου – Σταμάτη Πολυξένη, Ομότιμη Καθηγήτρια,
Ιατρικής Σχολής, Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών

ΑΘΗΝΑ 2020



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΙΑΤΡΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΘΕΜΑΤΩΝ ΜΕ
ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ»**

**MSc: “ENVIRONMENT AND HEALTH. MANAGEMENT OF
ENVIRONMENTAL HEALTH EFFECTS”**

**Διευθυντής ΠΜΣ
Νικόλαος Καβαντζάς, Καθ. Ιατρικής Σχολής ΕΚΠΑ**

“Τοξικότητα Αντιρρυπαντικών Υφαλοχρωμάτων”

“Toxicity of Antifouling Paints”

Όνομα: Βλαβιανός Ιάσων

Αρ. μητρώου: 20180424

Ιδιότητα: Ναυπηγός Μηχανολόγος Μηχανικός

Τριμελής επιτροπή

Επιβλέπουσα καθηγήτρια ΜΔΕ: Νικολοπούλου – Σταμάτη Πολυξένη, Ομότιμη Καθηγήτρια,
Ιατρικής Σχολής, Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών

Πρόεδρος καθηγητής/τρια ΜΔΕ: Λάζαρης Χ. Ανδρέας, Καθηγητής, Ιατρική Σχολή ΕΚΠΑ

Μέλος καθηγητής/τρια ΜΔΕ: Γιαννοπούλου Ιωάννα, Δρ. Βιολόγος, Ιατρική Σχολή ΕΚΠΑ

ΑΘΗΝΑ 2020

“Man is the most insane species. He worships an invisible God and destroys a visible Nature. Unaware that this Nature he’s destroying is this God he’s worshiping.”

-Hubert Reeves

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ABSTRACT.....	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΒΙΟΡΥΠΑΝΣΗ, ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	10
1.1 Εισαγωγή στη βιορύπανση και τα υφαλοχρώματα.....	10
1.2 Ιστορική αναδρομή.....	11
2. Η ΒΙΟΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ Η ΑΝΑΓΚΗ ΧΡΗΣΗΣ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	13
2.1 Οι επιπτώσεις της βιορύπανσης.....	13
2.2 Ο σημαντικός ρόλος της τραχύτητας των υφάλων στην ενεργειακή αποδοτικότητα των πλοίων και η ανάγκη χρήσης υφαλοχρωμάτων.....	17
3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	20
3.1 Συμβατικά υφαλοχρώματα.....	21
3.2 Συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα.....	23
3.3 Υφαλοχρώματα ελεύθερα TBT.....	24
4. ΟΙ ΟΡΓΑΝΟΚΑΣΣΙΤΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ, Ο ΤΡΙΒΟΥΤΥΛΟΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ (TBT) ΚΑΙ Η ΑΠΑΓΟΡΕΥΣΗ ΤΟΥ.....	26
4.1 Σταθερότητα και τοξικότητα των οργανοκασσιτερικών ενώσεων.....	26
4.2 Χρήσεις των οργανοκασσιτερικών ενώσεων.....	27
4.3 Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις στα υφαλοχρώματα και επιπτώσεις στο περιβάλλον.....	28
4.4 Τριβουτυλοκασσίτερος και υφαλοχρώματα – Τοξικότητα και νομοθεσία.....	30
4.5 Ο τριβουτυλοκασσίτερος στο περιβάλλον.....	33
4.6 Έκθεση του ανθρώπου σε TBT και άλλες οργανοκασσιτερικές ενώσεις.....	34
4.7 Η Σύμβαση AFS (International Convention on Anti-Fouling Systems).....	36
5. Ο ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΤΑ ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ ΒΙΟΚΤΟΝΑ (BOOSTER BIOCIDES).....	38
5.1 Ο χαλκός και οι ενώσεις του.....	39
5.2 Ενισχυτικά Βιοκτόνα.....	41
6. ΕΠΙΚΑΙΡΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΕΕΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΛΥΣΕΙΣ.....	49
6.1 Τα υφαλοχρώματα που χρησιμοποιούνται στη ναυτιλία σήμερα.....	49
6.2 Εναλλακτικές λύσεις για την αντιμετώπιση της βιορύπανσης.....	51
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	53

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	56
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	65

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ζωή και οι δραστηριότητες του ανθρώπου επηρεάζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό τις ισορροπίες στο περιβάλλον. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να πλήττεται βίαια, εκτός από το περιβάλλον, και ο άνθρωπος, ως αναπόσπαστο κομμάτι του, με την υγεία του να αποτελεί τον υπ'αριθμόν ένα στόχο. Η παρούσα διλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών “Περιβάλλον και Υγεία. Διαχείριση περιβαλλοντικών θεμάτων με επιπτώσεις στην υγεία” της Ιατρικής Σχολής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και εξετάζει την επικινδυνότητα των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων των πλοίων για το θαλάσσιο περιβάλλον, μέσω του οποίου ασκούνται σημαντικές επιδράσεις και στην υγεία του ανθρώπου.

Θέλω να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην κα. Νικολοπούλου-Σταμάτη Πολυξένη, η οποία με ενθάρρυνε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, συνδυάζοντας το αντικείμενο του Ναυπηγού Μηχανολόγου Μηχανικού με το Περιβάλλον και την Υγεία, και με τίμησε αναλαμβάνοντας την επίβλεψη της διπλωματικής μου εργασίας. Επίσης, θέλω να την ευχαριστήσω για τις συμβουλές της και την καθοδήγησή της καθ'όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στο πρόγραμμα αυτό. Η διάθεσή της για συζήτηση και διασπορά της γνώσης και της ευαισθητοποίησης για το Περιβάλλον και την Υγεία υπήρξε υποδειγματική.

Κατόπιν, ευχαριστώ θερμά τον κ. Ανδρέα Λάζαρη και την κα. Ιωάννα Γιαννοπούλου για την τιμή να επιτελέσουν μέλη της επιτροπής αξιολόγησης της παρούσας εργασίας, καθώς και για το εκπαιδευτικό τους έργο στα πλαίσια του συγκεκριμένου κύκλου μεταπτυχιακών σπουδών. Εκφράζω, επίσης, τις ευχαριστίες μου στον κ. Νικόλαο Καθαντζά, καθηγητή και Διευθυντή του μεταπτυχιακού προγράμματος, όπως επίσης και σε όλους τους καθηγητές, το διδακτικό και βοηθητικό προσωπικό, για τη σπουδαία δουλειά τους εντός και εκτός των χώρων διδασκαλίας.

Τέλος, ειδική μνεία οφείλω πρωτίστως στους γονείς μου και ακολούθως στους συμφοιτητές μου, για την πολύτιμη στήριξη που μου παρείχαν, κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κάθε στερεό υλικό, κινούμενο ή στατικό, που βυθίζεται στη θάλασσα υπόκειται σε αποικισμό ή βιορύπανση από θαλάσσιους οργανισμούς. Υπολογίζεται ότι 4.000-5.000 φυτικά και ζωικά είδη μπορεί να συμμετέχουν σε τέτοιες διαδικασίες. Εκτιμάται ότι ένα μεγάλο σύγχρονο εμπορικό πλοίο, που δεν προστατεύεται από τη βιολογική ρύπανση, μπορεί να συσσωρεύσει έως 6.000 τόνους οργανισμών. Ήδη από το 1500 π.Χ. οι Φοίνικες ξεκινούν την εφαρμογή φύλλων μολύβδου και χαλκού στα ύφαλα των ξύλινων πλοίων τους, προκειμένου να αποτρέψουν τη βιολογική τους ρύπανση, ενώ από τα μέσα του 18ου αιώνα αρχίζουν να χρησιμοποιούνται επικαλύψεις που περιέχουν χαλκό (Cu), αρσενικό (As) και υδράργυρο (Hg).

Με την ανακάλυψη των εξαιρετικών αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) τη δεκαετία του 1960, αναπτύχθηκαν πολύ αποτελεσματικά αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα και φάνηκε πως η βιορύπανση θα αποτελούσε πρόβλημα του παρελθόντος. Από τη δεκαετία του 1980 όμως, άρχισαν να παρατηρούνται εξαιρετικά δυσμενείς επιπτώσεις σε διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς, λόγω της πολύ υψηλής τοξικότητας του TBT. Εκτός από την τοξική του δράση για τους οργανισμούς στόχους, είναι γνωστή η δράση του ως ενδοκρινικός διαταράκτης και ως ηπατοτοξικό στα θηλαστικά, καθώς επίσης και η συμβολή του στην καταστολή του ανοσοποιητικού. Αυτό οδήγησε σταδιακά σε σειρά μέτρων και περιορισμών στη χρήση του, μέχρι την καθολική απαγόρευσή του το 2008, μετά από σαράντα (40) χρόνια εκτεταμένης χρήσης παγκοσμίως. Παρά την μεγάλη παρουσία του στο θαλάσσιο περιβάλλον για σχεδόν μισό αιώνα, οι συνέπειες της έκθεσης του ανθρώπου, κυρίως μέσω της κατανάλωσης αλιευμάτων, δεν έχουν διερευνηθεί σε βάθος.

Μετά την απαγόρευση του TBT, αυξήθηκε η χρήση του διαχρονικά εφαρμοζόμενου χαλκού και αναπτύχθηκε περαιτέρω η τεχνολογία των σκευασμάτων του, με την εισαγωγή ενισχυτικών βιοκτόνων, πολλά από τα οποία βρίσκουν εφαρμογή και ως κοινά φυτοφάρμακα και παρασιτοκτόνα. Αυτή τη στιγμή, φαίνεται πως ο χαλκός και τα προαναφερθέντα βιοκτόνα αποτελούν την πιο διαδεδομένη λύση εναντίον της βιορύπανσης, ωστόσο αρκετές μελέτες επισημαίνουν την υψηλή τοξικότητα αμφοτέρων, καθώς και τα σημαντικά προβλήματα που μπορούν να προκαλέσουν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Δεδομένου ότι ακόμα και σήμερα ανιχνεύεται παρουσία του TBT σε θαλάσσιες περιοχές ανά τον κόσμο, παρά την απαγόρευσή του εδώ και πάνω από μία δεκαετία, πολλοί ερευνητές εκφράζουν την ανησυχία τους για την περαιτέρω επιβάρυνση του θαλασσίου περιβάλλοντος με χημικές ενώσεις του χαλκού και γνωστής, ή πολλές φορές άγνωστης, τοξικότητας βιοκτόνα.

Ανάμεσα στους βασικούς στόχους της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αποτύπωση της επικρατούσας κατάστασης όσον αφορά τη χρήση αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων από την εμπορική ναυτιλία, κλάδου που αποτελεί τον κύριο καταναλωτή τους, και η παρουσίαση στοιχείων σχετικά με την επικινδυνότητα των συστατικών τους για το περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκαν μερικές από τις πιο διαδεδομένες ουσίες που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή παγκοσμίως, τα βιοκτόνα Copper Pyrithione, Zinc Pyrithione, Diuron (DCMU), Irgarol 1051 (Cybutryne), Dichlofluanid, Chlorothalonil και Sea-Nine 211, τα οποία, μηδενός εξαιρουμένου, είναι επικίνδυνα και τοξικά για το θαλάσσιο περιβάλλον, άλλα λιγότερο και άλλα περισσότερο.

Όλα αυτά, αφού πρώτα γίνει μία περιεκτική ιστορική αναδρομή σχετικά με την αναγκαιότητα χρήσης αυτών των σκευασμάτων, του οικονομικού αντίκτυπου της βιορύπανσης για τη διεθνή ναυτιλία και τη νομοθεσία που διέπει τον χώρο. Κρίνεται απαραίτητο να τεθούν ερωτήματα σχετικά με το ενδεχόμενο η δράση τους να ενέχει μακροπρόθεσμα σοβαρούς κινδύνους και για τον άνθρωπο, μέσω της απευθείας έκθεσης ή κυρίως μέσω της τροφικής αλυσίδας. Η κατανάλωση αλιευμάτων από τον άνθρωπο αυξάνεται ολοένα και περισσότερο με το πέρασμα των χρόνων και δεν πρέπει να επαναληφθεί η αμέλεια που επιδείχθηκε με τον τριβουτυλοκασσίτερο (TBT), αλλά να λειτουργήσει ως μάθημα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσω επαγρύπνησης και επενδύσεων στην έρευνα, με κατεύθυνση προς την προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας του ανθρώπου. Τέλος, γίνεται μία σύντομη αναφορά κάποιων εναλλακτικών και φιλικότερων προς το περιβάλλον μεθόδων αντιμετώπισης της βιορύπανσης των πλοίων, αλλά και των προοπτικών που υπάρχουν για το μέλλον.

Λέξεις κλειδιά: θαλάσσιο περιβάλλον, υγεία, ναυτιλία, πλοία, υφαλοχρώματα, βιορύπανση, χαλκός, τριβουτυλοκασσίτερος (TBT), Copper Pyrithione, Zinc Pyrithione, Diuron (DCMU), Irgarol 1051 (Cybutryne), Dichlofluanid, Chlorothalonil και Sea-Nine 211, τοξικότητα, επικινδυνότητα, αλιεύματα, άνθρωπος.

ABSTRACT

Any solid material, moving or static, that is submerged in the sea, is subject to colonization or biological fouling (biofouling). 4,000-5,000 plant and animal species are estimated to be involved in such processes. It is estimated that a modern commercial ship, which is not protected from biofouling, can accumulate up to 6,000 tons of organisms. As early as 1500 BC the Phoenicians began to apply lead and copper sheets to the trunks of their wooden ships to prevent their biological pollution, and since the mid-18th century they have begun to use coatings containing copper (Cu), arsenic (As) and mercury (Hg).

With the discovery of the excellent antifouling properties of tributyltin (TBT) in the 1960s, highly effective antifouling paints were developed and it seemed that biofouling would be a problem of the past. Since the 1980s, however, extremely adverse effects have been observed in various marine organisms due to extremely high toxicity of TBT. In addition to its toxic effects on target organisms, it is known to act as an endocrine disruptor and hepatotoxic in mammals, as well as contributing to suppressing the immune system. This gradually led to a series of measures and restrictions on its use, until its universal ban in 2008, after forty (40) years of widespread use worldwide. Despite its long presence in the marine environment for almost half a century, the effects of human exposure, mainly through fish consumption, have not been thoroughly investigated.

Following the ban on TBT, the use of copper increased and the technology of its formulations has been further developed, with the introduction of booster biocides, many of which are also used as common pesticides. At present, copper and the aforementioned biocides appear to be the most common solution against biofouling, but several studies point out the high toxicity of both, as well as the significant problems they can cause in the marine environment. Despite its ban more than a decade ago, the presence of TBT in marine areas around the world is still being detected today and many researchers are concerned about further straining the marine environment with chemical compounds, such as copper and booster biocides.

Among the basic purposes of this dissertation is to give a depiction of the current situation in the use of antifouling paints in the shipping industry and to present data on the environmental risks of their components. Thus, some of the most widely used substances in the world today, Copper Pyrithione, Zinc Pyrithione, Diuron (DCMU), Irgarol 1051 (Cybutryne), Dichlofluanid, Chlorothalonil and Sea-Nine 211, have been selected. More or less, all of them are dangerous and toxic to the marine environment.

All the above, after a historical review of the reasons why antifouling paints are used, the economic impact of pollution on international shipping and the legislation governing the area. It is necessary to ask questions on how the use of antifouling paints may pose risks to human health in the long run, either through direct exposure or mainly through the food chain. Consumption of fish by humans is constantly increasing over the years, and the case of tributyltin (TBT) should not be repeated and be a useful lesson instead. This can only be achieved through vigilance and broad research, aiming to protect the environment and human health. Finally, a brief reference is made to some alternative and environmentally acceptable antifouling methods and to future prospects as well.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗ, ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

1.1 Εισαγωγή στη βιορύπανση και τα υφαλοχρώματα

Κάθε στερεό υλικό, κινούμενο ή στατικό, που βυθίζεται στη θάλασσα, υπόκειται σε αποικισμό ή βιορύπανση από θαλάσσιους οργανισμούς. Το υλικό μπορεί να είναι μέταλλο, πέτρα, ξύλο, πλαστικό κ.λπ. και συμπεριλαμβάνει κατασκευές όπως τα ύφαλα των πλοίων, κλωβούς ιχθυοκαλλιέργειών, λιμενικά έργα, εξέδρες, δίχτυα, πετρελαιοαγωγούς, σηματοδότες, αγωγούς ψύξης θερμοηλεκτρικών εργοστασίων κ.λπ. . Ειδικά για τα πλοία, το φαινόμενο έχει πολύ μεγάλη σημασία, καθώς προκαλεί ανομοιογένεια και αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας των εξωτερικών ελασμάτων του πλοίου, με αποτέλεσμα, πέρα από την ανάπτυξη βιολογικής διάβρωσης, να προκύπτει και αύξηση της αντίστασης του πλοίου. Η δημιουργία δυνάμεων οπισθέλκουσας αυξάνει σημαντικά την αντίσταση του πλοίου, γεγονός που συνεπάγεται την απαίτηση μεγαλύτερης ισχύος και την ανάγκη κατανάλωσης μεγαλύτερης ποσότητας καυσίμου για την επίτευξη της επιθυμητής ταχύτητας.

Η ρύπανση εξαπλώνεται ραγδαία κατά την παραμονή του πλοίου σε λιμένες ή σε παράκτιες περιοχές γενικότερα. Η κατανομή των θαλάσσιων οργανισμών σπανίως είναι ομοιόμορφη, αφενός μεν λόγω των διαφορετικών συνθηκών ροής πάνω στη γάστρα, αφετέρου δε εξαιτίας των διαφορετικών τρόπων επικάλυψης των ποικίλων οργανισμών. Ο χρόνος που απαιτείται για την προσκόλληση των μικροοργανισμών αυτών πάνω στη γάστρα του πλοίου κυμαίνεται από λίγες ώρες έως λίγες ημέρες, ενώ μερικά είδη οργανισμών μπορούν να προσκολληθούν και σε ταχύτητες του πλοίου άνω των τεσσάρων κόμβων. Ο αποικισμός αυτός έχει τέσσερα στάδια:

1. Από τη στιγμή της βύθισής τους στο νερό, τα ύφαλα συσσωρεύουν οργανική ύλη και μόρια που προϋπάρχουν στο νερό, όπως πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες. Αυτό είναι το πρώτο στάδιο του αποικισμού, που ξεκινάει δευτερόλεπτα μετά τη βύθιση, σταθεροποιείται εντός λίγων ωρών και προετοιμάζει την επιφάνεια για τα επόμενα στάδια.

2. Αμέσως μετά, στο δεύτερο στάδιο, μικροσκοπικοί οργανισμοί, όπως βακτήρια και μικροφύκη (κυρίως διάτομα), αποικίζουν την επιφάνεια, εκκρίνουν οργανικές ουσίες (κυρίως πολυσακχαρίτες) και δημιουργούν ένα κολλώδες στρώμα (βιοφίλμ).

3. Η κολλώδης υφή του βιοφίλμ και η τραχύτητα της επιφάνειας, λόγω της ύπαρξης της μικροβιακής κοινότητας, διευκολύνει την προσκόλληση και άλλων, πολυπλοκότερων οργανισμών, όπως μύκητες και πρωτόζωα. Η μετάβαση από το βιοφίλμ σε μια πιο σύνδετη βιοκοινότητα που περιλαμβάνει πρωτογενείς παραγωγούς (φυτικούς οργανισμούς), καταναλωτές, θηρευτές και αποικοδομητές εγκαινιάζει το τρίτο στάδιο του αποικισμού.

4. Το τέταρτο στάδιο περιλαμβάνει την επικάλυψη οστρακοειδών και μακροφυκών (πολυκύτταρων φυτικών οργανισμών). Τα οστρακοειδή περιλαμβάνουν μύδια, πολύχαιτους (σκουλήκια της θάλασσας που διαβιούν σε σκληρό περίβλημα) κ.ά. Τα μακροφύκη περιλαμβάνουν διάφορα είδη χλωροφυκών (π.χ. Enteromorpha) και φαιοφυκών (π.χ. Ectocarpus) (Κοτρίκλα, 2015).

Υπολογίζεται ότι 4.000-5.000 φυτικά και ζωικά είδη μπορεί να συμμετέχουν σε τέτοιες διαδικασίες. Η βιολογική ρύπανση των υφάλων (fouling) από θαλάσσιους οργανισμούς παίρνει διάφορες κοινές ονομασίες, όπως φυκιάδα, γλίτσα και στρειδώνα. Εκτιμάται ότι ένα πλοίο που δεν προστατεύεται από τη βιολογική ρύπανση μπορεί να συσσωρεύσει 150 kg/m² οργανισμών σε λιγότερο από έξι μήνες στη θάλασσα. Για ένα VLCC (Very Large Crude Carrier) με 40.000 m² υποθαλάσσια επιφάνεια, αυτό σημαίνει 6.000 τόνους οργανισμών (Καρύδης, 2002, Candries, 2000).

Σύμφωνα με τη Σύμβαση για τον έλεγχο των βλαβερών προστατευτικών συστημάτων υφαλοχρωματισμού του Διεθνή Ναυτιλιακού Οργανισμού (AFS) (IMO, 2001), ως προστατευτικό σύστημα υφαλοχρωματισμού ορίζεται η επένδυση, η βαφή (μπογιά), η επιφανειακή επεξεργασία ή γενικότερα ο μηχανισμός που χρησιμοποιείται σε ένα πλοίο για τον έλεγχο ή την αποτροπή της προσκόλλησης ανεπιθύμητων οργανισμών στη γάστρα του.

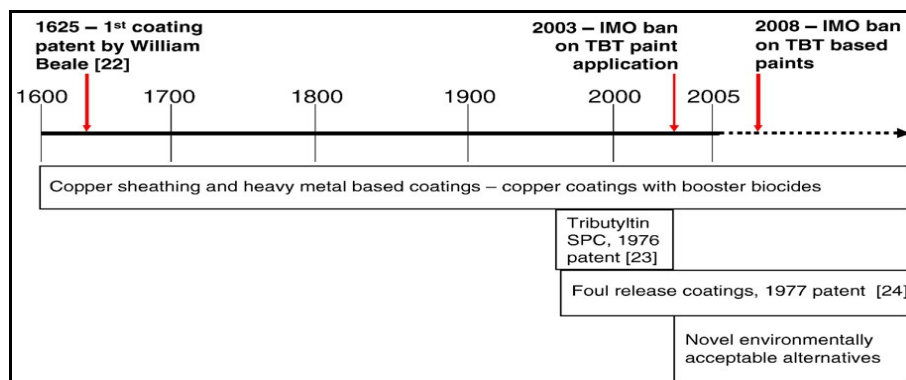
1.2 Ιστορική αναδρομή

Το πρόβλημα της βιορύπανσης είναι τόσο παλιό, όσο και η ίδια η ναυσιπλοΐα, ως ανθρώπινη δραστηριότητα. Ήδη από το 2000 π.Χ αρχίζουν να χρησιμοποιούνται προστατευτικά ελάσματα χαλκού πάνω στις ξύλινες επιφάνειες των πλοίων, ενώ και από το 1500 π.Χ οι Φοίνικες εφαρμόζουν ελάσματα χαλκού και μολύβδου στα πλοία τους προς επίτευξη υψηλότερων ταχυτήτων, χωρίς ωστόσο να γνωρίζουν πλήρως τις προστατευτικές τους ιδιότητες. Ο Αριστοτέλης τον 4ο αιώνα π.Χ περιγράφει αναφορές για μειωμένη ταχύτητα των πλοίων, λόγω αλληλεπίδρασης με ψάρια και θαλάσσιους οργανισμούς, ενώ γύρω στο 300 π.Χ αρχίζουν να εμφανίζονται χρώματα από κερί ή πίσσα με κύρια συστατικά ενώσεις του χαλκού, του αρσενικού, του δείου κλπ. Μία από τις πρώτες αναφορές για βιορύπανση σε πλοία αποδίδεται στον Πλούταρχο, γύρω στο 100 μ.Χ, ο οποίος περιγράφει το “καλαφάτισμα” (εργασία καθαρισμού και επιδιόρθωσης ξύλινων σκαφών) ως διεργασία που εκτελείται προκειμένου να αποκατασταθούν οι βλάβες των ξύλινων σκαφών από την προσκόλληση θαλάσσιων ζωικών και φυτικών οργανισμών. (Plutarch, 2013, Stephens, 1952a)

Η συστηματική και οργανωμένη χρήση στοιχείων χαλκού για προστασία των πλοίων εναντίον της βιορύπανσης τοποθετείται μεταξύ 17ου και 18ου αιώνα. Η πρώτη επίσημη καταγραφή χρήσης προστατευτικού υφαλοχρώματος χρονολογείται το 1625, μία πατέντα του William Beale αποτελούμενη από ένα μείγμα κονίας, σιδήρου και χαλκού, ενώ μέχρι το 1865 είχαν κατοχυρωθεί πάνω από 300 πατέντες προστατευτικών υφαλοχρωμάτων μόνο στην Αγγλία. Ωστόσο, με τη στροφή της ναυτιλίας στις μεταλλικές κατασκευές πλοίων προέκυψαν αδυναμίες και προβλήματα στις εφαρμογές του χαλκού, όπως η γαλβανική διάβρωση της μεταλλικής γάστρας του πλοίου και ο περιορισμένος, για τις ανάγκες της ολοένα αναπτυσσόμενης ναυτιλίας, χρόνος αποτελεσματικής δράσης αυτών των υφαλοχρωμάτων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη της έρευνας και της τεχνολογίας για την εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων, αρχικά με τη χρήση άλλων μετάλλων αντί του χαλκού (π.χ. Ψευδάργυρος) και στη συνέχεια με την δημιουργία πιο ολοκληρωμένων προστατευτικών συστημάτων υφαλοχρωματισμού. Οι προσπάθειες αυτές οδήγησαν στη δοκιμή πολλών εναλλακτικών, όπως η χρήση κοινών βιοκτόνων, αιθυλικής αλκοόλης, οξειδίων και σκόνης ψευδαργύρου και επικαλύψεων με άσφαλτο και τερεβινθέλαιο (νέφτι).

Μέσα από τις συνεχείς αυτές προσπάθειες, ανακαλύφθηκαν οι εξαιρετικές προστατευτικές ιδιότητες των οργανικών ενώσεων του Κασσίτερου (Sn) έναντι της βιορύπανσης και πιο συγκεκριμένα του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT), ο οποίος άρχισε να χρησιμοποιείται ως συστατικό σε προστατευτικά υφαλοχρώματα στις αρχές τις δεκαετίας του 1960. Τη δεκαετία του 1970 τα υφαλοχρώματα με κύριο συστατικό το TBT γνώρισαν μεγάλη εξέλιξη και διάδοση στην αγορά, λόγω της υπεροχής τους έναντι των υπόλοιπων συστημάτων, τόσο ως προς την αποτελεσματικότητά τους όσο και ως προς τη διάρκεια ζωής τους, δημιουργώντας ελπίδες οριστικής επίλυσης του προβλήματος της βιορύπανσης στα πλοία. Παρ'όλα αυτά, στις αρχές της δεκαετίας του 1980 αρχίζουν να παρατηρούνται εξαιρετικά δυσμενείς επιπτώσεις σε θαλάσσιους οργανισμούς, όπως τα στρείδια και άλλα μαλάκια. Η τοξικότητα του TBT για το θαλάσσιο περιβάλλον οδήγησε σταδιακά πολλές χώρες να θεσπίσουν νόμους και μέτρα για τον περιορισμό της χρήσης του προς τα τέλη της δεκαετίας του 1980, με αποκορύφωμα την πλήρη απαγόρευσή του από τον Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό (IMO) το 2008. Παρά την κυριαρχία του TBT στην αγορά, η χρήση του χαλκού δεν εγκαταλείφθηκε ποτέ, είτε ως φθηνότερη επιλογή, είτε ως ενισχυτικό του TBT σε κάποιες περιπτώσεις και μετά την απαγόρευση του TBT επανήλθε στο προσκήνιο. Εξαιτίας, όμως, της περιορισμένης αποτελεσματικότητάς τους απέναντι σε κάποιους θαλάσσιους οργανισμούς, τα υφαλοχρώματα με κύριο συστατικό τον χαλκό άρχισαν να εμπλουτίζονται με ενισχυτικά (“booster”) βιοκτόνα, τα οποία συχνά είναι κοινά ζιζανιοκτόνα και αυτά αποτελούν σήμερα τα ευρύτερα διαδεδομένα προϊόντα στην παγκόσμια αγορά. (Dafforn et al., 2011)

Η ολοένα αυξανόμενη κατανόηση των συνεπειών της χρήσης τοξικών υφαλοχρωμάτων έχει παρακινήσει την παγκόσμια κοινότητα να επενδύσει στην έρευνα και ανάπτυξη μη τοξικών εναλλακτικών για την αντιμετώπιση του προβλήματος της βιορύπανσης. Αποτέλεσμα αυτών των προσπαθειών είναι η συνεχής δοκιμή νέων μεθόδων, όπως η χρήση σιλικονούχων επιχρισμάτων, οι εφαρμογές με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος και γενικά η στροφή της έρευνας και της τεχνολογίας προς μία κατεύθυνση που επικεντρώνεται στην παρεμπόδιση των διαφόρων θαλάσσιων οργανισμών να προσκολληθούν πάνω στις βρεχόμενες επιφάνειες και όχι στην δηλητηρίαση και εξόντωση αυτών. Παρά την κυκλοφορία και την εφαρμογή πολλών εναλλακτικών προστατευτικών συστημάτων, λιγότερο τοξικών και φιλικότερων προς το περιβάλλον, η αξιοπιστία και η αποτελεσματικότητά τους φαίνεται να παραμένουν ακόμα περιορισμένες, μη επιτρέποντας προς το παρόν κάποια μεγάλη αλλαγή κατεύθυνσης στη χρήση υφαλοχρωμάτων διεθνώς (Dafforn et al., 2011)



Εικόνα 1: Η εξέλιξη των υφαλοχρωμάτων από την πρώτη επίσημη καταγραφή τους έως σήμερα (Chambers, 2006)

2. Η ΒΙΟΥΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ Η ΑΝΑΓΚΗ ΧΡΗΣΗΣ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ

2.1 Οι επιπτώσεις της βιορύπανσης

Οι επιπτώσεις του φαινομένου της βιορύπανσης, σε συνδυασμό και με τη χρήση προστατευτικών συστημάτων υφαλοχρωματισμού, αφορούν κυρίως την τοξικότητα των υφαλοχρωμάτων, την αποδοτικότητα και τα επιχειρησιακά κόστη των πλοίων και τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που σχετίζονται με την εισαγωγή ξένων θαλάσσιων ειδών σε νέα περιβάλλοντα.

Η εισαγωγή ξένων ειδών σε νέα περιβάλλοντα από πλοία έχει αναγνωριστεί ως σημαντική απειλή για τους ωκεανούς και για τη διατήρηση της βιοποικιλότητας. Ένα πλήθος θαλάσσιων ειδών, που μεταφέρονται είτε μέσω του έρματος είτε λόγω προσκόλλησης στα ύφαλα των πλοίων, μπορεί να επιβιώσει και να δημιουργήσει ένα νέο αναπαραγωγικό πληθυσμό στο περιβάλλον υποδοχής, καθιστώντας το χωροκατακτητικό και ανταγωνιστικό (IMO, 2001).

Το πρόβλημα των ιθαγενών ειδών που μεταφέρονται από τα πλοία έχει γίνει πιο έντονο τις τελευταίες δεκαετίες λόγω του αυξημένου όγκου του θαλάσσιου εμπορίου και το πρόβλημα ενδέχεται να μην έχει φτάσει ακόμα στο αποκορύφωμά του. Οι συνέπειες σε πολλές περιοχές του κόσμου ήταν καταστροφικές. Στοιχεία δείχνουν ότι ο ρυθμός των βιοεισβολών συνεχίζει να αυξάνεται με ανησυχητικό ρυθμό και να εισάγονται συνεχώς σε νέες περιοχές (IMO, 2001).

Η διάδοση των χωροκατακτητικών ειδών αναγνωρίζεται πλέον ως μία από τις μεγαλύτερες απειλές για την οικολογική και οικονομική ευημερία του πλανήτη. Αυτά τα είδη προκαλούν τεράστια ζημιά στη βιοποικιλότητα και τα πολύτιμα φυσικά πλούτη της γης από την οποία εξαρτάται. Οι άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις στην υγεία γίνονται όλο και πιο σοβαρές και η βλάβη στο περιβάλλον είναι συχνά μη αναστρέψιμη. Επιπλέον, σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις παρατηρούνται σε βιομηχανίες που εξαρτώνται από το παράκτιο και θαλάσσιο περιβάλλον, όπως ο τουρισμός, η υδατοκαλλιέργεια και η αλιεία, καθώς και οι δαπανηρές ζημιές στις υποδομές (IMO, 2001).

Υπάρχουν περίπου 990 ξενικά είδη στην Ευρώπη, συμπεριλαμβανομένων και επιβλαβών μικροβίων για την ανθρώπινη υγεία, (Gollasch, 2002) όπως το *Vibrio cholerae* (McCarthy et al., 1994) και η *Escherichia coli* (Schernewski et al., 2014). Η κλιματική αλλαγή από μόνη της μπορεί να αυξήσει το ποσοστό εισαγωγής ξενιστών στα ευρωπαϊκά ύδατα από 15 έως 30% (Fernandes et al., 2014). Οι πιθανές συνέργειες μεταξύ φορέων της ναυτιλίας και άλλων ανθρωπογενών επιπτώσεων, όπως η κλιματική αλλαγή, μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντικές αλλαγές στην κατανομή και στην παραγωγικότητα αυτών των ειδών και να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στη δομή και λειτουργία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων με κοινωνικές και οικονομικές επιπτώσεις (Perrings et al., 2010).

Όλα τα πλοία παρουσιάζουν κάποιο βαθμό βιοσυσσώρευσης, ακόμη και εκείνα που μπορεί να έχουν καθαριστεί πρόσφατα ή να έχουν νέο σύστημα αντιρρύπανσης. Μελέτες έχουν δείξει ότι η διαδικασία βιοσυσσώρευσης αρχίζει ακόμη και από τις πρώτες ώρες εμβάπτισης του πλοίου στο νερό. Η βιοσυσσώρευση που μπορεί να βρεθεί σε ένα πλοίο επηρεάζεται από μια σειρά παραγόντων, όπως:

1. τον σχεδιασμό και την κατασκευή, ιδίως τον αριθμό, τη θέση και τον σχεδιασμό περιοχών εξειδικευμένων θέσεων (π.χ. προωδητήρες πλώρης, προθήκες και προεξοχές κύτους κ.λπ.)
2. συγκεκριμένα λειτουργικά προφίλ, συμπεριλαμβανομένων και παραμέτρων όπως οι ταχύτητες λειτουργίας, αν είναι αγκυροβολημένο ή που βρίσκεται το πλοίο όταν δεν χρησιμοποιείται (π.χ. ανοικτό αγκυροδόλιο ή σε λιμάνι)
3. τους τόπους επισκέψεων και τις οδούς εμπορίας (π.χ. ανάλογα με τη θερμοκρασία και την αλατότητα του νερού, την αφθονία των οργανισμών ρύπανσης κ.λπ.)
4. το ιστορικό συντήρησης, συμπεριλαμβανομένου του τύπου, της ηλικίας και της κατάστασης οποιουδήποτε αντιρρυπαντικού επιχρίσματος, της εγκατάστασης και της λειτουργίας συστημάτων προστασίας κατά της ρύπανσης και των πρακτικών καθαρισμού.

Οι πρακτικές εφαρμογής για τον έλεγχο και τη διαχείριση της βιολογικής ρύπανσης μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στη μείωση του κινδύνου μεταφοράς των «εισβολέων» ειδών (IMO, 2001).

Περίπου 59 είδη έχουν θεωρηθεί τα πιο προβληματικά που ευθύνονται και για την αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων των πλοίων. Τα πιο γνωστά εκ των οποίων είναι οι πεταλίδες, το εχινόδερμα, τα βρυόζωα, γιγαντιαίοι πολύχαιτοι (*Riftia pachyptila*), μαλάκια, σφουγγάρια, φύκια και κνιδόζωα (cnidarians). Με βάση τις επιπτώσεις τους προκύπτουν τέσσερις κατηγορίες οικολογικών χαρακτηριστικών:

1. γρήγορη ανάπτυξη / υψηλός ρυθμός αναπαραγωγής
2. αντίσταση σε ρύπους / σε μέτρα αντιρρύπανσης
3. μορφολογικό σχήμα ή μέγεθος, υπεύθυνο για αντίσταση τριβής
4. μεγάλη αφθονία/βιομάζα ή επικράτηση.

Ενδεικτικά στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται κάποια είδη που προκαλούν το φαινόμενο της βιορύπανσης όταν βρεθούν σε ξένο περιβάλλον ως μη γηγενή είδη, μετά την προσκόλλησή τους στα ύφαλα των πλοίων.



Εικόνα 2: Ασιατικό πράσινο μύδι (*Perna viridis*). Από τον Περσικό κόλπο έχει βρεθεί σε Καραϊβική, Νότιο Ατλαντικό και Νότιο Ειρηνικό Ωκεανό (Smithsonian Marine Station at Fort Pierce, 2007).



Εικόνα 3: Στρείδι (*Amphibalanus improvisus*). Από τον Βορειοανατολικό και Βορειοδυτικό Ατλαντικό Ωκεανό έχει βρεθεί σε Νοτιοδυτικό Ατλαντικό, Καραϊβική Θάλασσα, Ατλαντικό, Βαλτική, Μαύρη Θάλασσα, Κασπία Θάλασσα, Βορειοδυτικό Ειρηνικός, Ανατολική Ασία (Alchetron, 2018).



Εικόνα 4: Ευρωπαϊκός πολύχαιτος (*Sabella spallanzanii*). Από τον Βορειοανατολικό Ατλαντικό Ωκεανό και Μεσόγειο έχει βρεθεί σε Νοτιοδυτικό Ατλαντικό, Νότια Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία και Βορειοδυτικό Ειρηνικό Ωκεανό (Shutterstock, 2015).



Εικόνα 5: Φύκια (*Undaria pinnatifida*). Από τον Βορειοδυτικό Ειρηνικό Ωκεανό έχουν βρεθεί σε Μεσόγειο, Βορειοανατολικό και Νοτιοδυτικό Ατλαντικό, Βορειοανατολικό Ειρηνικό Ωκεανό, Νοτιοανατολική Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία (Australian Government, 2018).

Η διαφορά γηγενών και μη γηγενών ειδών εντοπίζεται στα αντίστοιχα βιολογικά τους γνωρίσματα. Τα ξένα είδη που εισβάλλουν σε νέο περιβάλλον μέσω του έρματος και των υφάλων έχουν μεγαλύτερο αντίκτυπο στη βιορύπανση συγκριτικά με τα αυτόχθονα, καθώς έχουν καταφέρει να επιβιώσουν από τα αντιρρυπαντικά μέτρα που χρησιμοποιούνται από τα πλοία, καθώς και από τα φυσικά οικολογικά εμπόδια, όπως η θερμοκρασία, η αλατότητα και οι υδροδυναμικοί παράγοντες. Ως εκ τούτου, διαφέρουν από τα ντόπια είδη.

Τα μέτρα αντιρρύπανσης απευθύνονται τόσο σε γηγενείς όσο και σε μη αυτόχθονα είδη και το κόστος αντισταθμίζεται από την εξοικονόμηση καυσίμου. Ταυτόχρονα, η αντιρρύπανση μειώνει την εξάπλωση των μη αυτόχθονων ειδών. Η επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος αποσκοπεί κατά κύριο λόγο στη μείωση/πρόληψη της εξάπλωσης των μη αυτόχθονων ειδών, χωρίς άμεση αντιστάθμιση στην εξοικονόμηση καυσίμων. Ωστόσο, η μείωση της εξάπλωσης αυτών των ειδών μπορεί να οδηγήσει σε μελλοντική μείωση κόστους των καυσίμων, λόγω της πιθανής βιορύπανσης (Fernandes et al., 2013).

2.2 Ο σημαντικός ρόλος της τραχύτητας των υφάλων στην ενεργειακή αποδοτικότητα των πλοίων και η ανάγκη χρήσης υφαλοχρωμάτων

Όταν ένα σώμα κινείται μέσα σε ένα ομοιογενές ρευστό (όπως το νερό ή ο αέρας), αντιμετωπίζει δυνάμεις που αντιτίθενται στην κίνησή του. Για τα πλοία, οι βασικές συνιστώσες της αντίστασης περιλαμβάνουν την τριβή των υφάλων με το νερό, την αντίσταση από τους κυματισμούς που προκαλεί το πλοίο, την αντίσταση από τις δίνες στην πρύμνη του πλοίου και από τα παρελκόμενα του πλοίου. Ένα πετρελαιοφόρο που πλέει με την ταχύτητα σχεδιασμού χρησιμοποιεί μεγάλο ποσοστό καυσίμου για να υπερβεί την αντίσταση τριβής. Αντίθετα, για τα ταχύπλοα σκάφη η αντίσταση κυματισμού είναι σημαντικότερη. Σε γενικές γραμμές πάντως, στα πλοία επικρατεί η αντίσταση της τριβής, η οποία επηρεάζεται δραματικά από την τραχύτητα της επιφάνειας που βρίσκεται σε επαφή με τη ροή του νερού. Η τραχύτητα των υφάλων ενός πλοίου κατά την παράδοση μπορεί να είναι μόλις 75 μm και αργότερα στον κύκλο ζωής του να πηγαίνει για δεξαμενισμό με τραχύτητα 250 μm . Γενικά, η τραχύτητα, ακόμα και με καλή συντήρηση, αυξάνεται με ρυθμό 10-25 μm ανά έτος. Έχει υπολογιστεί ότι για κάθε αύξηση της τραχύτητας των υφάλων κατά 10-20 μm η αντίσταση τριβής αυξάνεται κατά 0,5% για πλοία που κινούνται με υψηλότερες ταχύτητες (Κοτρίκλα, 2015, ABS, 2013).

Φυσική τραχύτητα	Μορφολογία	Βιολογική τραχύτητα (βιορύπανση)
Μάκρο (>1 mm)	Σημεία συγκόλλησης, κυματισμός ελασμάτων, σημαντική διάβρωση ελασμάτων	Ζωικοί οργανισμοί, όπως μύδια και πολύχαιτοι. Φυτικοί οργανισμοί, όπως μακροφύκη
Μίκρο (<1 mm)	Κακή κατάσταση επιχρίσματος, ελάσσων διάβρωση, κατατομή επιφάνειας ατσαλιού	Κολλώδες στρώμα (slime), μικροφύκη

Πίνακας 1: Τύποι επιφανειακής τραχύτητας στα ύφαλα των πλοίων (ABS, 2013).

Γενικά, η επιφανειακή τραχύτητα των υφάλων διαχωρίζεται σε φυσική και βιολογική. Επιπλέον, ανάλογα με το μέγεθος, κατατάσσεται σε μικρο-τραχύτητα (<1 mm) και μακρο-τραχύτητα (>1 mm). Η φυσική μικρο-τραχύτητα αυξάνεται από μηχανική βλάβη ή ανεπάρκεια του επιχρίσματος (ξεφλούδισμα, δημιουργία φυσαλίδων, ράγισμα, ακαθαρσίες στο επίχρισμα κ.λπ.). Επίσης, επηρεάζεται από την ακατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας πριν το βάψιμο και/ή την πλημμελή εφαρμογή του επιχρίσματος. Μετά τον πρώτο δεξαμενισμό και την αντικατάσταση του υφαλοχρώματος μπορεί να παρατηρηθεί επιφανειακή τραχύτητα 250 μm ή και περισσότερο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα 3-4% μεγαλύτερη κατανάλωση καυσίμου, σε σχέση με την κατανάλωση κατά την παράδοση του πλοίου. Συνεπώς, οι επιπτώσεις από την πλημμελή συντήρηση του υφαλοχρώματος μπορεί να είναι σημαντικότερες όσον αφορά την τριβή των υφάλων με το νερό.

Εκτιμήσεις για λεπτόγραμμα πλοία ελαφρού εκτοπίσματος δείχνουν ότι ένα ελαφρύ κολλώδες στρώμα (slime) που καλύπτει όλη την επιφάνεια των υφάλων μπορεί να αυξήσει την ολική αντίσταση κατά 7-9%, ενώ ένα βαρύ στρώμα κατά 15-18%. Μικρά οστρακόδερμα και φύκια αυξάνουν την αντίσταση κατά 20-30%. Συνεπώς, το ζητούμενο είναι η κατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας πριν τη βαφή και η επιλογή ενός υφαλοχρώματος που θα δημιουργεί μια λεία επιφάνεια και θα προστατεύει τα ύφαλα από τη βιορύπανση (Κοτρίκλα, 2015). Στον Πίνακα 2 συνοψίζονται το κόστος και λοιπές παράμετροι της χρήσης υφαλοχρωμάτων.

Εξοικονόμηση	Με ένα επίχρισμα καλής ποιότητας που εφαρμόζεται παράλληλα με κατάλληλο πρόγραμμα καθαρισμού/συντήρησης υφάλων μπορεί να εξοικονομηθεί 3-4% καύσιμο. Επαναβαφή μιας τραχιάς επιφάνειας εξοικονομεί 10-12% στο κόστος καυσίμου.
Κόστος	Πλήρης καθαρισμός με ψηγματοβολή, εφαρμογή αντιδιαβρωτικού στρώματος ασταριού και καλής ποιότητας υφαλοχρώματος: 10 \$/m ² ή περίπου 300.000 \$ για ένα τυπικό VLCC.

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά της εφαρμογής υφαλοχρώματος στα ύφαλα του πλοίο (ABS, 2013).

Μεταξύ των δεξαμενισμών μπορεί να γίνεται υποθαλάσσιος καθαρισμός του πλοίου για να απομακρυνθούν τυχόν επικαθήσεις. Το κόστος και λοιπές παράμετροι του καθαρισμού των υφάλων συνοψίζονται στον Πίνακα 3.

Εξοικονόμηση	Καθαρισμός ελαφριού κολλώδους στρώματος μπορεί να οδηγήσει σε 7-9% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου. Καθαρισμός βαρέως κολλώδους στρώματος μπορεί να οδηγήσει σε 15-18% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου. Ο καθαρισμός μακρο-βιορύπανσης εξοικονομεί 20-30% καυσίμου.
Κόστος	Κόστος καθαρισμού υφάλων από δύτες ή ρομποτικά περίπου 1,5-2,5 \$/m ² ή περίπου 50.000 \$ για ένα VLCC, αν καθαριστεί όλη η επιφάνεια. Το χαμηλότερο κόστος στην Άπω Ανατολή, το υψηλότερο στην Ευρώπη και την Αμερική.

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά του καθαρισμού των υφάλων του πλοίου (ABS, 2013).

Ένα επιπλέον σημείο που χρήζει προσοχής είναι η βιορύπανση της έλικας του πλοίου, που οδηγεί στην αύξηση της τραχύτητάς της και στην υποβάθμιση της απόδοσής της. Εκτιμάται ότι η αυξημένη τραχύτητα της προπέλας οδηγεί έως και σε 6% αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων. Οι προπέλες συνήθως δεν επιχρίονται με κάποια βαφή. Περιέχουν χαλκό (τυπικά 70%), ο οποίος είναι τοξικός για πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς. Δεν προστατεύει όμως από τη μικρο-βιορύπανση. Έτσι, μέσα σε ένα χρόνο σχηματίζεται βιορύπανση στην προπέλα, με διαφορετικούς ρυθμούς ανά περίπτωση (ταχύτητα πλοίου, περιοχές και βαθμός δραστηριότητας). Η αντιμετώπιση του φαινομένου γίνεται με τον καθαρισμό της προπέλας. Συνοπτικά, η διαχείριση της τραχύτητας της προπέλας παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.

Τα ανωτέρω κόστη θα πρέπει να συγκρίνονται με το μεγάλο όφελος από την εξοικονόμηση καυσίμων λόγω της μείωσης της τριβής του πλοίου. Για παράδειγμα, ένα πλοίο μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων 5000 TEU, με μέση ονομαστική ταχύτητα 24,5 κόμβους καταναλώνει περίπου 150 τόνους καυσίμου τη μέρα. Εάν υποτεθεί ότι το κόστος του ναυτιλιακού καυσίμου IFO380 ανέρχεται περίπου στα 200 \$ ανά μετρικό τόνο και ότι το πλοίο λειτουργεί επί 320 ημέρες τον χρόνο, θα έχει ετήσιο κόστος καυσίμων της τάξης των 9,6 εκ. \$. Εάν καταφέρει να μειώσει κατά 9% την κατανάλωση καυσίμου λόγω της αποτροπής της βιορύπανσης, τότε θα αποφύγει κόστος της τάξης των 864.000 \$ ετησίως (Κοτρίκλα, 2015, ABS, 2013).

Εξοικονόμηση	Καθαρισμός της προπέλας μπορεί να οδηγήσει σε 6% μείωση στην κατανάλωση καυσίμου.
Κόστος	Δύοτες μπορούν να καθαρίσουν την προπέλα μέσα σε 3-4 ώρες, με κόστος 3.000 \$ στην Άπω Ανατολή και διπλάσιο στην Ευρώπη.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά του καθαρισμού της προπέλας του πλοίου (ABS, 2013).

Συνολικά, εκτιμάται ότι το κόστος από την επιπλέον κατανάλωση καυσίμου λόγω της αυξημένης τριβής από τη βιορύπανση είναι πολύ μεγαλύτερο από το κόστος καθαρισμού των υφάλων και της προπέλας και εφαρμογής και συντήρησης του υφαλοχρώματος (ABS, 2013, Schultz et al., 2011). Συνεπώς, οι σχετικές διαδικασίες συμφέρουν οικονομικά τους πλοιοκτήτες, έχουν δε το επιπλέον πλεονέκτημα ότι μειώνουν αφενός τις εκπομπές επιβλαβών ατμοσφαιρικών ρύπων, αφετέρου τη μεταφορά βιοεισβολών στο θαλάσσιο περιβάλλον (Κοτρίκλα, 2015).

3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΩΝ

Η βιορύπανση των υφάλων των πλοίων αποτελεί γνωστό πρόβλημα από την αρχαιότητα έως σήμερα και αντιμετωπίστηκε επιχρίοντας τα ύφαλα με κάποιο μείγμα που περιέχει ένα βιοκτόνο (τοξική ουσία), το οποίο εκλύεται από το στρώμα του επιχρίσματος στο μικροστρώμα του νερού που γειτνιάζει με τα ύφαλα, σκοτώνοντας ή/και αποτρέποντας την επικόλληση των θαλάσσιων οργανισμών. Το πρόβλημα της βιολογικής ρύπανσης των υφάλων αναφέρεται σε έναν πάπυρο που χρονολογείται περίπου στο 412 π.Χ., στον οποίο γίνεται λόγος για ουσίες όπως το αρσενικό και το θείο που αναμείχθηκαν με φυσική ρητίνη από μαστιχόδεντρο Χίου. Ένας άλλος τρόπος προστασίας που χρησιμοποιήθηκε από την αρχαιότητα ήταν η κάλυψη των υφάλων στα ξύλινα πλοία με χαλκό σε ελάσματα (Τσελέντης, 2008).

Στα μέσα του 19ου αιώνα αναπτύχθηκε μια ποικιλία υφαλοχρωμάτων αξιοποιώντας τη βασική ιδέα της διασποράς μιας τοξικής ουσίας σε έναν φορέα (binder) ή υπόστρωμα (matrix) (συνήθως μια ρητίνη). Τα χρώματα αποτελούν πολύπλοκα μείγματα. Τα βασικά συστατικά τους είναι ο φορέας (συνήθως μια ρητίνη/πολυμερές), οι χρωστικές που δίνουν το επιθυμητό χρώμα, οι διαλύτες που αραιώνουν την μπογιά στον επιθυμητό βαθμό και κατόπιν εξατμίζονται και διάφορα πρόσδετα. Ειδικά στα υφαλοχρώματα, προστίθεται συνήθως και κάποια τοξική ουσία (βιοκτόνο) για τον έλεγχο των ανεπιθύμητων επικαθήσεων οργανισμών. Όλες οι ουσίες της εποχής ήταν φυσικές. Βιοκτόνα ήταν το οξείδιο του χαλκού, το αρσενικό και το οξείδιο του υδραργύρου. Διαλύτες για την επίτευξη της επιθυμητής πυκνότητας του χρώματος ήταν το τερεβινθέλαιο ή νέφτι (που προέρχεται από το ρετσίνι του πεύκου), η νάφθα και το βενζόλιο (προϊόντα του πετρελαίου). Ως φορείς χρησιμοποιούνταν το λινέλαιο, η γομαλάκα, η πίσσα και διάφορες ρητίνες. Η ιταλική μοράβια, για παράδειγμα, ήταν ένα μίγμα ρητίνης πεύκου (rosin) και μιας ένωσης του χαλκού και εφαρμόζονταν στα ύφαλα μετά από θέρμανση. Χρησιμοποιήθηκε μαζί με άλλα παρόμοια «hot plastic paints» ευρέως μέχρι και τον 20ό αιώνα. Οι λύσεις αυτές ήταν ακριβές, όχι πολύ αποτελεσματικές και με μικρή διάρκεια ζωής (Candries, 2000).

Μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, η εμφάνιση των συνθετικών πολυμερών υλικών, που η σύνθεσή τους βασίζεται στα προϊόντα πετρελαίου, έδωσε νέα ώθηση στην αγορά, παρέχοντας αποτελεσματικές λύσεις για τους φορείς των υφαλοχρωμάτων (μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, επαναληψιμότητα στη δράση). Παράλληλα, ως βιοκτόνα χρησιμοποιήθηκαν οι οργανομεταλλικές ενώσεις του υδραργύρου, ο μόλυβδος, το αρσενικό και το DDT. Πολλές από τις ουσίες αυτές αποδείχτηκε ότι προκαλούσαν σοβαρά προβλήματα στο θαλάσσιο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία (αρσενικό, υδράργυρος, μόλυβδος, DDT) και αποσύρθηκαν από τη βιομηχανία στις αρχές της δεκαετίας του '60. Επιπλέον, ο χαλκός (ως οξείδιο του χαλκού) προκαλούσε προβλήματα διάβρωσης, κυρίως σε σκάφη από αλουμίνιο. Για τους λόγους αυτούς οι παραπάνω ουσίες αντικαταστάθηκαν σε μεγάλο βαθμό από οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσίτερου και κυρίως από τον τριβουτυλοκασσίτερο (Tributyltin – TBT) και σε μικρότερο βαθμό από τον τριφαινυλοκασσίτερο (Triphenyltin – TPT) (Yebra et al., 2004).

Η δράση των υφαλοχρωμάτων εξαρτάται από το αν περιέχουν ή όχι κάποιο βιοκτόνο και ποιο είναι αυτό, όπως επίσης και από τον τύπο του φορέα (ή υποστρώματος) (binder or matrix). Στη συνέχεια αναφέρονται τα χαρακτηριστικά διαφόρων κατηγοριών υφαλοχρωμάτων, ανάλογα με το υπόστρωμα και τη δραστική ουσία.

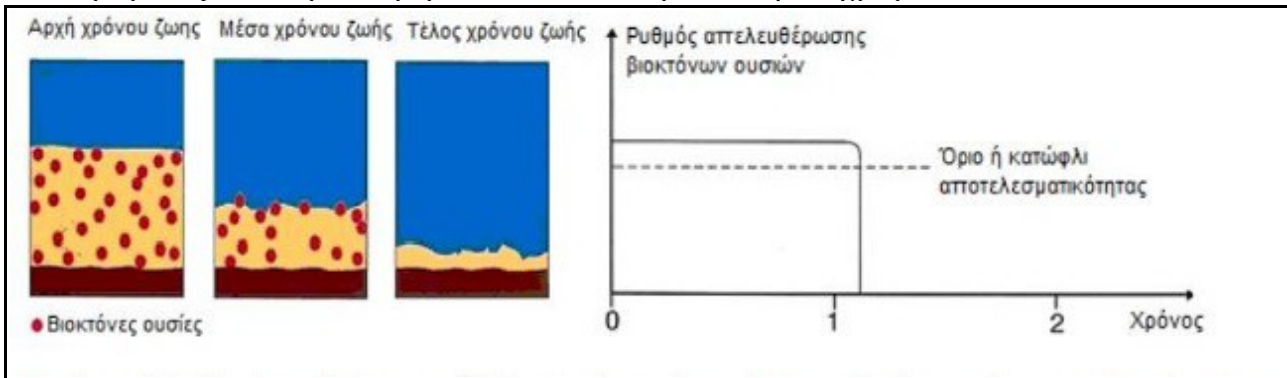
3.1 Συμβατικά υφαλοχρώματα

Στις αρχές της δεκαετίας του 1960 οι εξαιρετικές ιδιότητες του TBT είχαν ήδη ανακαλυφθεί και στην αγορά κυκλοφορούσαν εμπορικά προϊόντα. Αρχικά, χρησιμοποιούνταν ως συνοδευτικό του χαλκού βιοκτόνο, αλλά σταδιακά παράχθηκαν υφαλοχρώματα με μόνο βιοκτόνο τον TBT. Στα πρώτα αυτά υφαλοχρώματα ο TBT δεν αντιδρούσε χημικά με το υπόστρωμα, αλλά απλά διασπειρόταν σ' αυτό (free association paints) στα λεγόμενα συμβατικά (conventional) υφαλοχρώματα. Βάσει του τύπου του υποστρώματος, τα συμβατικά υφαλοχρώματα της εποχής μπορούν να ταξινομηθούν σε αδιάλυτου υποστρώματος (soluble matrix) και διαλυτού υποστρώματος (insoluble matrix), ανάλογα με το αν το υπόστρωμα ήταν ή όχι διαλυτό στο νερό (Yebra et al., 2004).

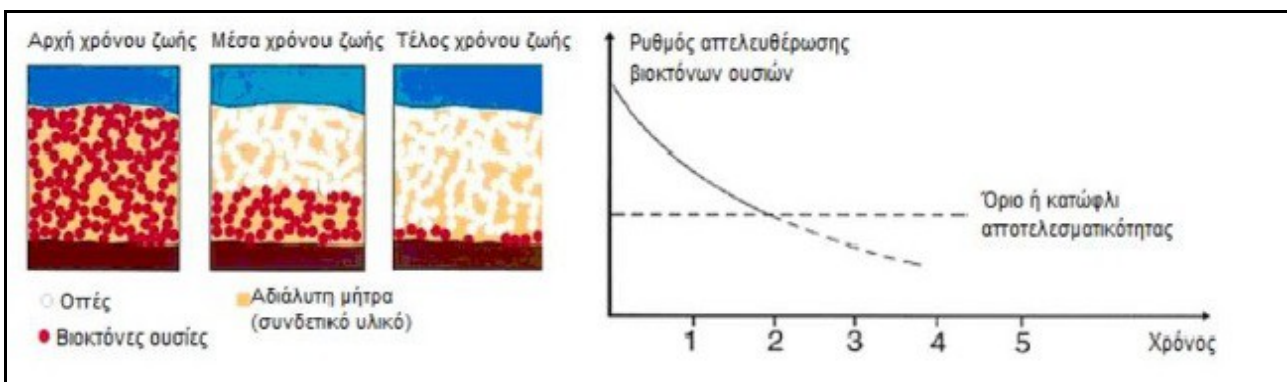
Στα συμβατικά υφαλοχρώματα αδιάλυτου υποστρώματος, το πολυμερές υπόστρωμα είναι αδιάλυτο στο νερό και δεν λειαινείται ούτε διαβρώνεται μετά τη βύθιση στο νερό. Τυπικά παραδείγματα πολυμερών υλικών που χρησιμοποιούνται είναι τα βινυλικά, εποξειδικά και ακρυλικά πολυμερή. Το βιοκτόνο, που βρίσκεται διασπαρμένο στο υπόστρωμα, διαλύεται στο νερό, αρχικά από το επιφανειακό στρώμα του χρώματος, και δρα στο μικροστρώμα που βρίσκεται σε επαφή με τα ύφαλα. Καθώς περνάει ο χρόνος, μόρια βιοκτόνου που βρίσκονται σε βαθύτερα στρώματα του χρώματος θα πρέπει να διαχυθούν στην επιφάνεια ώστε να δράσουν. Αυτό δεν είναι τόσο εύκολο και έχει ως αποτέλεσμα τα συμβατικά υφαλοχρώματα αδιάλυτου υποστρώματος πολύ γρήγορα να εκλύουν χαμηλές, μη αποτελεσματικές ποσότητες βιοκτόνου. Το μειονέκτημά τους έτσι είναι ότι έχουν μικρό χρόνο αποτελεσματικής δράσης (12-18 μήνες). Τα πλεονεκτήματά τους είναι ότι εμφανίζουν μηχανική αντοχή, δεν σκάζουν και σε γενικές γραμμές είναι ανθεκτικά στην έκθεση στην ατμόσφαιρα (σταθερά σε οξείδωση και φωτοδιάσπαση) (Κοτρίκλα, 2015).

Τα συμβατικά υφαλοχρώματα διαλυτού υποστρώματος αναπτύχθηκαν ώστε να αντιμετωπιστεί η γρήγορη απώλεια της αποτελεσματικής δράσης των αδιάλυτων, ενσωματώνοντας σε υψηλή αναλογία (μαζί με τα συνθετικά πολυμερή που αναφέρθηκαν προηγουμένως) έναν φορέα ευδιάλυτο στο θαλασσινό νερό. Ο φορέας αυτός ονομάζεται rosin και ήταν φυσικό υλικό που προερχόταν από μια ρητίνη δέντρου, π.χ. ρετσίνι πεύκου. Μέσα στη θάλασσα η ρητίνη διαλυόταν και έτσι απελευθεωνόταν το βιοκτόνο. Η σύνδεση της ρητίνης αυτής ήταν τέτοια που οξειδωνόταν σε επαφή με τον αέρα, άρα δεν είχε ικανή σταθερότητα έξω από τη θάλασσα και δεν έπρεπε να παραμένει για πολύ έξω από το νερό. Επίσης, το γεγονός ότι ήταν φυσικό υλικό οδηγούσε σε απρόβλεπτη και μη επαναλήψιμη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, σε στατικές συνθήκες του πλοίου στην θάλασσα, που είναι και οι ευνοϊκότερες για την ανάπτυξη βιορύπανσης, οι ρυθμοί απελευθέρωσης του βιοκτόνου ελαχιστοποιούνταν, ενώ σε συνθήκες κίνησης η απελευθέρωση δεν γινόταν με επαναλήψιμο τρόπο. Τέλος, τα χρώματα αυτά είχαν μικρούς χρόνους ζωής (Yebra et al., 2004, Καρύδης, 2002).

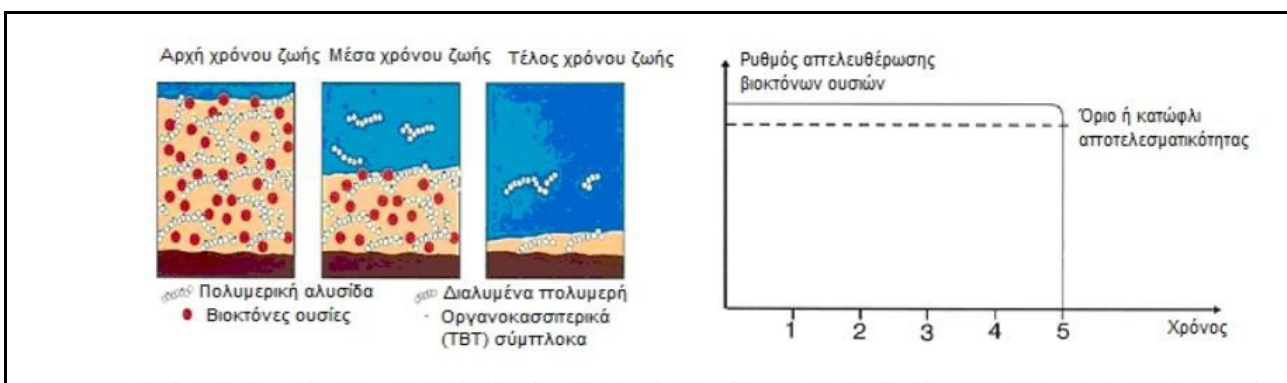
Ρυθμοί απελευθέρωσης (leaching rate) συμβατικών υφαλοχρωμάτων αδιάλυτου υποστρώματος και συμπολυμερών, αυτολειαινόμενων υφαλοχρωμάτων.



Εικόνα 6: Υφαλοχρώματα με διαλυτή μήτρα (με κόκκινες βούλες φαίνονται τα μόρια της βιοκτόνου ουσίας), (Almeida et al., 2007).



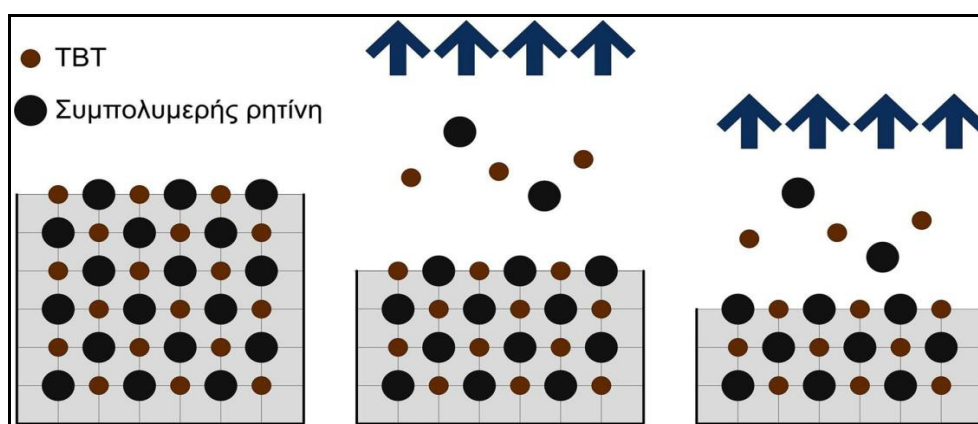
Εικόνα 7: Υφαλοχρώματα με μη διαλυτή μήτρα (με κόκκινες βούλες φαίνονται τα μόρια της βιοκτόνου ουσίας, ενώ με λευκές βούλες οι πόροι που σχηματίζονται στην αδιάλυτη μήτρα με τη σταδιακή απελευθέρωση των βιοκτόνων ουσιών), (Almeida et al., 2007).



Εικόνα 8: Υφαλοχρώματα με ακρυλικά πολυμερή με σύμπλοκα TBT δεσμευμένα στην πολυμερική αλυσίδα, (Almeida et al., 2007).

3.2 Συμπολυμερή, αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα

Στα μέσα της δεκαετίας του 1970 εισήχθησαν νέα σκευάσματα, στα οποία ο τριβουτυλοκασσίτερος συζευγνυόταν χημικά σε μια πολυμερή ρητίνη μέσω ενός εστερικού δεσμού, δίνοντας τα λεγόμενα συμπολυμερή (copolymer) ή αυτολειαινόμενα χρώματα (self-polishing ή ablativerpaints) TBT-SPC. Στα χρώματα αυτά το βιοκτόνο δεν διασπειρόταν απλώς στο υπόστρωμα, αλλά ήταν χημικά συνδεδεμένο με τη βασική μήτρα του χρώματος. Όταν το χρώμα ερχόταν σε επαφή με το θαλασσινό νερό, ο τριβουτυλοκασσίτερος απελευθερωνόταν λόγω υδρόλυσης του εστερικού δεσμού. Το στρώμα της ρητίνης από το οποίο είχε απελευθερωθεί η δραστική ουσία γινόταν υδρόφιλο και ασταδές και απομακρυνόταν από την επιφάνεια των υφάλων κατά την κίνηση του πλοίου, εκθέτοντας μια εξαιρετικά λεία εσωτερική επιφάνεια πολυμερούς, από την οποία απελευθερωνόταν και πάλι τριβουτυλοκασσίτερος.



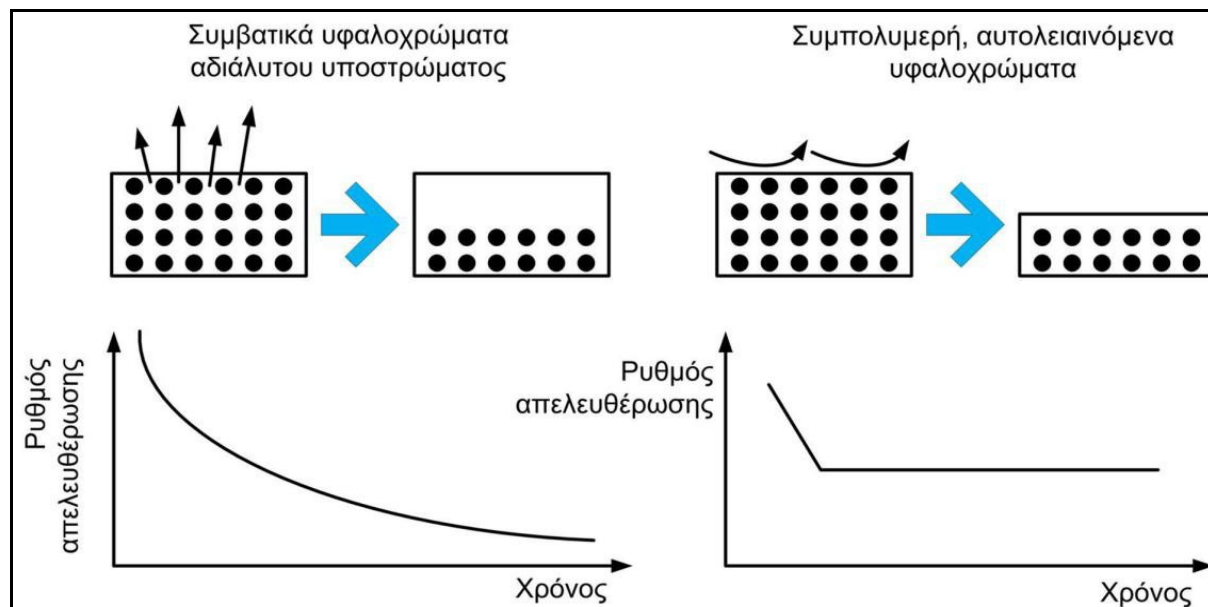
Εικόνα 9: Συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα (Shelf-Polishing Copolymer Paints, TBT-SPC) (ABS, 2013).

Η συνεχής αυτή διαδικασία είχε ως αποτέλεσμα την αργή, με κανονικούς ρυθμούς, απελευθέρωση της τοξικής ουσίας, με αποτέλεσμα τα χρώματα αυτά να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην καταπολέμηση της εγκατάστασης θαλασσιών οργανισμών. Η αντιρυπαντική τους δράση διαρκούσε τρία έως πέντε έτη. Η σταδιακή αυτολείανση παρείχε μικρή τραχύτητα στα ύφαλα, με αποτέλεσμα τη μείωση στην κατανάλωση καυσίμου. Πριν την επαναβαφή δεν ήταν απαραίτητο να αφαιρεθούν τα υπολείμματα χρώματος, όπως συνέβαινε με τα παραδοσιακά υφαλοχρώματα αδιάλυτου και διαλυτού υποστρώματος. Ο TBT δεν ήταν διαβρωτικός για το αλουμίνιο και το ατσάλι και εύκολα αναμιγνυόταν με τα υπόλοιπα συστατικά των χρωμάτων. Συνολικά, το TBT-SPC χρώμα στέγνωνε γρήγορα, είχε ανθεκτικότητα και μηχανική αντοχή και παρείχε εξαιρετική προστασία στα ύφαλα (Κοτρίκλα, 2015).

Λόγω της υψηλής τους αποτελεσματικότητας, τα συμπολυμερή, αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα που περιείχαν TBT επικράτησαν στην αγορά και το 1998 χρησιμοποιούνταν σε πάνω από το 70% του εμπορικού στόλου των πλοίων παγκόσμια. Επιπλέον, χρησιμοποιούνταν εκτεταμένα και σε μικρά σκάφη αναψυχής. Στα μέσα της δεκαετίας του '90 εκτιμήθηκε ότι η μείωση στην κατανάλωση καυσίμων και οι αραιότερες ανάγκες δεξαμενισμού και επαναβαφής των πλοίων είχαν ως αποτέλεσμα οικονομία της τάξης των 5,7 δις. \$ στην παγκόσμια ναυτιλία (Evans et al., 2000).

3.3 Υφαλοχρώματα ελεύθερα TBT

Στις αρχές της δεκαετίας του '80 αποδείχτηκε ότι ο TBT ήταν τοξικός για ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς ακόμη και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη κανονισμών που απαγόρευαν σταδιακά τη χρήση του στα υφαλοχρώματα, αρχικά στα σκάφη αναψυχής και κατόπιν σε μεγαλύτερα, εμπορικά πλοία, στις δυτικές χώρες και αργότερα παγκόσμια.



Εικόνα 10: Ρυθμοί απελευθέρωσης (leachingrate) συμβατικών υφαλοχρωμάτων αδιάλυτου υποστρώματος και συμπολυμερών, αυτολειαινόμενων υφαλοχρωμάτων (Κοτρίκλα, 2015).

Ως αποτέλεσμα, εντατικοποιήθηκε το αμέσως επόμενο διάστημα η έρευνα για την ανακάλυψη/σύνθεση αποτελεσματικών και περιβαλλοντικά ασφαλών υφαλοχρωμάτων που δεν θα περιείχαν TBT, αλλά κάποιο άλλο βιοκτόνο ή θα ήταν ελεύθερα βιοκτόνων, αναζήτηση που διαρκεί έως σήμερα. Τα προϊόντα με κάποιο άλλο βιοκτόνο εκτός του TBT που απέκτησαν εμπορική αξία και κυκλοφορούν σήμερα ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, ως προς το υπόστρωμα (Yebra et al., 2004):

1. Πολυμερή ελεγχόμενης απελευθέρωσης (Controlled Depletion Polymers – CDP): Ο μηχανισμός δράσης τους είναι αντίστοιχος των συμβατικών υφαλοχρωμάτων διαλυτού υποστρώματος με φυσική ρητίνη, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούνται σύγχρονες, ενισχυμένες ή επεξεργασμένες φυσικές ρητίνες, με σταθερότερους ρυθμούς έκλυσης του βιοκτόνου.
2. Υφαλοχρώματα ελεύθερα κασσίτερου, αυτολειαινόμενα συμπολυμερή (Tin-free self-polishing copolymers – tin-free SPCs ή ablative paints): Λειτουργούν με τον ίδιο μηχανισμό με τα συμπολυμερή, αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα που περιέχουν TBT, αλλά περιέχουν κάποια άλλη δραστική ουσία.

Ως προς τα χρησιμοποιούμενα βιοκτόνα, μετά την απαγόρευση του TBT έγιναν πολλές προσπάθειες για τη σύνδεση και χρήση άλλων ουσιών. Μια σημαντική παρατήρηση που οδήγησε στην αντικατάσταση του TBT με χαλκό και ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες ήταν ότι κατά τα αρχικά στάδια αποικισμού κάθε βυθισμένου αντικειμένου στη θάλασσα προσκολλώνται πάνω του βακτήρια και μονοκύτταροι φυτοπλαγκτονικοί οργανισμοί (κυρίως διάτομα) (Hall et al., 1999). Οι μικροοργανισμοί αυτοί δημιουργούν ένα κολλώδες στρώμα (βιοφίλμ), που διευκολύνει την προσκόλληση και ανάπτυξη μακροφυκών (πολυκύτταρων φυκών) και ζωικών οργανισμών, όπως οι πεταλίδες. Ο αρχικός αποικισμός από τα μικροφύκη, που είναι φυτικοί μικροοργανισμοί, μπορεί να μειωθεί σημαντικά με την προσθήκη ζιζανιοκτόνων στα υφαλοχρώματα. Έτσι, οι πολυκύτταροι οργανισμοί που ακολουθούν δεν βρίσκουν το κατάλληλο υπόστρωμα και αδυνατούν να επικολληθούν στο βυθισμένο στερεό αντικείμενο.

Η ουσία με την εμπορική ονομασία Irgarol 1051 αποδείχτηκε αρκετά αποτελεσματική για τον σκοπό αυτό. Χρησιμοποιήθηκε σε υφαλοχρώματα με κύρια δραστική ουσία τον χαλκό από τα μέσα της δεκαετίας του '80 στην Ευρώπη και από το 1998 στις ΗΠΑ. Μια ακόμη ευρέως διαδεδομένη ουσία που χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό βιοκτόνο στα υφαλοχρώματα που περιέχουν χαλκό είναι το Diuron, που ανήκει στη χημική κατηγορία των υποκατεστημένων ουριών και πρωτοχρησιμοποιήθηκε το 1956 στη γεωργία ως ζιζανιοκτόνο καθολικής δράσης.

Συνολικά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι κανένα από τα σκευάσματα που αντικατέστησαν τα συμπολυμερή, αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα με τριβουτυλοκασσίτερο δεν ήταν εξίσου αποτελεσματικό, μεγάλης διάρκειας και χαμηλής τιμής. Ορισμένα μάλιστα ενισχυτικά της δράσης του χαλκού βιοκτόνα αποδεικνύεται σιγά σιγά ότι εμφανίζουν παράπλευρες περιβαλλοντικές βλάβες και απαγορεύονται επίσης. Η έρευνα συνεχίζεται για την εξεύρεση του κατάλληλου υποκατάστατου των TBT-SPC και μάλιστα διερευνώνται ακόμη και λύσεις που δεν περιέχουν βιοκτόνα (Κοτρικλα, 2015).

4. ΟΙ ΟΡΓΑΝΟΚΑΣΣΙΤΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ, Ο ΤΡΙΒΟΥΤΥΛΟΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ (TBT) ΚΑΙ Η ΑΠΑΓΟΡΕΥΣΗ ΤΟΥ

Ο κασσίτερος είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Sn, ατομικό αριθμό 50 και ατομική μάζα 118,69 amu. Ανήκει στα βαρέα μέταλλα και η παγκόσμια παραγωγή φτάνει τους 300.00 τόνους ετησίως. Οι οργανοκασσιτερικές (organotin) ενώσεις (OT) είναι τυπικές οργανομεταλλικές ενώσεις, (ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα-μετάλλου). Ο γενικός τύπος είναι $R_n Sn X_{(4-n)}$, όπου:

R είναι ένα αλκύλιο ή αρύλιο

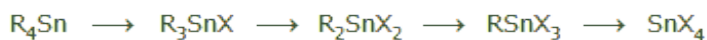
X είναι ένα ανιόν όπως π.χ. αλογοανιόν, ανιόν οργανικού οξέος, υδροξείδιο κ.α.

n είναι ένας αριθμός 1-4.

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

4.1 Σταθερότητα και τοξικότητα των οργανοκασσιτερικών ενώσεων

Σε αντίθεση με πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις, ο δεσμός Sn-C είναι σταθερός στο νερό, το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και τη θερμότητα (μέχρι τους 200°C). Αντίθετα, η υπεριώδης ακτινοβολία, τα ισχυρά οξέα και τα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια διασπούν ταχύτατα τον δεσμό Sn-C, προκαλώντας σταδιακή αποδόμηση (Davies, 2004):



Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των OT εξαρτώνται από τον αριθμό και το είδος των οργανικών υποκατάστατων R. Η διαλυτότητά τους στο νερό είναι πολύ μικρή και προφανώς μειώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος και ο αριθμός των οργανικών υποκατάστατων R. Ακόμη, η διαλυτότητα επηρεάζεται σε μικρό όμως βαθμό από το ανιόν X και επίσης εξαρτάται από το pH, την αλατότητα και τη θερμοκρασία. Η διαλυτότητα του $(C_4H_9)_3SnCl$ κυμαίνεται από 1 έως 70 mg Sn/L, ενώ του $(C_4H_9)_2SnCl_2$ φθάνει τα 92 mg Sn/L (Rudel, 2003).

Ενώ η τοξικότητα των ανόργανων ενώσεων του κασσίτερου είναι μικρή, οι OT είναι γενικά τοξικές και με τοξικότητα που ποικίλει ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των υποκατάστατων R. Γενικά, τη μέγιστη οξεία τοξικότητα εμφανίζουν οι τρι-OT. Το είδος της ομάδας X στα παράγωγα R_3SnX δεν επιδρά σχεδόν καθόλου στην τοξικότητα της OT, εκτός αν το ίδιο το X είναι τοξικό. Αξιοσημείωτο είναι το ότι η τοξικότητα των ενώσεων R_3SnX ως προς διάφορους οργανισμούς-στόχους εξαρτάται από το είδος των οργανισμών και το μήκος της αλυσίδας των υποκατάστατων R. Για τον άνθρωπο και τα άλλα θηλαστικά τοξικότερες είναι ενώσεις του τριαιθυλοκασσίτερου (Et_3Sn+), ενώ για τους υδρόβιους οργανισμούς τοξικότερες είναι ενώσεις του τριβουτυλοκασσίτερου (Bu_3Sn+). Οι ενώσεις του τριβουτυλοκασσίτερου και του τριφαινυλοκασσίτερου (Ph_3Sn+) εμφανίζουν μεγαλύτερη τοξικότητα προς τους μύκητες, αλλά ατυχώς είναι τοξικές και προς τα ψάρια και το φυτοπλαγκτόν (Hoch, 2001).

4.2 Χρήσεις των οργανοκασσιτερικών ενώσεων

Το 1940 η βιομηχανία πλαστικών ανακάλυψε τις χρήσιμες ιδιότητες του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC). Ωστόσο, το φως και η θερμότητα προκαλούσαν εύκολα τη διάσπασή του με αποτέλεσμα να καθίσταται εύδραυστο και να αποχρωματίζεται. Διαπιστώθηκε ότι οι μονο- και δι-υποκατεστημένες ΟΤ σταθεροποιούν το PVC. Διαπιστώθηκε ότι οι μονο- και δι-υποκατεστημένες ΟΤ σταθεροποιούν το PVC και η χρήση τους για τον σκοπό αυτό επιτράπη από τα τέλη της δεκαετίας 1940 στην Αμερική και από τα μέσα της δεκαετίας του 1950 σε Ευρώπη και Κίνα. Το 1955 οι οκτυλο-ΟΤ εγκρίθηκαν ως σταθεροποιητές σε υλικά συσκευασίας τροφίμων από PVC. Η χρήση των ΟΤ ως σταθεροποιητών του PVC (κυρίως των βουτυλο- και οκτυλο-ΟΤ) αποτελεί σήμερα τη μεγαλύτερη και σημαντικότερη εφαρμογή των ενώσεων αυτών (Hoch, 2001).

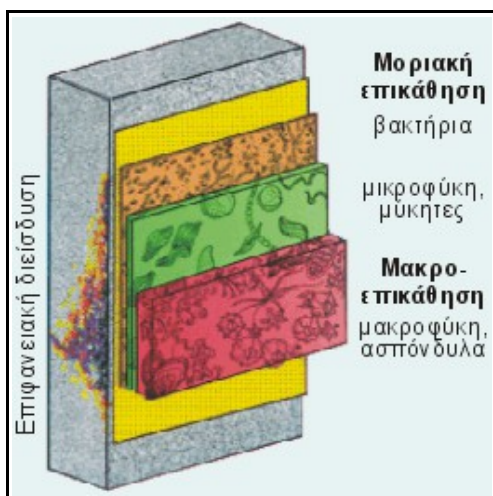
Βιομηχανική εφαρμογή	Δράση - Στόχος
Σταθεροποιητές PVC	Σταθεροποίηση της αποδόμησης από το φως και τη θερμότητα
Υφαλοχρώματα	Βιοκτόνα
Αγροχημικά	Μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, ακαριοκτόνα, αντιτροφικά
Επεξεργασία γυαλιού	Πρόδρομες ενώσεις για την επικάλυψη με φιλμ SnO ₂
Συντηρητικά ξύλου	Μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα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

Πίνακας 5: Βιομηχανικές χρήσεις οργανοκασσιτερικών ενώσεων (Cima et al., 2003).

Η παγκόσμια παραγωγή των ΟΤ σήμερα ξεπερνά ετησίως τους 50.000 τόνους. Το 70-90% της παραγωγής αφορά ΟΤ του τύπου R₂SnX₂ και RSnX₃, με R (κυρίως) βουτύλιο και οκτύλιο. Αυτές χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά ως σταθεροποιητές του PVC. Χρησιμοποιούνται επίσης ως καταλύτες στην παραγωγή σιλικονών και αφρών πολυουρεθάνης, όπως και για τη δημιουργία φιλμ SnO₂ στο γυαλί. Το υπόλοιπο 15-20% της ετήσιας παραγωγής αφορά τρι-υποκατεστημένες ΟΤ, όπως ο TBT και ο TPhT, που χρησιμοποιούνται κυρίως ως βιοκτόνα. Χρησιμοποιούνται σε υφαλοχρώματα στα πλοία (κυρίως ο TBT), ως ζιζανιοκτόνα στη γεωργία και ως μυκητοκτόνα στη συντήρηση ξύλου, δέρματος, υφασμάτων και άλλων υλικών. Στον Πίνακα 5 συνοψίζονται οι χρήσεις των πλέον χρησιμοποιούμενων ΟΤ (Cima et al., 2003).

4.3 Οι οργανοκασιτερικές ενώσεις στα υφαλοχρώματα και περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Κάθε επιφάνεια που εκτίθεται στο νερό αποτελεί πιθανό ενδιαίτημα για φυτικούς και ζωικούς υδρόβιους οργανισμούς. Ύφαλα σκαφών, πλωτήρες, κλωβοί ιχθυοκαλλιεργειών, δίκτυα, πετρελαιοαγωγοί και αγωγοί ψύξης θερμοηλεκτρικών εργοστασίων αποικίζονται από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Αρχικά οι επιφάνειες αποικίζονται από βακτήρια και μικροφύκη και κυρίως διάτομα, που σχηματίζουν ένα θρεπτικό στρώμα πολυσακχαρίτη. Το στρώμα αυτό διευκολύνει την προσκόλληση άλλων οργανισμών, κυρίως μακροφυκών (χλωροφύκη και φαιοφύκη), καθώς και ζωικών οργανισμών, όπως οστρακοειδή. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως "fouling" (στερεή απόθεση σε επιφάνεια βυθισμένη σε κάποιο υγρό), που μονολεκτικά αποδίδεται εδώ και ως "επικάθηση" (Γατίδου, 2005).



Εικόνα 11 (αριστερά): Διαδικασία αποικισμού επιφάνειας από θαλάσσιους οργανισμούς (Γατίδου, 2005).

Εικόνα 12 (δεξιά): Επικάθηση πράσινων φυκών (Candries, 2000).



Εικόνα 13 (αριστερά): Μαζική επικάθηση αχιβάδων (Candries, 2000).



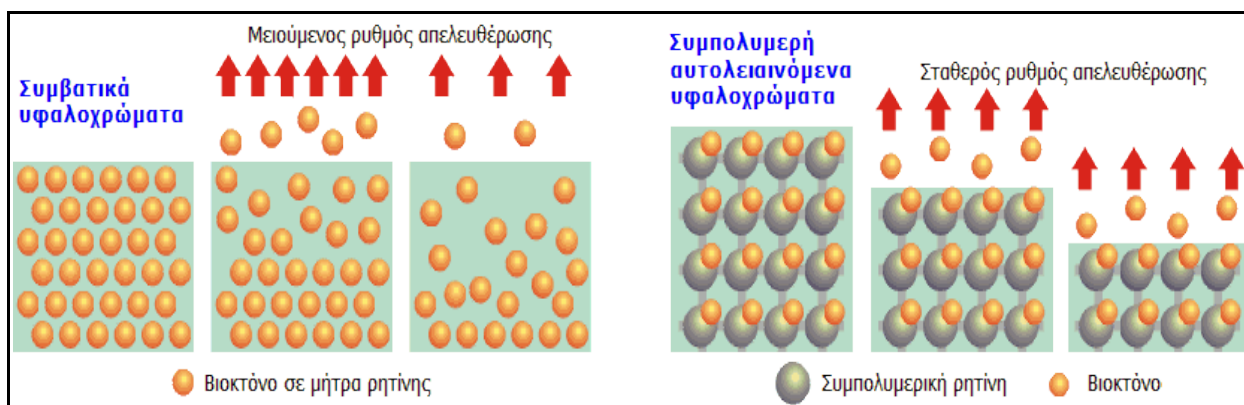
Εικόνα 14 (δεξιά): Διαδικασία βαφής με υφαλοχρώματα (WWF 2006).

Η ανάπτυξη όλων αυτών των οργανισμών σε επιφάνειες προκαλεί μια σειρά προβλημάτων όπως:

1. Διάβρωση των επιφανειών εξαιτίας του θρεπτικού μέσου που εκκρίνεται από τους οργανισμούς ώστε να είναι δυνατή η προσκόλλησή τους.
2. Αύξηση του βάρους των επιφανειών.
3. Απόφραξη των υποθαλάσσιων αγωγών.
4. Μείωση της ροής ύδατος μέσω των κλωβών ιχθυοκαλλιέργειών με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου σε αυτούς και αύξηση της πιθανότητας ανάπτυξης εστιών μόλυνσης.
5. Αύξηση του βάρους των σκαφών που οδηγεί σε μείωση της υδροδυναμικής συμπεριφοράς τους, αφού χαμηλώνει τη θέση του κέντρου βάρους των σκαφών, γεγονός που επηρεάζει την ικανότητα ελιγμών.
6. Αύξηση της τριβής των σκαφών με το θαλασσινό νερό, γεγονός που συνεπάγεται μείωση της ταχύτητάς τους.

Υπολογίζεται ότι κολλώδες στρώμα επικάλυψης πάχους 1 mm αυξάνει την τριβή κατά 80% με αποτέλεσμα μείωση της ταχύτητας του σκάφους κατά 15%. Για να διατηρηθεί η επιθυμητή ταχύτητα του σκάφους θα πρέπει να αυξηθεί η κατανάλωση καυσίμων, που συνεπάγεται αύξηση του κόστους αλλά και των εκπομπών αέριων ρύπων. Εκτιμάται ότι η κατανάλωση καυσίμων αυξάνεται κατά 6% για κάθε 100 μm αύξησης της τραχύτητας των υφάλων ενός σκάφους (Γατίδου, 2005).

Ο μόνος τρόπος προστασίας αυτών των επιφανειών είναι να καταστούν ακατάλληλες προς αποικισμό. Αυτό επιτυγχάνεται με την επίστρωσή τους με ειδικά χρώματα τα οποία περιέχουν και απελευθερώνουν στο νερό βιοκτόνες ουσίες. Τα χρώματα αυτά είναι γνωστά ως υφαλοχρώματα ή αντιαποθετικά χρώματα (antifouling paints) και ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το συστατικό που αποτελεί τη βάση του χρώματος (μήτρα) και τον μηχανισμό απελευθέρωσης της βιοκτόνου ουσίας στο περιβάλλον (Κοτρίκλα, 2015).



Εικόνα 15: Απελευθέρωση βιοκτόνου ουσίας (π.χ. TBT) από συμβατικά υφαλοχρώματα (αριστερά) και συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα (δεξιά) (Κοτρίκλα, 2015).

Συμβατικά υφαλοχρώματα (conventional paints, Free Association Paints, FAP): 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 διάυλοι 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 (Γατίδου, 2005, WWF, 2006, Omae, 2003).

4.4 Τριβουτυλοκασσίτερος και υφαλοχρώματα - Τοξικότητα και νομοθεσία

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 <0,1-1800 μg/kg (Cima et al., 2003).

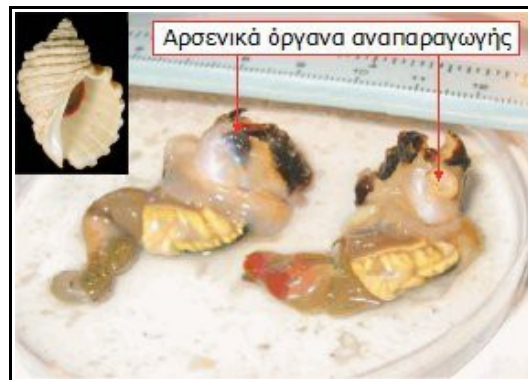
Η μακροπρόθεσμη τοξική επίδραση του TBT είναι εξίσου σημαντική. Στα οστρακόδερμα το TBT επιδρά στο μεταβολισμό Ca^{2+} με αποτέλεσμα την σταδιακή πάχυνση του κελύφους και θάνατο από ασφυξία (Εικόνα 16). Ακόμη, ο TBT χαρακτηρίστηκε ως ενδοκρινικός διαταράκτης (endocrine disrupting compound) (Goettlich, 2001) επειδή διαταράσσει το ορμονικό σύστημα των θηλυκών οργανισμών και προκαλεί την εμφάνιση αρσενικών χαρακτηριστικών σε θηλυκά άτομα (Εικόνες 17, 18). Η ανωμαλία αυτή του αναπαραγωγικού συστήματος των οργανισμών, γνωστή ως "imposex" (imposed sex: επιβαλλόμενο φύλλο), οδηγεί στην ταχεία εξαφάνισή τους (Omae, 2003, Ritsema, 1990).



Εικόνα 16 (αριστερά): Πάχυνση κελύφους στρειδιού (Goettlich, 2001).



Εικόνα 17 (δεξιά): Εμφάνιση αρσενικών χαρακτηριστικών σε δηλυκό οστρακόδερμο (Goettlich, 2001).



Εικόνα 18: Θηλυκό (αριστερά) και αρσενικό (δεξιά) οστρακόδερμο *Thais Orbita* (χωρίς κέλυφος). Τυπική περίπτωση imposex όπου στο δηλυκό είδος έχει αναπτυχθεί αρσενικό όργανο αναπαραγωγής (Cockburn, 2006).

Τι είναι το Imposex: Imposex είναι η εμφάνιση χαρακτηριστικών αρσενικού φύλλου και αρσενικών αναπαραγωγικών οργάνων πάνω σε δηλυκά όργανα αναπαραγωγής δηλυκών γαστροπόδων. Η ανωμαλία παρατηρήθηκε για πρώτη φορά κατά τη δεκαετία του 1970 στο θαλάσσιο σαλιγκάρι *Nucella lapillus* στις ακτές της μεγάλης Βρετανίας και μελετήθηκε εκτενώς σε αυτό το γαστροπόδο, αλλά σύντομα διαπιστώθηκε η ίδια ανωμαλία σε πολλά άλλα είδη γαστροπόδων σε όλο τον κόσμο. Οι έρευνες έδειξαν ότι το φαινόμενο του imposex οφείλεται στην έντονη βιοσυσώρευση των ενώσεων τριβουτυλοκασσιτέρου (TBT), οι οποίες δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες και αυξάνουν τα επίπεδα της τεστοστερόνης στους δηλυκούς οργανισμούς (OzCoast, 2007).

Η καταστροφή οστρακοειδών στις αλιευτικές περιοχές, ο κίνδυνος για άλλους θαλάσσιους οργανισμούς και οι πιθανές απειλές για την ανθρώπινη υγεία, οδήγησαν σε περιορισμούς στη χρήση του TBT κατά τη δεκαετία του 1980. Το 1982 στη Γαλλία απαγορεύτηκε η χρήση χρωμάτων που περιείχαν πάνω από 3% OT σε πλοία κάτω των 25 τόννων που έπλεαν κοντά σε καλλιέργειες στρειδιών. Τα μέτρα αυτά επεκτάθηκαν και η χρήση αυτών των χρωμάτων απαγορεύτηκε σε όλη τη γαλλική ακτογραμμή σε σκάφη κάτω των 25 m. Από τα τέλη της δεκαετίας του 1980 μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1990 παρόμοια νομοθεσία εισήγαγαν και άλλες χώρες (Καναδάς, Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία, ΗΠΑ, Νότια Αφρική, Χονγκ Κονγκ και οι περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες). Από το 1997 στην Ιαπωνία απαγορεύτηκε η παραγωγή υφαλοχρωμάτων με TBT (WWF, 2007, MIS, 2007).



Εικόνα 19: Η χρήση τοξικών για το περιβάλλον υφαλοχρωμάτων έχει απασχολήσει διεθνείς περιβαλλοντικές οργανώσεις όπως την Greenpeace (Greenpeace, 2013).

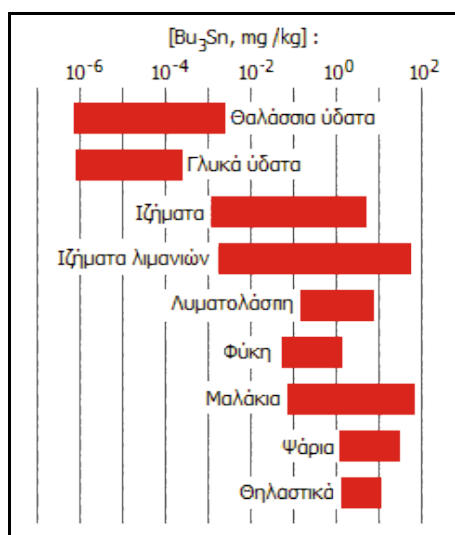
Το 1989 η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε την οδηγία 89/677/ΕΟΚ σύμφωνα με την οποία δεν επιτρέπεται η χρήση ΟΤ ως δραστικών ουσιών σε παρασκευάσματα που προορίζονται να χρησιμοποιηθούν κατά της απόδοσης ακαθαρσιών από μικροοργανισμούς, φυτά ή ζώα:

1. Στα ύφαλα σκαφών με εξωτερικό ολικό μήκος (όπως ορίζεται στο πρότυπο ISO 8666) μικρότερο από 25 m,
2. Σε κλωβούς, πλωτήρες, δίκτυα καθώς και σε κάθε εγκατάσταση ή εξοπλισμό ιχθυοκαλλιεργειών και οστρακοκαλλιεργειών,
3. Σε εγκαταστάσεις ή εξοπλισμούς βυθισμένους ή ημιβυθισμένους στο νερό.

Το 2001 ο IMO (International Maritime Organization) 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 (WWF, 2007, MIS, 2007, Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, 2001).

4.5 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 ιζημα (Cima et al., 2003). Ο λιπόφιλος χαρακτήρας των ενώσεών του ($\log K_{OW} = 4,8$ για τον TBT-Cl ευνοεί τη βιοσυσσωρεύσή του στους ανώτερους οργανισμούς και στο περιβάλλον και από εκεί στην τροφική αλυσίδα και τελικά στον άνθρωπο (Cedric et al., 1997).



Εικόνα 20: Συγκεντρώσεις TBT σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα (Hoch, 2001).

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 (Hoch, 2001). 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 (Ritsema et al., 1990).

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 <2 έως 70, 159 και 19 ng/L, αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση TBT ανιχνεύτηκε στον Σαρωνικό με τάσης 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 (Thomaidis et al., 2007). Οι μονάδες αυτές απομακρύνουν αποτελεσματικά τον TBT από τα απόβλητα με σταδιακή βιομετατροπή τους σε ανόργανο Sn, μειώνοντας έτσι και την τοξικότητα της λυματολάσπης (Stasinakis et al., 2005).

Ο TBT προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και απομακρύνεται γρήγορα από την υδάτινη στήλη καταλήγοντας στα ιζήματα. Το ιζημα 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.

Βουτυλοκασσιτερικές ενώσεις (BT) μετρήθηκαν σε πυρήνα ιζήματος από το λιμάνι Arcachon στη Γαλλία (Sarradin et al., 1994). Διαπιστώθηκε αυξητική τάση του TBT από το κάτω μέρος προς την κορυφή του πυρήνα με μέγιστη συγκέντρωση σε βάθος 15 cm. Αυτό υποδεικνύει ότι ο TBT παραμένει στη στήλη του ιζήματος για μεγάλη χρονική περίοδο (Hoch, 2001). Επίσης, TBT ανιχνεύθηκαν σε πυρήνα ιζήματος σε βάθος 377 m και σε απόσταση 25 km από το λιμάνι του Βανκούβερ, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι ενώσεις αυτές δεν πρέπει να θεωρούνται αποκλειστικά ως ρύποι των παράκτιων περιοχών. Στον πυρήνα αυτό οι συγκεντρώσεις του TBT μειώνονταν ελάχιστα με το βάθος (Stewart et al., 1994). Τέτοια δείγματα επιτρέπουν την εκτίμηση μακροπρόθεσμων αλλαγών σε ένα σύστημα και δείχνουν την "ιστορία" της ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων από ΟΤ.

Η "μακροβιότητα" των ΟΤ στην αιωρούμενη ύλη και στα ιζήματα τις καθιστά διαθέσιμες σε οργανισμούς, όπως διάφορα μαλάκια, που φιλτράρουν το νερό και τρέφονται στα ιζήματα. Τα δίδυρα μαλάκια βιοσυσσωρεύουν έντονα τις ΟΤ και αποτελούν αξιόπιστους βιοδείκτες θαλάσσιας ρύπανσης από ΟΤ. Επίσης, μεταβολίζουν τον TBT προς DBT και MBT, ενώ τα ψάρια, όπως και τα θηλαστικά, βιοσυσσωρεύουν τον TBT κυρίως στο ήπαρ παρά στη σάρκα. Πολλές εργασίες αναφέρουν προσδιορισμούς ΟΤ σε θαλάσσιους οργανισμούς, από μαλάκια έως και δελφίνια, υποδεικνύοντας την έκταση της ρύπανσης και την επιμονή (persistence) της παρουσίας τους στο περιβάλλον (Kannan et al., 1996).

Στο θαλάσσιο περιβάλλον της Ελλάδας έγινε προσδιορισμός ΟΤ σε πέντε είδη δίδυρων από επτά περιοχές του Αιγαίου Πελάγους. Οι συγκεντρώσεις (ως γεωμετρικοί μέσοι όροι) ήταν 17,1, 18,8, 7,8 και 13,0 ng/g (ανά υγρό βάρος) για TBT, DBT, MBT και TPhT, αντιστοίχως. Τα επίπεδα αυτά ήταν παρόμοια ή και χαμηλότερα από τα επίπεδα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία παγκοσμίως. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ΟΤ βρέθηκαν στα μύδια, πιθανώς επειδή αναπτύσσονται στη στήλη του νερού υδατοκαλλιεργειών, ενώ τα είδη που συλλέχθηκαν από το ιζημα, παρουσίαζαν σαφώς μεγαλύτερες περιεκτικότητες (Chandrinou et al., 2007).

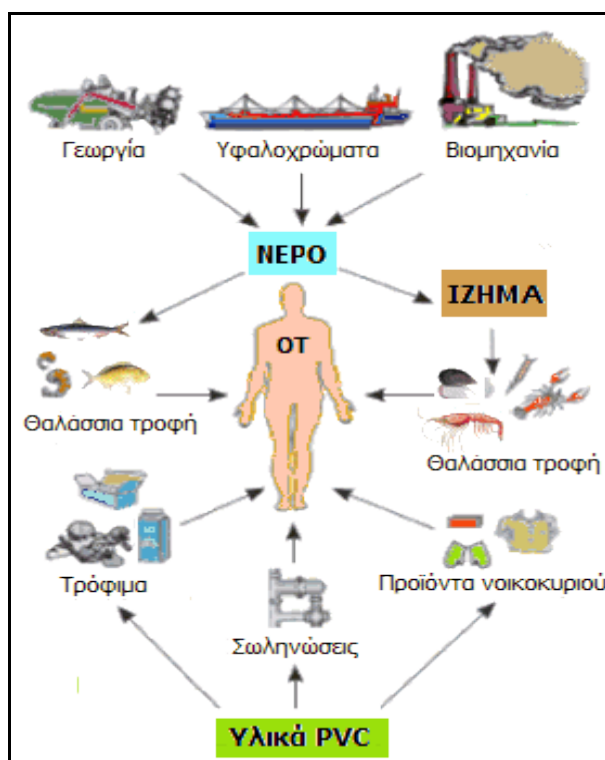
4.6 Έκθεση του ανθρώπου σε TBT και άλλες οργανοκασσιτερικές ενώσεις

Ο άνθρωπος εκτίθεται στις ΟΤ μέσω πολλών ανθρωπογενών πηγών (Εικόνα 21). 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 (Hoch, 2001). Η τελευταία αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή ΟΤ, αφού οι συγκεντρώσεις τους στο περιβάλλον έχουν αυξηθεί, 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 (Χανδρινού, 2006) .

Ο TBT έχει χαρακτηριστεί ως ηπατοτοξικός και διαταράκτης του ενδοκρινικού συστήματος στα θηλαστικά και φαίνεται να προκαλεί καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος (Cima et al., 2003). 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 καταναλώναν μεγάλες ποσότητες αλιευμάτων εμφάνισαν υψηλές συγκεντρώσεις ΟΤ στο ήπαρ και στο αίμα (Takahashi et al., 1999, Kannan, 1997, 1999)

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 (Hoch, 2001, Χανδρινού, 2006). 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 (Hoch, 2001, Willemsen et al., 2004). Για τον TPhT, η TDI που προτείνεται από τον WHO είναι 0,5 μg ανά kg βάρους σώματος και ημέρα (Hoch, 2001).

Έχουν καταβληθεί προσπάθειες εκτίμησης της διατροφικής έκθεσης των Ευρωπαίων πολιτών (Willemsen et al., 2004). Η διατροφική έκθεση των Ελλήνων σε TBT και ΟΤ από την κατανάλωση αλιευμάτων έχει παρουσιαστεί αναλυτικά (Thomaidis, 2006, Χανδρινού, 2006). 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 (Willemsen, 2004, Χανδρινού 2006).



Εικόνα 21: Πηγές έκθεσης του ανθρώπου στις οργανοκασιτερικές ενώσεις (ΟΤ) (Hoch, 2001, Χανδρινού, 2006).

Ενδιαφέρον έχει και το εύρημα ότι με το σύννηδες 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 (σε μικρές ποσότητες) για μεγάλο χρονικό διάστημα, παρά τις απαγορεύσεις και περιορισμούς στη χρήση του (Willemssen, 2004).

4.7 Η Σύμβαση AFS (International Convention on Anti-fouling Systems)

Τον Οκτώβριο του 2001 υιοθετήθηκε από τον IMO η Διεθνής Σύμβαση για τον Έλεγχο των Επιβλαβών Αντιρρυπαντικών Συστημάτων στα πλοία (International Convention on Anti-fouling Systems – AFS Convention), που απαγορεύει τη χρήση των βλαβερών οργανοκασιτερικών ενώσεων και καθιερώνει έναν μηχανισμό που θα αποτρέπει τη μελλοντική χρήση άλλων επιβλαβών ουσιών στα υφαλοχρώματα (IMO, 2005). Η σύμβαση προβλεπόταν να τεθεί σε ισχύ 12 μήνες μετά την επικύρωσή της από 25 κράτη, που θα αντιπροσώπευαν το 25% της μικτής παγκόσμιας χωρητικότητας (gross tonnage) της εμπορικής ναυτιλίας. Στις 17 Σεπτεμβρίου 2007 ικανοποιήθηκε η απαίτηση αυτή, οπότε η σύμβαση τέθηκε σε ισχύ τον Σεπτέμβριο του 2008 (IMO, 2008).

Η σύμβαση AFS ορίζει ως «αντιρρυπαντικά συστήματα» (anti-fouling systems) «κάθε επίχρισμα, χρώμα, κατεργασία επιφάνειας, επιφάνεια ή συσκευή που χρησιμοποιείται σε ένα πλοίο για να ελέγχει ή να αποτρέπει επικύρωση ανεπιθύμητων οργανισμών». Σύμφωνα με τους όρους της σύμβασης (IMO, 2005), τα κράτη αξιώνεται να απαγορεύουν ή/και να περιορίζουν τη χρήση επιβλαβών αντιρρυπαντικών συστημάτων στα πλοία που φέρουν τη σημαία τους, όπως επίσης και στα πλοία που δεν φέρουν μεν την σημαία τους αλλά λειτουργούν υπό τη δικαιοδοσία τους, καθώς και σε όλα τα πλοία που εισέρχονται σε λιμάνια, ναυπηγεία ή τερματικούς σταθμούς των εν λόγω κρατών.

Συγκεκριμένα, το Παράρτημα I της σύμβασης ορίζει ότι από την 1η Ιανουαρίου 2003 όλα τα πλοία δεν θα χρησιμοποιούν οργανοκασιτερικές ενώσεις ως βιοκτόνα σε αντιρρυπαντικά συστήματα. Επιπλέον, από την 1η Ιανουαρίου 2008 τα πλοία: (α) δεν θα φέρουν οργανοκασιτερικές ενώσεις στα ύφαλά τους ή σε εξωτερικά μέρη ή επιφάνειες, ή (β) θα φέρουν ένα επίχρισμα που θα ενεργεί ως φράγμα στις οργανοκασιτερικές ενώσεις, ώστε να μην ξεπλένονται από το υποκείμενο στρώμα στη θάλασσα.

Οι ανωτέρω όροι εφαρμόζονται σε όλα τα πλοία που έχουν κατασκευαστεί πριν την 1η Ιανουαρίου 2003 και δεν έχουν δεξαμενιστεί κατά ή μετά την 1η Ιανουαρίου 2003. Στο άρθρο 4 της Σύμβασης αναφέρεται ότι τα πλοία που φέρουν αντιρρυπαντικό σύστημα υπό απαγόρευση, με την ενεργοποίηση της Σύμβασης μπορούν να διατηρήσουν το σύστημα έως την επόμενη προγραμματισμένη συντήρηση, αλλά σε καμιά περίπτωση για περίοδο που ξεπερνά τους 60 μήνες από τη στιγμή που εφαρμόστηκε στα ύφαλα, εκτός και αν η MEPC του IMO αποφασίσει ότι υφίστανται ειδικές περιστάσεις που δικαιολογούν την απομάκρυνση του αντιρρυπαντικού συστήματος νωρίτερα. Πολλές εταιρείες, λαμβάνοντας υπόψη το κλίμα κατά της χρήσης του TBT, προχώρησαν νωρίτερα στην αντικατάστασή του με άλλα βιοκτόνα. Πάντως οι ρυθμίσεις είχαν ως αποτέλεσμα μαζικούς καθαρισμούς πλοίων το διάστημα μετά το 2008 και συσσώρευση τοξικών αποβλήτων γύρω από τα ναυπηγεία.

Πλοία πάνω από 400 τόνους gross tonnage που εκτελούν διεθνή ταξίδια (εκτός από σταθερές και επιπλέουσες πλατφόρμες, επιπλέουσες μονάδες αποθήκευσης κ.λπ.) θα απαιτείται να υποβάλλονται σε αρχική επιθεώρηση πριν το πλοίο τεθεί σε υπηρεσία ή πριν το Διεθνές Πιστοποιητικό Αντιρυπαντικών Συστημάτων (International Antifouling Systems Certificate) εκδοθεί για πρώτη φορά και σε εκ νέου επιθεώρηση κάθε φορά που τα υφαλοχρώματα στο πλοίο αντικαθίστανται ή αλλάζουν.

Πλοία με μήκος 24 m και πάνω αλλά λιγότερο από 400 τόνους gross tonnage που εκτελούν διεθνή ταξίδια (εκτός από σταθερές και επιπλέουσες πλατφόρμες, επιπλέουσες μονάδες αποθήκευσης κ.λπ.) θα πρέπει να φέρουν δήλωση για τα αντιρυπαντικά συστήματα υπογεγραμμένη από τον ιδιοκτήτη ή από κάποιον εξουσιοδοτημένο αντιπρόσωπο. Η δήλωση θα πρέπει να συνοδεύεται από κατάλληλη τεκμηρίωση, όπως αποδείξεις παραλαβής χρωμάτων ή τιμολόγιο εργολήπτη. Τα αντιρυπαντικά συστήματα που απαγορεύονται ή βρίσκονται υπό έλεγχο θα περιλαμβάνονται στο Παράρτημα I της σύμβασης, το οποίο θα ενημερώνεται όταν είναι απαραίτητο με νέες επιβλαβείς ουσίες. Αυτή τη στιγμή το Παράρτημα I περιλαμβάνει μόνο οργανοκασσιτερικές ενώσεις που δρουν ως βιοκτόνα σε υφαλοχρώματα (IMO, 2005).

5. Ο ΧΑΛΚΟΣ ΚΑΙ ΤΑ ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ ΒΙΟΚΤΟΝΑ (BOOSTER BIOCIDES)

Μετά την απαγόρευση του TBT στα υφαλοχρώματα, υπήρξε άμεση ανάγκη αντικατάστασής τους με υφαλοχρώματα νέας γενιάς "φιλικότερων" προς το περιβάλλον. Τα υφαλοχρώματα αυτά βασίστηκαν σε κράματα, ανόργανες και οργανικές ενώσεις χαλκού, που σχηματίζουν ιόντα χαλκού με την είσοδο τους στο νερό, τα οποία είναι τοξικά σε οργανισμούς (οστρακοειδή, προνύμφες, πλήθος φυτοπλαγκτονικών οργανισμών). Ωστόσο, ορισμένα είδη φυκιών παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ανθεκτικότητα σε αυτά. Για την προστασία από αυτά τα ανθεκτικά είδη, άρχισαν να προστίθενται στα υφαλοχρώματα βιοκτόνες ενώσεις, ενισχυτικές της δράσης του χαλκού (antifouling booster biocides). Οι περισσότερες από αυτές είναι γνωστά φυτοφάρμακα (ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα ή βακτηριοκτόνα), που χρησιμοποιούνται εδώ και χρόνια στη γεωργία (Voulvoulis, 1999, Thomas and Brooks, 2010).

Υπολογίζεται ότι παγκοσμίως, υπάρχουν μερικές δεκάδες ενισχυτικών βιοκτόνων ουσιών που προστίθενται στα υφαλοχρώματα. Ενδεικτικά, παρατίθεται παρακάτω μία λίστα από αυτές τις ουσίες, που περιλαμβάνει και αυτές που βρίσκουν συχνότερα εφαρμογή (Voulvoulis, 1999, Thomas and Brooks, 2010):

1. Capsaicin
2. Chlorothalonil
3. Cichlofluanid
4. Copper pyrithione (CuPT)
5. Cuprous thiocyanate
6. Densil S-100
7. Dichlofluanid
8. Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT)
9. Diuron
10. Econeal
11. Fluorofolpet
12. Irgarol 1051
13. Sea-Nine 211 (DCOIT)
14. Mancozeb
15. Maneb
16. Naphthenic acid copper salts
17. Polyphase
18. TCMS (2,3,5,6-tetrachloro-4-methylsulfonyl)pyridine
19. TCMTB [2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole]
20. Thiram, tolyfluanid
21. TPBP
22. Zinc pyrithione (ZnPT)
23. Ziram
24. Zineb

Μετά την έναρξη της χρήσης των νεότερων υφαλοχρωμάτων, δημοσιεύθηκε πλήθος εργασιών που απέδειξαν την παρουσία των συνοδευτικών φυτοφαρμάκων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Το Irgarol 1051 και το Diuron είναι από τα τοξικότερα και αποδείχθηκε η συνεργιστική δράση τους με τον χαλκό. Λόγω της ισχυρής τοξικότητας των Irgarol 1051 και Diuron, πολλές χώρες απαγόρεψαν τη χρήση τους σε μικρά σκάφη αναψυχής. Στην Ελλάδα διαπιστώθηκε η παρουσία των Irgarol 1051, Dichlofluanid και Chlorothalonil στα ιζήματα και των Irgarol 1051 και Diuron και των μεταβολιτών τους στο νερό, στα ιζήματα και σε οργανισμούς. Εντυπωσιακό είναι το ότι σε όλα τα δείγματα θαλασσινού νερού και ιζημάτων από τις μαρίνες της Αττικής και το λιμάνι του Πειραιά ανιχνεύθηκαν Irgarol 1051 και Diuron, ενώ για πρώτη φορά διαπιστώθηκε η παρουσία του Irgarol 1051 και σε οργανισμούς (μύδια) (Voulvoulis, 1999, Thomas and Brooks, 2010).

5.1 Ο χαλκός και οι ενώσεις του

Ο χαλκός είναι ένα μέταλλο που ανευρίσκεται και αυτοφυές στη φύση, γνωστό στο άνθρωπο περίπου από το 9000 π.Χ., γι'αυτό είναι το πρώτο από τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή σκευών, εργαλείων και όπλων. Ως ιχνοστοιχείο, είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη και την καλή λειτουργία πολλών ζωικών και φυτικών οργανισμών, αλλά και για την καλή υγεία του ανθρώπινου οργανισμού, με την ημερήσια ενδεδειγμένη δόση να είναι 1-2 mg. Παρ'όλα αυτά, τα υψηλά επίπεδα χαλκού μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία. Η κατανάλωση τροφής με υψηλή συγκέντρωση χαλκού προκαλεί ναυτία και συμπτώματα τροφικής δηλητηρίασης, ενώ η έκθεση σε πολύ υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης χαλκού μπορεί να οδηγήσει σε ανεπίστρεπτες βλάβες στους νεφρούς και το συκώτι (NPI). Για την παραγωγή υφαλοχρωμάτων, οι ενώσεις του χαλκού που χρησιμοποιούνται ευρύτερα σήμερα είναι τα οξείδια του μονοσθενούς και τους δισθενούς χαλκού (Dafforn et al., 2011). Παρακάτω αναφέρονται οι διάφορες ονομασίες με τις οποίες συναντώνται στη βιβλιογραφία και στα εμπορικά σκευάσματα:

1. copper (I) oxide ή cuprous oxide ή dicopper oxide (Cu_2O , οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού)



Εικόνα 22: οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού σε σκόνη, όπως διατίθεται στην αγορά (NCBI, 2020).

2. copper (II) oxide ή cupric oxide (CuO , οξείδιο του δισθενούς χαλκού)



Εικόνα 23: οξείδιο του δισθενούς χαλκού σε σκόνη, όπως διατίθεται στην αγορά (NCBI, 2020)

Στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα οξείδια του χαλκού διαλύονται και απελευθερώνουν ιόντα χαλκού (Cu^+ , Cu^{2+}), τα οποία αποτελούν την κύρια βιοκτόνο μορφή, με υψηλή τοξικότητα για ένα πολύ μεγάλο αριθμό θαλάσσιων οργανισμών. (Omae, 2003, Xie et al. 2005) Τα ιόντα αυτά του χαλκού παρουσιάζουν μεγάλη βιοδιαθεσιμότητα και οι φυσιολογικές τιμές της συγκέντρωσής τους στο θαλασσινό νερό κυμαίνονται μεταξύ 0,5 mg/L και 3,0 mg/L, ενώ το ανώτερο περιβαλλοντικά αποδεκτό επίπεδο είναι τα 5 mg/L (Environmental Quality Standard, EQS). Μετά από μετρήσεις και σχετικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε μολυσμένα νερά, τα επίπεδα χαλκού έχουν βρεθεί πολλές φορές άνω των 21 mg/L. (Hellio, 2009).

Έχοντας την ιδιότητα να δεσμεύεται πολύ γρήγορα στα ιζήματα, ο χαλκός αποτελεί σημαντική απειλή για την βιοποικιλότητα του πυθμένα της θάλασσας, αλλά και των οργανισμών που η διατροφή τους εξαρτάται από τα μαλακά ιζήματα του υδάτινου περιβάλλοντος. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποτελέσει σημαντική απειλή τις κλειστές και απομονωμένες υδάτινες περιοχές, όπως τα λιμάνια, οι μαρίνες και γενικά οι θαλάσσιες περιοχές με μικρή ανανέωση των υδάτων. Πολλές χώρες έχουν ήδη θέσει περιορισμούς στους ρυθμούς απελευθέρωσης χαλκού στη θάλασσα από τα πλοία και σκάφη με επιφάνειες καλυμμένες με αντίστοιχα υφαλοχρώματα. Ο Καναδάς έχει θέσει ως ανώτατο όριο ημερήσιας απελευθέρωσης χαλκού (copper release rate) τα 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, η Δανία έχει θέσει αντίστοιχα όριο τα 200 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ χαλκού σε διάστημα 14 ημερών, ενώ η χρήση υφαλοχρωμάτων με χαλκό έχει απαγορευτεί για τα μικρά σκάφη που πλέουν στη Σουηδική ακτή της Βαλτικής Θάλασσας (Dafforn et al., 2011).

Παρά το γεγονός πως ο χαλκός φαίνεται να μην αποτελεί άμεσο κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου, αφού μόνο η οξεία έκθεση σε αυτόν μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες, η μαζική χρήση σκευασμάτων με βασικό συστατικό τις ενώσεις του χαλκού και η ανεξέλεγκτη απελευθέρωση των ιόντων του στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι λογικό να εγείρουν ανησυχίες σχετικά με την επίδραση που μπορεί να έχει δευτερογενώς. Αυτό μπορεί να συμβεί μέσω της τοξικής του δράσης έναντι θαλάσσιων οργανισμών που άμεσα ή έμμεσα αποτελούν κρίκους της τροφικής αλυσίδας του ανθρώπου (Karlsson, 2008).

Αξίζει να σημειωθεί πως έχουν υπάρξει μελέτες σε ανθρώπινα επιθηλιακά κύτταρα που δείχνουν πως τα νανοσωματίδια των οξειδίων του χαλκού (CuO , Cu_2O) μπορούν να δράσουν τοξικά και να προκαλέσουν κυτταρικές βλάβες και οξειδωτικό στρες. Δεδομένης της ολόένα και μεγαλύτερης ανάπτυξης και διάδοσης της χρήσης των νανοσωματιδίων σε πλήθος εφαρμογών, αλλά και της αποτελεσματικότητας των συγκεκριμένων ενώσεων του χαλκού στα υφαλοχρώματα, πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στο ενδεχόμενο χρήσης τους σε τέτοιου τύπου εφαρμογές (Karlsson, 2008).

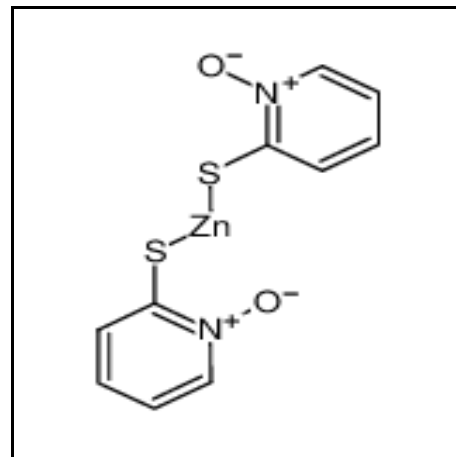
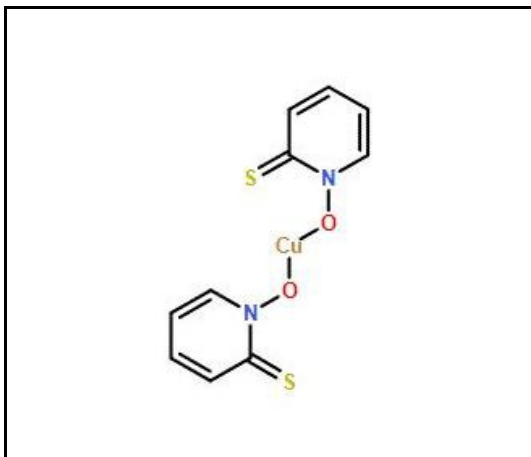
5.2 Ενισχυτικά Βιοκτόνα (Booster Biocides)

Τα ενισχυτικά βιοκτόνα (booster biocides), που χρησιμοποιούνται ευρέως πλέον ως συστατικά των αντιρρυπαντικών υφαλοχρωμάτων, δεν αποτελούν την κύρια δραστική ουσία τους, αλλά προστίθενται σε πολύ μικρότερα του χαλκού ποσοστά, προκειμένου να καλύψουν την αδυναμία δράσης του έναντι συγκεκριμένων θαλάσσιων οργανισμών, κυρίως φυτικών. (Dafforn) Ουσιαστικά, πρόκειται κυρίως για ήδη γνωστά και χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα (ζιζανιοκτόνα, φυκοκτόνα, μικροβιοκτόνα, βακτηριοκτόνα, μυκητοκτόνα) που εξαιτίας των αναγκών μετά την απαγόρευση του TBT, εισήχθησαν και στα υφαλοχρώματα. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, διερευνήθηκε η επικινδυνότητα μερικών εκ των ευρύτερα χρησιμοποιούμενων σήμερα βιοκτόνων (Copper/Zinc Pyrithione - CuPT/ZnPT, Irgarol 1051, Diuron, Chlorothalonil, Dichlofluanid, Sea-Nine 211) (Thomas and Brooks, 2010).

Copper Pyrithione (CuPT), Zinc Pyrithione (ZnPT)

Πρόκειται για οργανομεταλλικά άλατα, μικροβιοκτόνα, που δρουν ως ανασταλτικοί παράγοντες έναντι των μεταβολικών δραστηριοτήτων των οργανισμών-στόχων (Dafforn et al., 2011). Τόσο η πυριθειόνη του χαλκού (copper pyrithione), όσο και η πυριθειόνη του ψευδαργύρου (zinc pyrithione) είναι εξαιρετικά τοξικές ουσίες για πλήθος θαλασσίων οργανισμών, με την πρώτη να χαρακτηρίζεται ως υψηλότερης τοξικότητας (Mochida et al., 2006). Εκτός από τους οργανισμούς στόχους, έρευνες έχουν δείξει πως η τοξική τους δράση επεκτείνεται και σε άλλα θαλάσσια είδη, όπως ψάρια (Λιθρίνι - *Pagrus Major*) και θαλασσινά (Γαρίδες – *Heptacarpus Futilirostris*), ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, επηρεάζοντας σημαντικά την επιβίωσή τους και προκαλώντας οξειδωτικό στρες στις προνύμφες τους (Mochida et al., 2006, Almond and Trombetta, 2000, Zhi et al., 2019).

Παρά την ιδιαίτερα υψηλή τοξικότητά τους, δεν θεωρούνται τόσο επικίνδυνα για το περιβάλλον, εξαιτίας της γρήγορης αποικοδόμησής τους, υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός. Ο χρόνος ημιζωής και των δύο μέσα στο θαλασσινό νερό και υπό το φως του ήλιου κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως λίγες ώρες (Turley et al., 2000). Πειράματα, όμως, έδειξαν πως σε συνθήκες απουσίας ηλιοφάνειας και σε βάθος μεγαλύτερο των δύο μέτρων μέσα στη θάλασσα, πέρα από το οποίο εξασθενεί σημαντικά η επίδραση του ηλιακού φωτός, ο χρόνος ημιζωής τους αυξάνεται σημαντικά και δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη φωτοαποικοδόμηση (Zhi et al., 2019). Επίσης, η πυριθειόνη του ψευδαργύρου (ZnPT) μέσα στο θαλασσινό νερό πολύ εύκολα μετατρέπεται στην πιο τοξική πυριθειόνη του χαλκού (CuPT), λόγω της ασταδούς φύσης της και της ταυτόχρονης περίσσειας ιόντων χαλκού (Cu^+ , Cu^{2+}) που εκλείονται από το υφαλόχρωμα (Zhi et al., 2019).

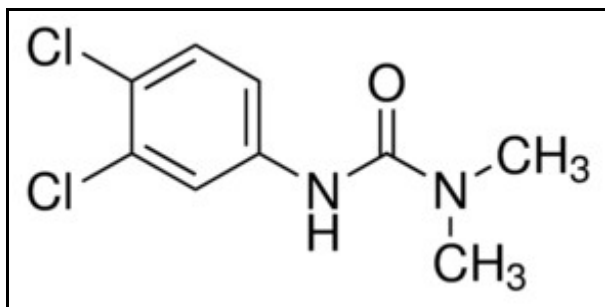


Εικόνες 24 (αριστερά) και 25 (δεξιά): Χημική δομή της πυριθειόνης του χαλκού (αριστερά) και του ψευδαργύρου (δεξιά) (NCBI, 2020).

Η πυριθειόνη του ψευδαργύρου (ZnPT) βρίσκει εφαρμογή και σε προϊόντα που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος, όπως τα αντιπιτυριδικά σαμπουάν, με σημαντική επιτυχία, ωστόσο οι τοξικές της δράσεις για το υδάτινο περιβάλλον είναι αναμφισβήτητες. Δεδομένης της χημικής αστάθειας που παρουσιάζει εντός του θαλασσινού νερού, εκτός από τα ιόντα χαλκού (Cu^+ , Cu^{2+}) μπορεί να αντιδράσει και με άλλα ιόντα μετάλλων (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Na^+), δημιουργώντας ενώσεις άγνωστης ακόμα σταθερότητας και επικινδυνότητας (Zhi et al., 2019). Αντίστοιχα, για την πυριθειόνη του χαλκού (CuPT), λίγα είναι γνωστά για τα παράγωγα της διαδικασίας αποικοδόμησής της στο θαλασσινό νερό, εγείροντας εύλογα ανησυχίες σχετικά με το αν προκύπτουν πιο σταθερές ενώσεις με τοξική δράση. Και οι δυο αυτές ουσίες, λόγω της σταθερότητάς τους σε πιο μεγάλα βάθη, όπου δεν φωτοαποικοδομούνται, έχουν τη τάση να απορροφώνται από τα ιζήματα μαζί και με άλλες χηλικές ενώσεις, που έχουν προκύψει από την αποικοδόμησή τους. Το παραπάνω φαινόμενο καθιστά ιδιαίτερα προβληματική και επικίνδυνη την παρουσία αυτών των ουσιών σε κλειστές θάλασσες και μέρη με μικρή ανανέωση των υδάτων, όπως κολπίσκοι, μαρίνες και λιμάνια (Thomas and Brooks, 2010, Dafforn et al., 2011).

Diuron

Το DCMU (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea), το οποίο κυκλοφορεί υπό την εμπορική ονομασία Diuron, είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο ζιζανιοκτόνο και φυτοκτόνο, που ανήκει στη χημική τάξη των φαινυλουριών. Εκτός από τα υφαλοχρώματα, χρησιμοποιείται και στη γεωργική παραγωγή και η δράση του εντοπίζεται στην αναστολή της φωτοσύνθεσης, μέσω παρεμπόδισης της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Στο θαλάσσιο περιβάλλον εξακολουθεί να δρα έως και έναν χρόνο μετά την έκλυσή του, όμως αξίζει να σημειωθεί πως ο γεωργικός τομέας αποτελεί μακράν των υφαλοχρωμάτων, την κυριότερη πηγή έκλυσης του Diuron στο περιβάλλον (Giacomazzi, 2004).

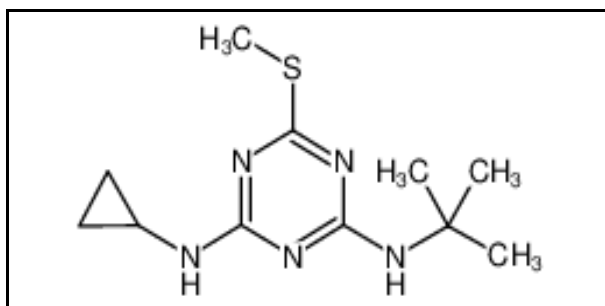


Εικόνα 26: Χημική δομή του DCMU (NCBI, 2020)

Παρά την ιδιαίτερα υψηλή τοξικότητά του, χρησιμοποιείται ευρέως σε παγκόσμια κλίμακα. Τόσο ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA, 2020), όσο και το Εθνικό Κέντρο Βιοτεχνολογικής Πληροφόρησης των ΗΠΑ (NCBI, 2020) χαρακτηρίζουν τη συγκεκριμένη ουσία ως εξαιρετικά τοξική για τον άνθρωπο και τη θαλάσσια ζωή, με μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις για το θαλάσσιο περιβάλλον. Επίσης, την κατατάσσουν στις ύποπτες για καρκινογένεση ουσίες, ενώ βρίσκεται υπό διερεύνηση το ενδεχόμενο να δρα και ως ενδοκρινικός διαταράκτης.

Irgarol 1051 (Cybutryne)

Το ζιζανιοκτόνο με την εμπορική ονομασία Irgarol 1051 (ονομασία δραστικής ουσίας: Cybutryne) αποτελεί μαζί με το Diuron ένα από τα πρώτα ενισχυτικά βιοκτόνα που κλήθηκαν να καλύψουν το κενό που άφησε ο τριβουτυλοκασσίτερος (TBT) στα υφαλοχρώματα (Dafforn et al., 2011). Ανήκει στη χημική τάξη των τριαζινών, βρίσκει εφαρμογή κυρίως ως φυκοκοτόνο και η δράση του οφείλεται στην αναστολή της φωτοσύνθεσης, μέσω παρεμπόδισης της μεταφοράς ηλεκτρονίων (Hall and Gardinali, 2004). Η δράση του, όμως, δεν περιορίζεται μόνο στα φύκη, αλλά επεκτείνεται και σε οργανισμούς που δεν αποτελούν στόχους των υφαλοχρωμάτων, όπως τα κοράλλια, η μαγκρόβια βλάστηση και άλλα είδη υδρόβιων φυτικών οργανισμών, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, ενώ επιτείνεται και από τη μεγάλη σταθερότητά του στο θαλάσσιο περιβάλλον, αφού ο χρόνος ημιζωής του στο θαλασσινό νερό υπερβαίνει τις εκατό (100) ημέρες (Konstantinou and Albanis, 2004 Carbery et al., 2006,). Αξίζει να σημειωθεί πως αρκετά από τα προϊόντα της αποικοδόμησης του Irgarol 1051 επιδεικνύουν μεγαλύτερη τοξικότητα και σταθερότητα στο θαλάσσιο περιβάλλον από την αρχική ουσία (Okamura et al., 2000).

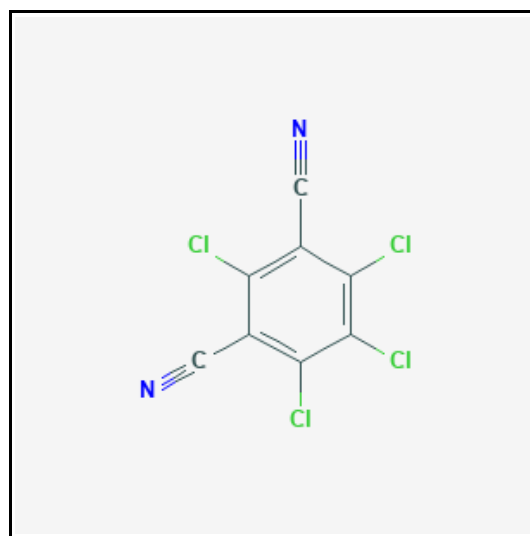
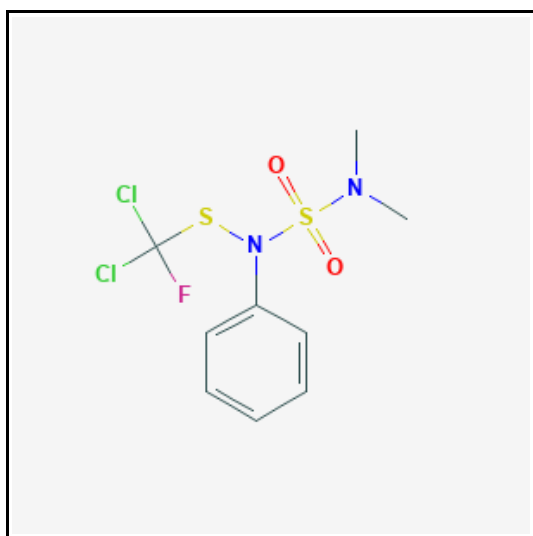


Εικόνα 27: Χημική δομή του Irgarol 1051 (Cybutryne) (NCBI, 2020)

Εκτός από τους θαλάσσιους φυτικούς οργανισμούς, το Irgarol 1051 είναι αποτελεσματικό και έναντι φυτικών οργανισμών του γλυκού νερού, γι'αυτό και έχει εντοπιστεί σε εκβολές ποταμών, με την παρουσία του να οφείλεται αποκλειστικά στη δραστηριότητα των σκαφών (Konstantinou and Albanis, 2004 Carbery et al., 2006). Το Irgarol 1051 αποτελεί πιθανό οικολογικό κίνδυνο για το 95% των θαλασσιών οργανισμών του συνόλου της θαλάσσιας διαστρωμάτωσης (βλέπε εικόνα) σε συγκεντρώσεις άνω των 0,024 µg/L, μία τιμή που έχει ήδη ξεπαραστεί σε πολλές περιοχές παγκοσμίως, π.χ. 1,3 µg/L στην Καραϊβική (Carbery et al., 2006), 0,4 µg/L στη Σουηδία (Dahl and Blanck, 1996), 0,13 µg/L στο Ηνωμένο Βασίλειο (Scarlett et al., 1997), 1,7 µg/L στη Γαλλία (Readman et al., 1993) και 0,3 µg/L στις ΗΠΑ (Sapozhnikova et al., 2007). Παρά τις απαγορεύσεις που υφίστανται για συγκεκριμένες χρήσεις του (π.χ. απαγορευμένο σε σκάφη αναψυχής μήκους άνω των 25μ. στην Ε.Ε), έχει ανιχνευθεί σε μετρήσεις που γίνονται σε θάλασσες διαφόρων χωρών, ανάμεσά τους και η Ελλάδα (Voulvoulis et al., 1999), και φαίνεται πως η επαναιώρηση των ιζημάτων ευνοεί την περαιτέρω μόλυνση των υδάτων με αυτό και με τα προϊόντα της αποικοδόμησής του (Tolhurst et al., 2007). Για το θαλάσσιο περιβάλλον, τόσο το Irgarol όσο και οι μεταβολίτες του είναι αποδεδειγμένα υψηλής τοξικότητας, ωστόσο δεν έχει μελετηθεί σε βάθος το ενδεχόμενο επικινδυνότητας για τον άνθρωπο από την εκτεταμένη απελευθέρωσή του, μέσω των υφαλοχρωμάτων, στις θάλασσες (Dafforn et al., 2011, Readman et al., 1993, Thomas and Brooks, 2010).

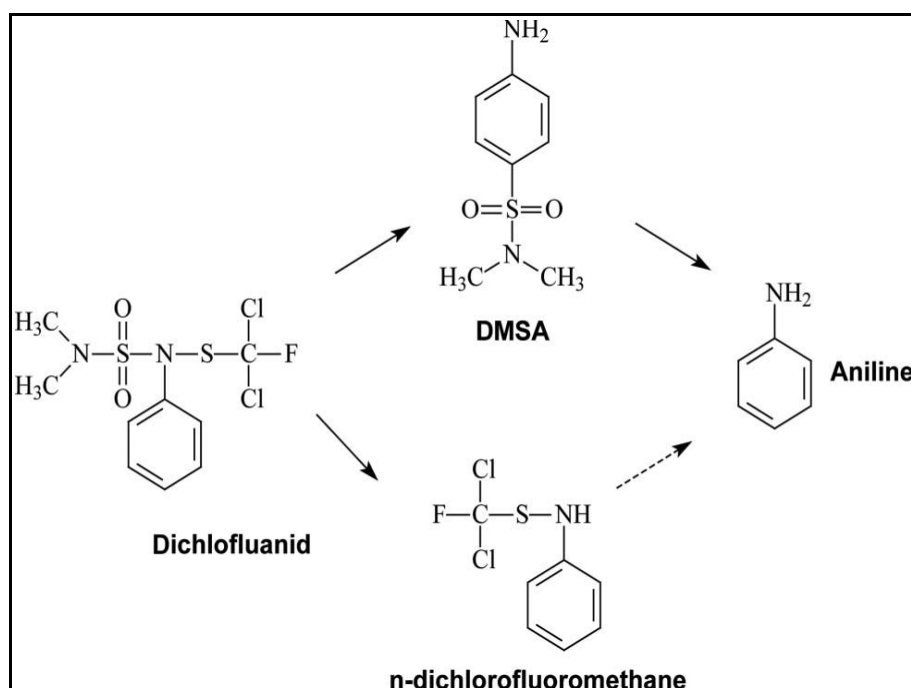
Dichlofluanid και Chlorothalonil

Πρόκειται για οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, που πρωτοεμφανίστηκαν στα μέσα της δεκαετίας του 1960, με ευρύτατη χρήση στην αγροτική παραγωγή παγκοσμίως. Απέναντι στους οργανισμούς στόχους και τα δύο δρουν ως ανασταλτικοί παράγοντες στη μεταφορά ηλεκτρονίων, το μεν Dichlofluanid στη μεταφορά ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση, το δε Chlorothalonil στη μιτοχονδριακή μεταφορά ηλεκτρονίων. Η αποτελεσματικότητά τους στις αγροτικές εφαρμογές ως ζιζανιοκτόνα οδήγησε στην εισαγωγή τους και στα υφαλοχρώματα, όπου δρουν κυρίως έναντι διαφόρων ειδών φυκών και μυκήτων (Dafforn et al., 2011).



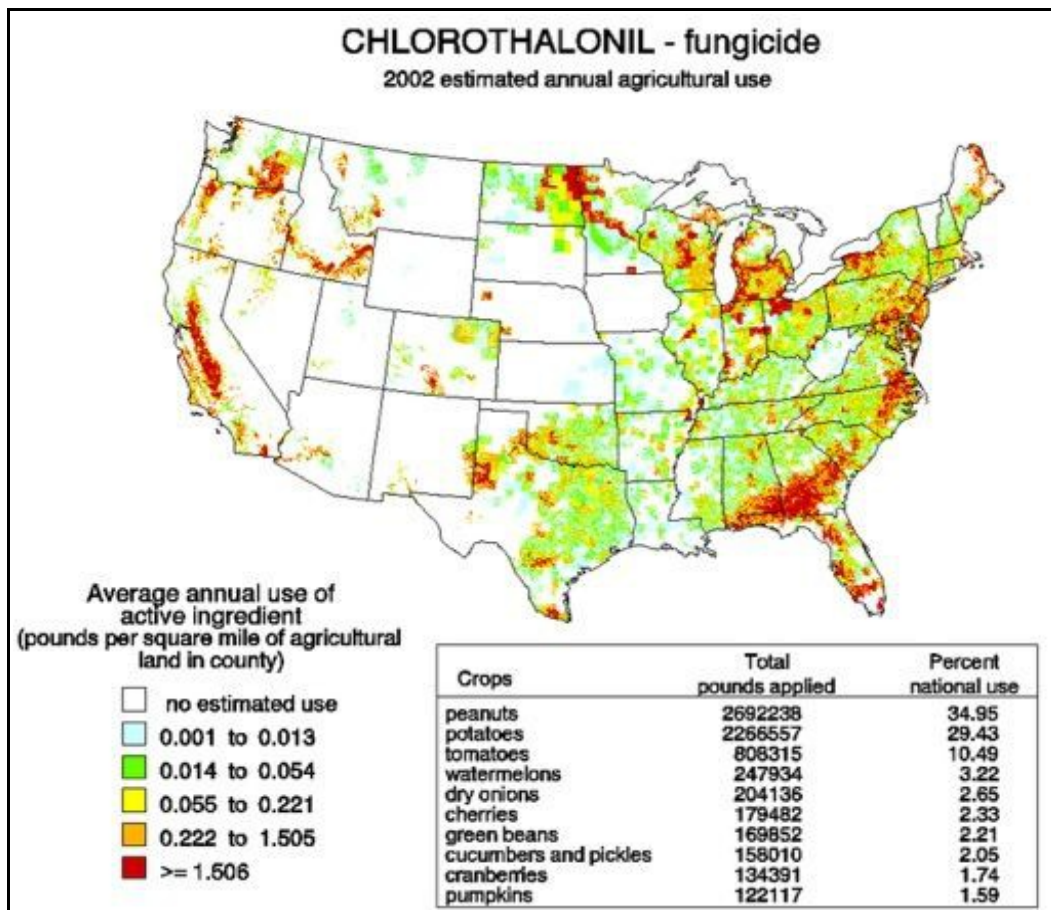
Εικόνες 28 (αριστερά) και 29 (δεξιά): Χημική δομή του Dichlofluanid (αριστερά) και του Chlorothalonil (δεξιά) (NCBI, 2020).

Το Dichlofluanid, που συναντάται και με τις εμπορικές ονομασίες Euparen και Elvaron, χρησιμοποιείται επίσης και ως συντηρητικό στην ξυλεία (Unger et al., 2001). Σχετικά με την τοξικότητά του, αυτή χαρακτηρίζεται ως χαμηλή για τα θηλαστικά, αλλά, με την εξαίρεση των πτηνών, είναι από μέτρια έως πολύ υψηλή για το μεγαλύτερο μέρος της βιοποικιλότητας, συμπεριλαμβανομένων των μελισσών, των σκουληκιών και όλης της υδρόβιας ζωής. Δεν υπάρχουν στοιχεία για ενδεχόμενη δράση του ως ενδοκρινικός διαταράκτης, καρκινογόνο και γενοτοξικό (PPDB, 2020). Η σταθερότητά του στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν υπερβαίνει τις 24 ώρες και αποικοδομείται δίνοντας ως κύρια προϊόντα τα N-dimethyl-N-phenyl-sulphamide (DMSA) και n-dichlorofluoromethane, τα οποία στη συνέχεια δίνουν ως προϊόν την ανιλίνη, γνωστή αρωματική αμίνη με τοξική δράση και στον άνθρωπο μετά από άμεση έκθεση (Thomas and Brooks, 2010, Muir, 1971). Σε παλαιότερες μετρήσεις έχει ανιχνευθεί η παρουσία του τόσο στο Ηνωμένο Βασίλειο όσο και στην Ελλάδα (Voulvoulis et al., 1999, Albanis et al., 2002), αλλά από το 2019 η χρήση του στην Ε.Ε. έχει απαγορευτεί (EU Pesticides Database, 2020).



Εικόνα 30: Αποικοδόμηση του Dichlofluanid και προϊόντα της (Thomas and Brooks, 2010)

Το Chlorothalonil, το οποίο συναντάται και σε προϊόντα με τις εμπορικές ονομασίες Bravo, Echo και Daconil, είναι ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα παγκοσμίως, με ευρύ φάσμα εφαρμογών στην αγροτική παραγωγή, αλλά και στην ξυλεία. Μόνο στις ΗΠΑ, το χρονικό διάστημα μεταξύ 1990 και 1997 υπολογίζεται ότι χρησιμοποιούνταν ετησίως 6-7.000 χιλιάδες τόνοι, καθιστώντας το τρίτο σε χρήση, πίσω μόνο από τον χαλκό και το θείο (US EPA, 1999). Μετά την απαγόρευση του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT), άρχισε και αυτό να βρίσκει εφαρμογές στα υφαλοχρώματα, δεδομένης της γνωστής αποτελεσματικότητάς του στην αγροτική παραγωγή για δεκαετίες. Εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης του, ήδη από το 2001 άρχισε να ανιχνεύεται σε λιμάνια και μαρίνες ανά την Ελλάδα (Πειραιάς, Πάτρα, Θεσσαλονίκη, Χαλκίδα, Άκτιο), κυρίως σε ιζήματα, χωρίς να συνδέεται η παρουσία του με τον αγροτικό τομέα (Albanis et al., 2002).

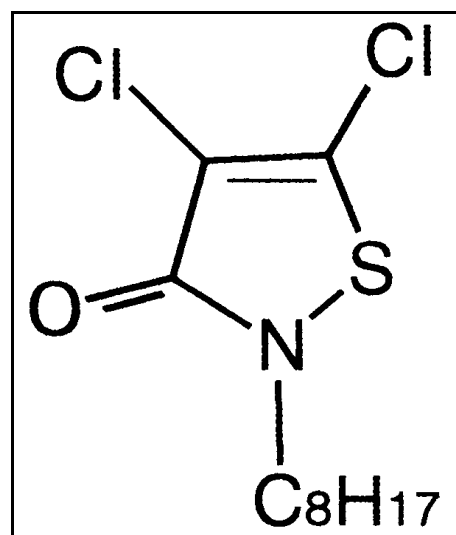
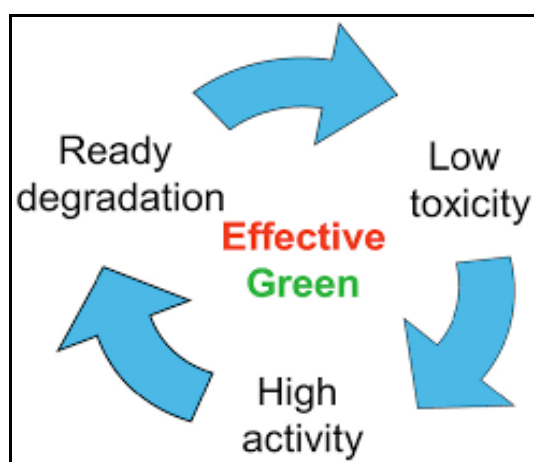


Εικόνα 31: Χρήση του Chlorothalonil στην αγροτική παραγωγή των ΗΠΑ το 2002 (US EPA, 1999)

Σχετικά με την επικινδυνότητά του, η εξαιρετικά υψηλή τοξικότητά του για το θαλάσσιο περιβάλλον είναι ευρέως γνωστή από παλαιότερα, ενώ τα τελευταία χρόνια η τοξική του δράση, εκτός από τα ψάρια και τα αμφίβια, φαίνεται να σχετίζεται και με την απότομη μείωση του πληθυσμού των μελισσών (Carrington, 2019). Γενικά, η χρόνια έκθεση έχει παρατηρηθεί ότι προκαλεί στα ζώα σημαντικές βλάβες και ευνοεί την ανάπτυξη όγκων στους νεφρούς και το στομάχι, μετά από κατανάλωση τροφών με παρουσία Chlorothalonil. Ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC) το έχει ταξινομήσει στις πιθανά καρκινογόνες ενώσεις (2B), ενώ το ίδιο έχει κρίνει και το Γραφείο Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (B2 = επαρκή δεδομένα στα ζώα, αλλά ανεπαρκή στον άνθρωπο) (EPA, 1999). Για τους λόγους αυτούς, όπως συνέβη και με το Dichlofluanid, από το 2019 έχει απαγορευθεί στην Ε.Ε. (Carrington, 2019).

Sea Nine 211 (DCOIT)

Το βιοκτόνο με την εμπορική ονομασία Sea Nine 211, του οποίου η δραστική ουσία συναντάται και με τις ονομασίες DCOIT ή Kathon 930, αποτελεί μία από τις πιο πρόσφατες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν προς αντικατάσταση του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT), μετά την απαγόρευση της χρήσης του τελευταίου σε υφαλοχρώματα. Είναι ένα πολύ αποτελεσματικό και ευρέως φάσματος βιοκτόνο, έναντι μεγάλης ποικιλίας οργανισμών, το οποίο προωθείται ως μία περιβαλλοντικά αποδεκτή λύση, λόγω της γρήγορης αποικοδόμησής του στο θαλάσσιο περιβάλλον (Chen and Lam, 2017, Jacobson, 2000). Η νομοθεσία της Ε.Ε. (Regulation (EU) No 528/2012, 2012) θεωρεί καλό και αποδέχεται ένα αντιρρυπαντικό βιοκτόνο που αποικοδομείται γρήγορα στο θαλάσσιο περιβάλλον και σε μεγάλο εύρος φυσικών συνθηκών, ώστε να μην μπορεί να συσσωρευτεί και να αποτελέσει παράγοντα ρύπανσης, ακόμα και μετά από εκτεταμένη χρήση. Για το DCOIT, μελέτες είχαν δείξει πως ο χρόνος ημιζωής του στο θαλάσσιο περιβάλλον κυμαίνεται από μία (1) ώρα έως και μία (1) ημέρα, αναλόγως των συνθηκών (Jacobson, 2000).



Εικόνες 32 (αριστερά) και 33 (δεξιά): Χαρακτηριστικά ενός καλού υφαλοχρώματος βάσει ευρωπαϊκής νομοθεσίας (αριστερά) και χημική δομή του DCOIT (δεξιά) (Chen and Lam, 2017).

Παρά τη διαφαινόμενη φιλικότητα του Sea Nine απέναντι στο περιβάλλον και στον αντίποδα αυτών των ισχυρισμών, δείγματα από πολλές θαλάσσιες περιοχές έχουν δείξει πως η δράση του και η παρουσία του αργούν πολύ να εξασθενήσουν, γεγονός που φαίνεται να καθορίζεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία, το ηλιακό φως και οι ποσότητες διαλυμένου οξυγόνου. Για παράδειγμα, βάσει δειγματοληψιών και μετρήσεων που διεξήχθησαν σε επιλεγμένες ακτές, μαρίνες και λιμάνια, ο χρόνος που μεσολάβησε για την υποβάθμισή του στο θαλάσσιο περιβάλλον ήταν 2,6 ημέρες στη Δανία (Larsen et al., 2003), πάνω από 4 ημέρες στο Χονγκ-Κονγκ (Chen, 2015a), 10 ημέρες στην Ιαπωνία (Harino, 2005a), 8,5 ημέρες στο Ηνωμένο Βασίλειο (Callow and Willingham, 1996) και 13 ημέρες στην Ελλάδα (Sakkas et al., 2002a). Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός πως, εκτός από το θαλασσινό νερό, ανιχνεύθηκε τόσο σε ιζήματα όσο και σε άλλα βιολογικά δείγματα, δείχνοντας και τάσεις λιποφιλικότητας (Chen and Lam 2017).

Σχετικά με την τοξικότητα του Sea Nine 211 για τους θαλάσσιους οργανισμούς, αυτή τοποθετείται σε επίπεδα αντίστοιχα με αυτή του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) και υψηλότερα από σχεδόν όλα τα ενισχυτικά βιοκτόνα που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υφαλοχρωματισμού (Tsunemasa and Okamura, 2011). Ακόμη, μελέτες έχουν δείξει πως η δράση του συνδέεται άμεσα με την ανάπτυξη οξειδωτικού στρες και την πρόκληση ενδοκρινικών διαταραχών ακόμα και σε θαλάσσιους οργανισμούς που δεν αποτελούν στόχους των προστατευτικών υφαλοχρωμάτων. Οι χρόνιες επιπτώσεις της παρουσίας του στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν έχουν μελετηθεί σε βάθος, όπως το ίδιο συμβαίνει και με την πιθανή συνεργιστική δράση του με άλλα βιοκτόνα (Chen and Lam, 2017).

6. ΕΠΙΚΑΙΡΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΕΕΣ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΛΥΣΕΙΣ

6.1 Τα υφαλοχρώματα που χρησιμοποιούνται στη ναυτιλία σήμερα

Με αφορμή τις αναφορές της διεθνούς, αλλά και της εγχώριας βιβλιογραφίας (Dafforn et al., 2011, Voulvoulis et al., 1999, Thomas and Brooks, 2010, Almeida et al., 2007, Omae, 2003, Κοτρίκλα, 2006, Konstantinou and Albanis, 2004), σχετικά με την επικράτηση των ενώσεων του χαλκού και των ενισχυτικών βιοκτόνων ουσιών ως βασικά συστατικά των υφαλοχρωμάτων σήμερα, κρίθηκε σκόπιμο να συλλεχθούν επικαιροποιημένα στοιχεία για τα εμπορικά σκευάσματα που χρησιμοποιούνται από τη διεθνή ναυτιλία. Για το σκοπό αυτό, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, απεστάλησαν αιτήματα σε ναυτιλιακές εταιρείες, που διαχειρίζονται μεγάλα εμπορικά πλοία, για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τα υφαλοχρώματα που χρησιμοποιούνται στα πλοία τους. Μέσω αυτής της διαδικασίας, κατέστη δυνατό να συγκεντρωθούν πληροφορίες για ένα σημαντικό αριθμό εμπορικών πλοίων, όπως φορτηγά (bulk carriers), δεξαμενόπλοια (tankers) και πλοία μεταφοράς υγροποιημένων αερίων (LPG και LNG), καθώς και για τις εμπορικές ονομασίες των υφαλοχρωμάτων που χρησιμοποιούνται στο καθένα από αυτά. Καταρτίστηκε, έτσι, μία λίστα με προϊόντα, εκ των οποίων επιλέχθηκαν ενδεικτικά τρία (3) που χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο αριθμό από αυτά τα πλοία. Οι εμπορικές ονομασίες των προϊόντων που επιλέχθηκαν είναι οι εξής:

1. INTERSMOOTH 7475 Si – SPC, International Paint Ltd.
2. SeaQuantum Classic S, Jotun Paints Inc.
3. GLOBIC 9000 78950, Hempel A/S

Από τα Δελτία Δεδομένων Ασφαλείας (Safety Data Sheet, SDS) (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ) των προϊόντων αυτών προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες τόσο για τη σύστασή τους, όσο και για την επικινδυνότητά τους.

Σχετικά με τη σύστασή τους επιβεβαιώνεται η κυριαρχία των ενώσεων του χαλκού στην αγορά, καθώς και τα τρία (3) έχουν ως βασικό συστατικό το οξείδιο του μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O , Dicopper Oxide ή Copper (I) Oxide) με περιεκτικότητα <25-50% β/β, ενώ ως ενισχυτικό βιοκτόνο όλα τους περιέχουν Πυριθειόνη του Χαλκού (Copper Pyrithione) σε ποσοστά 1-3,5% β/β. Εκτός από τις δραστικές ουσίες περιέχονται σε αυτά και διάφορες βοηθητικές ουσίες, μεταξύ άλλων αρωματικοί υδρογονάνθρακες (αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο και τολουόλιο), οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), τερεβινθέλαιο ή νέφτι (white spirit), νάφθα, καθαρό χαλκός και άλλα οξείδια του χαλκού, σε ποσοστά που κυμαίνονται από 0,3% έως και 25%.

Εκτός από την εμπορική ναυτιλία, σημαντικό μερίδιο της ναυτιλιακής δραστηριότητας κατέχουν και τα σκάφη αναψυχής (π.χ. Yachts). Για το λόγο αυτό και χάριν πληρότητας, πραγματοποιήθηκε εκτενής αναζήτηση μεταξύ των πιο δημοφιλών υφαλοχρωμάτων για σκάφη από αλουμίνιο, που αποτελούν την πλειοψηφία των σκαφών αναψυχής σήμερα. Επιλέχθηκαν δειγματοληπτικά τρία (3) προϊόντα, που τυγχάνουν ευρείας εφαρμογής και διαθεσιμότητας στην αγορά, από μεγάλες και αναγνωρισμένες εταιρείες του κλάδου αυτού. Οι εμπορικές του ονομασίες είναι οι εξής:

1. Trilux 33 White, International Paint Ltd.
2. Mare Nostrum SP, Jotun Paints Inc.
3. Hempel's Hard Racing TecCel 76880, Hempel A/S

Από τα Δελτία Δεδομένων Ασφαλείας (Safety Data Sheet, SDS) (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ) των προϊόντων αυτών προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες τόσο για τη σύστασή τους, όσο και για την επικινδυνότητά τους.

Σχετικά με τη σύστασή τους επιβεβαιώνεται και εδώ η κυριαρχία των ενώσεων του χαλκού στην αγορά, καθώς τα δύο (2) έχουν ως βασικό συστατικό το οξειδίο του μονοσθενούς χαλκού (Cu_2O , Dicopper Oxide ή Copper (I) Oxide) με περιεκτικότητα $<10-50\%$ β/β, ενώ το τρίτο υφαλόχρωμα έχει ως βασικό συστατικό τον Θειοκυανικό χαλκό (CuSCN). Ως ενισχυτικά βιοκτόνα χρησιμοποιούνται οι Πυριθειόνη του Χαλκού (Copper Pyrithione) και του Ψευδαργύρου (Zinc Pyrithione) σε ποσοστά $1-5\%$ β/β, ενώ σε περιεκτικότητες που αγγίζουν ακόμα και το 25% περιέχονται άλλες δραστικές ή βοηθητικές ουσίες, όπως κολοφώνιο (ρητίνη), αρωματικοί υδρογονάνθρακες (αιθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο και τολουόλιο), οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO), τερεβινθέλαιο ή νέφτι (white spirit), νάφθα, καθαρό χαλκός και άλλα οξείδια του χαλκού.

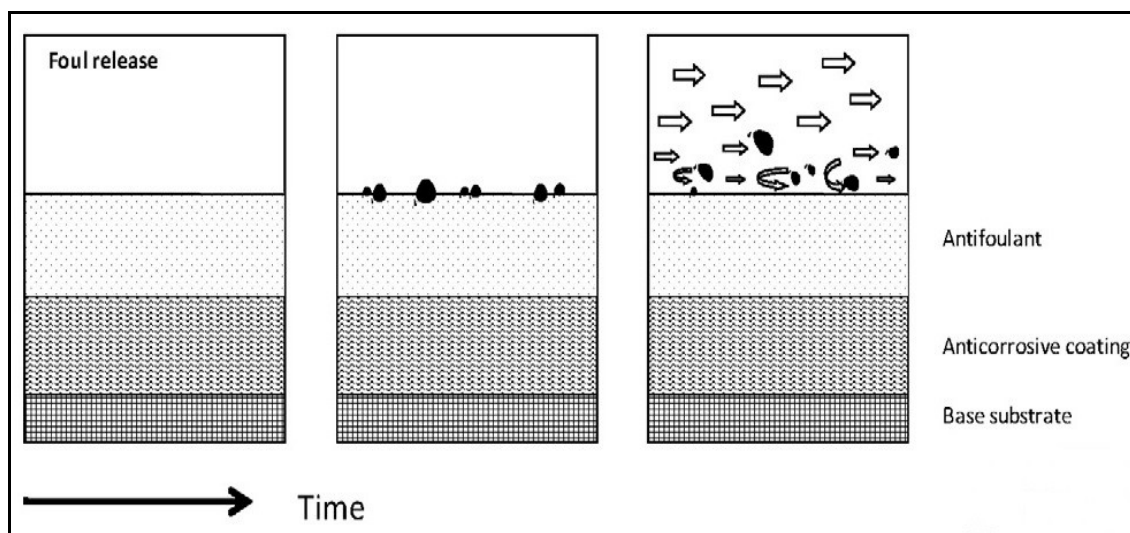
Σχετικά με την επικινδυνότητά τους, όλα τους επισημαίνονται ως επιβλαβή σε περίπτωση κατάποσης και εισπνοής και ικανά να προκαλέσουν σοβαρή οφθαλμική βλάβη και ερεθισμό του δέρματος. Φέρουν, επίσης, ένδειξη υψηλής τοξικότητας για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις, ενώ στις δηλώσεις προφύλαξης δηλώνεται ρητά η αποφυγή ελευθέρωσης στο περιβάλλον.

Βλέπουμε, λοιπόν, ότι επαληθεύεται πλήρως η κυριαρχία των ενώσεων χαλκού και των ενισχυτικών βιοκτόνων στην αγορά υφαλοχρωμάτων και στις εφαρμογές σήμερα, με την Πυριθειόνη του Χαλκού και του Ψευδαργύρου (Copper και Zinc Pyrithiones) να είναι από τις πλέον διαδεδομένες και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες βιοκτόνες ουσίες.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η πρόσβαση σε αυτές τις πληροφορίες δόθηκε υπό την προϋπόθεση της μη δημοσίευσης των στοιχείων των ναυτιλιακών εταιρειών και των αναλυτικών λιστών με πλοία και υφαλοχρώματα, ωστόσο όλα τα στοιχεία αυτά βρίσκονται στη διάθεση του γράφοντος και διαθέσιμα προς επιβεβαίωση από κάθε ενδιαφερόμενο. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ βρίσκονται τα Δελτία Δεδομένων Ασφαλείας για τα πέντε (5) υφαλοχρώματα και η υπουργική απόφαση έγκρισης για ένα (1) ακόμα, όπου παρέχονται στοιχεία σχετικά με τη σύσταση και την επικινδυνότητά τους.

6.2 Εναλλακτικές λύσεις για την αντιμετώπιση της βιορύπανσης

Μετά από την πλήρη απαγόρευση της χρήσης του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) στα προϊόντα υφαλοχρωματισμού των πλοίων και τη σταδιακή αντικατάστασή του από τις ενώσεις του χαλκού και τα ενισχυτικά βιοκτόνα (booster biocides), η έρευνα σχετικά με την φιλικότερη προς το περιβάλλον αντιμετώπιση της ρύπανσης της γάστρας του πλοίου δεν σταμάτησε. Στην κατεύθυνση αυτή συνεχίστηκαν οι προσπάθειες για περαιτέρω ανάπτυξη και βελτίωση των ιδιοτήτων των, ήδη γνωστών εδώ και αρκετά χρόνια, Foul - Release (FR) επιχρισμάτων. Πρόκειται κυρίως για υφαλοχρώματα με βασικό συστατικό σιλικονούχα ελαστομερή και έλαια, τα οποία έχουν ως στόχο να εμποδίσουν τους διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς να προσκολληθούν στη γάστρα του πλοίου και όχι να τους εξοντώσουν. Πιο συγκεκριμένα, με τη χρήση τους επιδιώκεται η δημιουργία μίας κατά το δυνατόν λείας επιφάνειας, με ιδιότητες που να αποτρέπουν την ισχυρή προσκόλληση των θαλάσσιων οργανισμών πάνω της, με αποτέλεσμα όταν το πλοίο κινείται αυτοί να αποκολλώνται, λόγω της αναπτυσσόμενης ταχύτητας και τριβής. Προσφέρουν ουσιαστικά στο πλοίο τη δυνατότητα αυτο-καθαρισμού, όταν κινείται πάνω από κάποια ταχύτητα (IIMS, 2016 Dafforn et al., 2011).

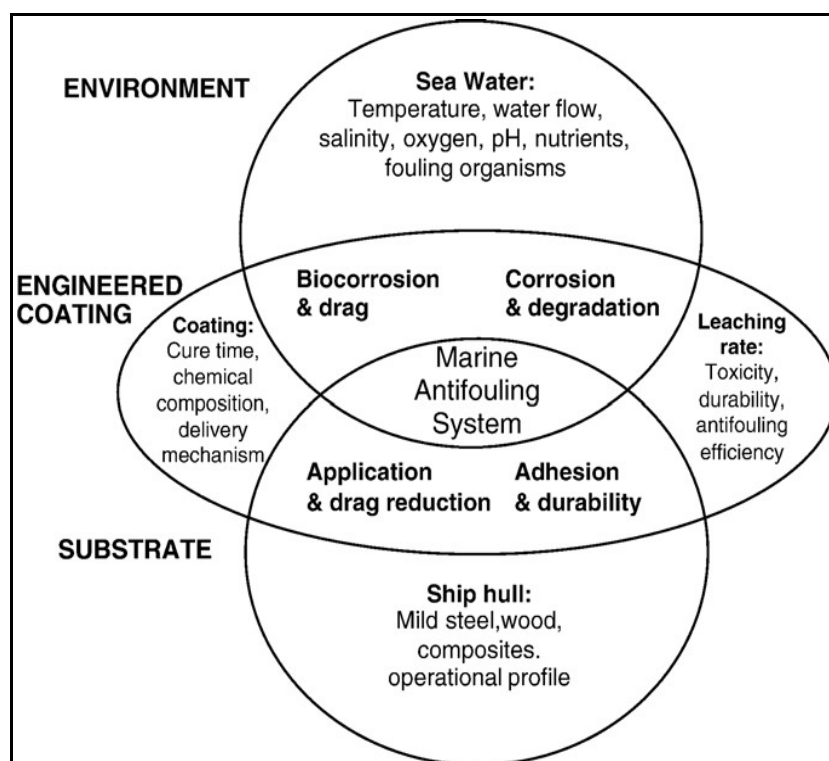


Εικόνα 34: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού λειτουργίας των υφαλοχρωμάτων Foul-Release (Lewis, 1998)

Τα σκευάσματα αυτά δοκιμάστηκαν πρώτη φορά το 1987, άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε πλοία το 1993 και από το 1996 άρχισαν να βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε ταχύπλοα επιβατηγά σκάφη (Hellio, 2009). Στα πλεονεκτήματά τους, εκτός από τη χαμηλή τοξικότητά τους, αξιοσημείωτες είναι η αποτελεσματικότητα και η μεγάλη διάρκεια ζωής (μπορεί να φτάσει τα 5-10 χρόνια). Παρ'όλα αυτά, το σημαντικότερο μειονέκτημά τους είναι πως λειτουργούν προστατευτικά μόνο σε ταχύτητες άνω των δεκαπέντε (15) κόμβων, αλλιώς απαιτείται τακτικός καθαρισμός της γάστρας, γεγονός οικονομικά ασύμφορο. Για το λόγο αυτό, αν και μετά την απαγόρευση του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) η χρήση τους αυξήθηκε σημαντικά, δεν έχουν καταφέρει να εδραιωθούν στην παγκόσμια αγορά, καλύπτοντας περίπου το 10% της χωρητικότητας των πλοίων της εμπορικής ναυτιλίας και πολύ μικρότερο ποσοστό των σκαφών αναψυχής (Hellio, 2009, Dafforn et al., 2011).

Σε πολύ πιο πρώιμο στάδιο έρευνας και ανάπτυξης βρίσκεται η χρήση μηχανισμών ή ουσιών που απαντώνται στη φύση εξυπηρετώντας τον ίδιο σκοπό, για παράδειγμα από ψάρια και δηλαστικά. Εδώ και πολλά χρόνια γίνονται προσπάθειες για ανάπτυξη μεθόδων προστασίας των πλοίων από τη βιορύπανση στην κατεύθυνση της βιομιμητικής (Biomimetics), εστιάζοντας στην ενσωμάτωση φυσικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από θαλάσσιους οργανισμούς και στην κατανόηση της λειτουργίας του δέρματος ψαριών και δηλαστικών, όπως οι καρχαρίες, οι φάλαινες και τα δελφίνια (Hellio, 2009, Gittens et al., 2013). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα ερευνητικά προγράμματα FLIPPER και eShark, με στόχο την κατανόηση των εξαιρετικών τριβολογικών ιδιοτήτων του δέρματος των καρχαριοειδών και των δελφινιών και τη δυνατότητα αξιοποίησής τους σε τεχνολογικές εφαρμογές, όπως η αντιμετώπιση της βιολογικής ρύπανσης στα πλοία (Revolve, 2019).

Εκτός από τη μικροτοπογραφία του δέρματος ψαριών και δηλαστικών, που αντιμετωπίζουν αποτελεσματικά την προσπάθεια άλλων θαλάσσιων οργανισμών να προσκολληθούν πάνω τους, ενδιαφέρον παρουσιάζουν και περιπτώσεις ψαριών ή θαλάσσιων δηλαστικών που εκκρίνουν από το δέρμα τους συγκεκριμένες χημικές ουσίες για τον ίδιο σκοπό. Παρ'όλα αυτά, ακόμα και αν μπορούσαν να αξιοποιηθούν αυτές οι ουσίες, είναι πολύ δύσκολο να βρουν αποτελεσματική εφαρμογή ως ευρέος φάσματος δράσης αντιρρυπαντικά. Μόνο σε συνδυασμό με άλλες φυσικούς μηχανισμούς ίσως είναι δυνατό να φανούν χρήσιμες και σε αυτή την κατεύθυνση κινείται η έρευνα, η οποία ωστόσο θα χρειαστεί αρκετά χρόνια ακόμα για να αποδώσει καρπούς, λόγω της εξαιρετικά πολυπαραγοντικής φύσης του προς επίλυση προβλήματος (Chambers, 2006, Dafforn et al., 2011).



Εικόνα 35: Οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν ένα αντιρρυπαντικό σύστημα προστασίας από τη βιορύπανση (Chambers, 2006)

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

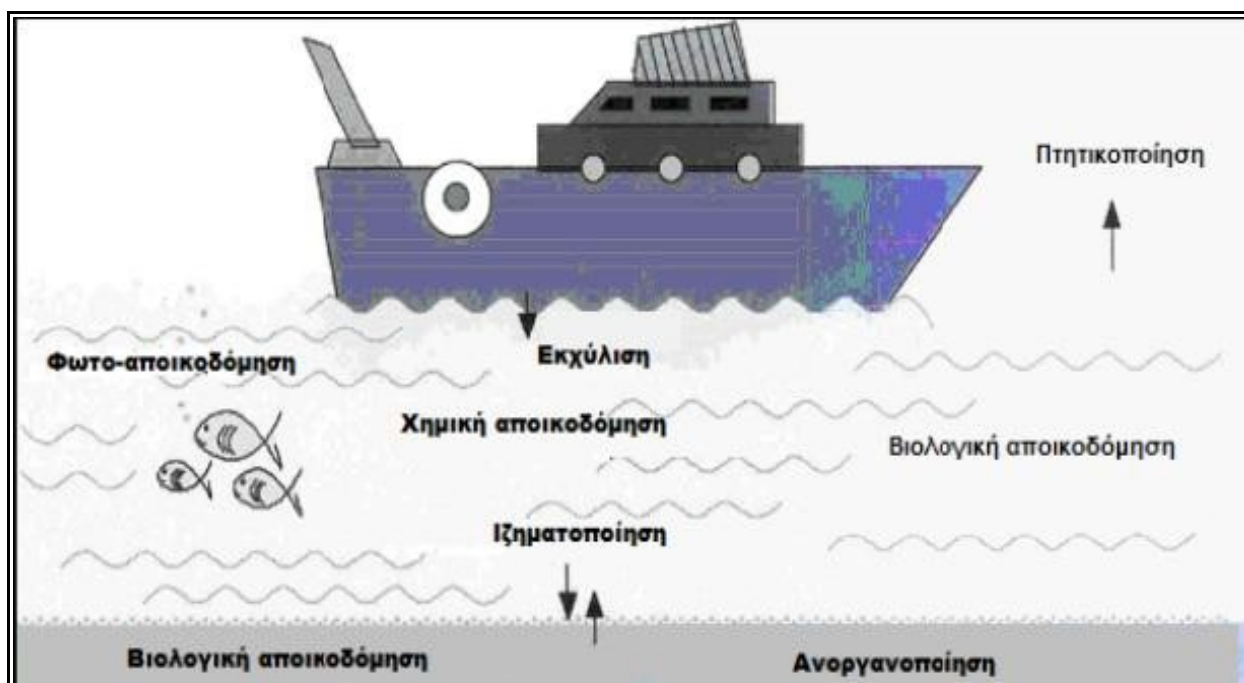
Η βιολογική ρύπανση αποτελεί από αρχαιοτάτων χρόνων μία πολύ σημαντική πρόκληση για τον κόσμο της ναυτιλίας και οι προσπάθειες για την αποτελεσματική και ταυτόχρονα φιλική προς το περιβάλλον αντιμετώπισή της μαίνονται με αμείωτη ένταση. Από τη δεκαετία του 1960 και μετά, η ανακάλυψη των εξαιρετικών ιδιοτήτων των ενώσεων του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) προς αυτή την κατεύθυνση φάνηκε πως θα έλυne μια για πάντα το πρόβλημα αυτό. Με το πέρασμα των χρόνων, όμως, αποδείχθηκε η εξαιρετικά υψηλή τοξικότητά του για το θαλάσσιο περιβάλλον και οι σοβαρές οικολογικές βλάβες που προκαλούσε, που οδήγησαν σταδιακά στην καθολική απαγόρευσή του από το 2008. Παρ'όλα αυτά, ενώ έχουν μεσολαβήσει αρκετά χρόνια από τότε, εξακολουθεί να ανιχνεύεται σε ορισμένες θαλάσσιες περιοχές, ενώ και οι βλάβες που προκάλεσε είναι άγνωστο αν έχουν αποκατασταθεί πλήρως, καθώς η εκτεταμένη χρήση του παγκοσμίως διήρκεσε πάνω από τριάντα (30) χρόνια.

Για την κάλυψη του σημαντικού κενού που δημιουργήθηκε, λόγω της απαγόρευσης των ενώσεων του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT), επανήλθαν στο προσκήνιο οι ήδη χρησιμοποιούμενες ενώσεις του χαλκού, ενισχυμένες πλέον με βιοκτόνες ουσίες. Τα αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα με αυτό το συνδυασμό δραστικών ουσιών εξακολουθούν μέχρι και σήμερα να αποτελούν τα σκευάσματα με την ευρύτερη διάδοση στην αγορά, όπως φαίνεται και από τα παραπάνω επικαιροποιημένα στοιχεία. Οι ιδιότητες και η δράση του χαλκού είναι ευρέως γνωστές και, παρά το γεγονός πως είναι επικίνδυνος κυρίως σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις, δεν πρέπει να αμεληθούν οι επιπτώσεις που μπορεί να έχει η ανεξέλεγκτη απελευθέρωσή του στο θαλάσσιο περιβάλλον. Δεν είναι τυχαίο πως ήδη πολλές χώρες έχουν θέσει ανώτατα όρια απελευθέρωσης χαλκού στο περιβάλλον από τα υφαλοχρώματα, αφού η συσσώρευσή του στα μαλακά ισήματα κλειστών θαλάσσιων περιοχών είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη για την τοπική βιοποικιλότητα. Εκτός αυτού, η τάση της έρευνας και της τεχνολογίας προς την ανάπτυξη των πολλά υποσχόμενων νανοσύνθετων υλικών, που μπορεί να περιλαμβάνουν νανοσωματίδια πολλών μετάλλων, μεταξύ των οποίων και ο χαλκός (Cu), θα πρέπει να εξετάσει σοβαρά την επικινδυνότητά τους, αφού είναι ήδη γνωστή η σημαντική τοξική δράση των νανοσωματιδίων χαλκού για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Οι ενώσεις του χαλκού, ωστόσο, δεν είναι το μείζον πρόβλημα σχετικά με την επικινδυνότητα των υφαλοχρωμάτων για το περιβάλλον. Τα πολλά και διαφορετικά ενισχυτικά βιοκτόνα, που χρησιμοποιούνται προς ενίσχυση του χαλκού στα σκευάσματα αυτά, είναι κυρίως γνωστές χημικές ουσίες με ευρεία χρήση σε άλλες εφαρμογές ως φυτοφάρμακα (ξιζανιοκτόνα, παρασιτοκτόνα, κλπ.), όπως το Diuron ή το Chlorothalonil, ή άλλες βιοκτόνες ουσίες που χρησιμοποιούνται κυρίως για το σκοπό αυτό, όπως το Sea-Nine 211. Σε κάθε περίπτωση πρόκειται για ουσίες οι οποίες στην πλειοψηφία τους παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα στο θαλάσσιο περιβάλλον, κάποιες από αυτές είναι επικίνδυνες και για τον άνθρωπο, ενώ είναι εν πολλοίς άγνωστη η συνεργιστική τους δράση, καθώς επίσης η σταθερότητα και η επικινδυνότητα των προϊόντων της αποικοδόμησής τους στο υδάτινο περιβάλλον. Το παράδειγμα του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) ίσως είναι χρήσιμο να αξιοποιηθεί ως ένα μάθημα, προκειμένου να εξεταστούν εκτενέστερα και πιο προσεκτικά οι πιθανοί κίνδυνοι για το περιβάλλον και τον άνθρωπο από την αλόγιστη χρήση των υφαλοχρωμάτων με χαλκό και ενισχυτικά βιοκτόνα.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής επιλέχθηκε η αναφορά και η διερεύνηση της επικινδυνότητας ορισμένων εκ των δημοφιλέστερων και ευρύτερα χρησιμοποιούμενων ενισχυτικών βιοκτόνων ουσιών, βάσει της συχνότητας που αυτές συναντώνται στη βιβλιογραφία, αλλά και βάσει των επικαιροποιημένων στοιχείων που συλλέχθηκαν πρωτογενώς από την αγορά υφαλοχρωμάτων και τη ναυτιλία. Οι ουσίες Copper Pyrithione, Zinc Pyrithione, Diuron (DCMU), Irgarol 1051 (Cybutryne), Dichlofluanid, Chlorothalonil και Sea-Nine 211 είναι όλες τους τοξικές και επιβλαβείς για το υδάτινο περιβάλλον, γεγονός που προκύπτει τόσο από τις βιβλιογραφικές αναφορές, όσο και από το Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας (Safety Data Sheet) του καθενός.

Τα φυτοφάρμακα Chlorothalonil και Dichlofluanid, μετά από πολλά χρόνια εκτεταμένης χρήσης, κυρίως στον αγροτικό τομέα, αλλά και στα υφαλοχρώματα, απαγορεύτηκαν πρόσφατα, μόλις το 2019 καθολικά στην Ε.Ε. Το Diuron, παρά τις υποψίες για την δράση του ως καρκινογόνο και ως ενδοκρινικός διαταράκτης, εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρέως, με κάποιες χώρες να το έχουν απαγορεύσει μεμονωμένα, ενώ το ίδιο συμβαίνει και με το Irgarol 1051. Τα Copper Pyrithione και Zinc Pyrithione αποτελούν τα πλέον χρησιμοποιούμενα βιοκτόνα σήμερα και είναι αποδεδειγμένη η τοξικότητά τους για το θαλάσσιο περιβάλλον, ενώ τα στοιχεία για την επικινδυνότητα των προϊόντων της αποικοδόμησής τους είναι ελλιπή. Σε ό,τι αφορά το Sea-Nine 211, παρά την προώδησή του ως μίας εκ των φιλικότερων για το περιβάλλον λύσεων, υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις περί μη αμελητέας σταθερότητάς του στο θαλάσσιο περιβάλλον και περί σημαντικής τοξικής δράσης σε αρκετούς θαλάσσιους οργανισμούς. Ωστόσο, οι χρόνιες επιπτώσεις της παρουσίας του στο θαλάσσιο περιβάλλον δεν έχουν μελετηθεί σε βάθος, όπως το ίδιο συμβαίνει και με την πιθανή συνεργιστική δράση του με άλλα βιοκτόνα.



Εικόνα 36: Διεργασίες που υφίστανται τα υφαλοχρώματα στο υδάτινο περιβάλλον (Almeida et al., 2007).

Αυτή τη στιγμή, με βάση στοιχεία του Διεθνούς Οργανισμού Ναυτιλίας, ο παγκόσμιος εμπορικός στόλος μόνο ξεπερνάει σε αριθμό τις εξήντα χιλιάδες (60.000) πλοία, ενώ πολλές δεκάδες χιλιάδες ακόμα αριθμούν τα μικρότερα σκάφη αναψυχής και άλλων χρήσεων. Είναι προφανές, λοιπόν, πως αντίστοιχα πολύ μεγάλες ποσότητες χημικών ουσιών απελευθερώνονται κάθε χρόνο στο θαλάσσιο περιβάλλον, πολλές εκ των οποίων είναι γνωστής επικινδυνότητας για την υδρόβια ζωή, ενώ ορισμένες θεωρούνται επικίνδυνες και για τον άνθρωπο. Παρ'όλα αυτά, οι γνώσεις μας σχετικά με τις επιπτώσεις που μπορεί να έχουν τα διάφορα ενισχυτικά βιοκτόνα μακροπρόθεσμα τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο είναι ακόμα περιορισμένες, λόγω της σχετικά πρόσφατης μετάβασης σε αυτά, μετά και από την απαγόρευση των ενώσεων του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT), ενώ ακόμα πιο λίγες είναι οι πληροφορίες που υπάρχουν σχετικά με τη συνεργιστική δράση που μπορεί να έχουν. Ακόμη, ελάχιστα είναι γνωστά σχετικά με τη δυνατότητα διεύθυνσης των ουσιών αυτών στην τροφική αλυσίδα του ανθρώπου, μέσω της κατανάλωσης θαλάσσιων ειδών που έχουν εκτεθεί σε αυτές, ωστόσο το μάθημα του τριβουτυλοκασσίτερου (TBT) πρέπει να μας κρατά σε διαρκή εγρήγορση και προβληματισμό για πιθανές επιπτώσεις στην υγεία μας.

Η προστασία των πλοίων και των θαλάσσιων κατασκευών από τη βιολογική ρύπανση είναι εξαιρετικά σημαντική για οικονομικούς πρωτίστως λόγους, αλλά και για περιβαλλοντικούς, επειδή μέσω αυτής επιτυγχάνεται σημαντική μείωση στην κατανάλωση καυσίμου, αρκετά μειωμένες εκπομπές καυσαερίων ως άμεση συνέπεια, ενώ αποτρέπεται και η μεταφορά μη γηγενών ειδών σε διαφορετικές και ευαίσθητες θαλάσσιες περιοχές. Οι προσπάθειες για την ανάπτυξη εφαρμογών φιλικότερων προς το περιβάλλον έχουν προσφέρει τα τελευταία χρόνια κάποιες εμπορικά αξιοποιήσιμες λύσεις, όχι όμως ικανές να αντικαταστήσουν επάξια τις ενώσεις του χαλκού και τα ενισχυτικά βιοκτόνα. Επομένως, μέχρι να υπάρξουν αποτελεσματικές και πιο φιλικές προς το περιβάλλον εναλλακτικές, κρίνεται αναγκαίο να μελετηθούν σε μεγαλύτερο βάθος οι κίνδυνοι που ενέχει η αλόγιστη χρήση των διαδεδομένων σήμερα υφαλοχρωμάτων και, όπου κρίνεται πως εκτίθενται σε σοβαρό κίνδυνο το περιβάλλον και ο άνθρωπος, να θεσπίζονται πιο αυστηροί νόμοι, κανονισμοί και περιοριστικά μέτρα, από τις αρμόδιες αρχές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

1. Albanis, T.A., Lambropoulou, D.A., Sakkas, V.A., Konstantinou, I.K. (2002) Antifouling paint booster biocide contamination in Greek marine sediments. *Chemosphere* 48, 475–485
2. Almeida, E., Diamantino, T., & De Sousa, O. (2007), Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Science Direct*, 59, 2-20.
3. Almond, K.M., Trombetta, L.D. (2000), The effects of copper pyrithione, an antifouling agent, on developing zebrafish embryos, *Ecotoxicology*, 25(2): 389-98.
4. Callow, M.E., Willingham, G.L., (1996), Degradation of antifouling biocides. *Biofouling* 10, 239–249.
5. Candries, M. (2000), Paint systems for the marine industry, Notes to complement the external seminar on antifouling. Department of Marine Technology, University of Newcastle-upon-Tyne, 12 December 2000
6. Carbery, K., Owen, R., Frickers, T., Otero, E., Readman, J., (2006), Contamination of Caribbean coastal waters by the antifouling herbicide Irgarol 1051. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 635.
7. Cedric A, Weidenhaupt A, David MM, Muller S, Haderlein S, Schwarzenbach (1997), Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: Effect of pH and Ion Composition. *Environ. Sci. Technol*, 31:2596-2602
8. Chambers, L.D., Walsh, F.C., Wood, R.J.K., Stokes, K.R. (2006), World Maritime Technology Conference, ICMES Proceedings. The Institute of Marine Engineering, Science and Technology, March 2006.
9. Chambers, L.D., Stokes, K.R., Walsh, F.C., Wood, R.J.K. (2006), Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology* 201
10. Chandrinou S, Stasinakis AS, Thomaidis NS, Nikolaou A, Wegener JW (2007), Distribution of organotin compounds in the bivalves of Aegean sea, Greece. *Environ. Int.*, 33:226-232
11. Chen, L., Xu, Y., Wang, W.X., Qian, P.Y., (2015a), Degradation kinetics of a potent antifouling agent, butenolide, under various environmental conditions. *Chemosphere* 119, 1075–1083.

12. Chen, L., Lam, James C.W., (2017), SeaNine 211 as antifouling biocide: A coastal pollutant of emerging concern. *Journal of Environmental Sciences* 61, 68 – 79
13. Cima F, Craig PJ, Harrington C, (2003), *Organometallic compounds in the environment*, Craig PJ, 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd, Sussex, pp 101-194
14. Cockburn Sound Management Council Community Summary Paper (2006): Investigation into tributyltin (TBT) contamination in Cockburn Sound, Summary Report 2006
15. Dahl, B., Blanck, H., (1996), Toxic effects of the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 342–350.
16. Davies, A.G., (2004) *Organotin Chemistry*, Wiley-VCH, New York, 2004 (2nd edition)
17. Evans, S., Birchenough, A. & Brancato, M. (2000), The TBT Ban: Out of the Frying Pan into the Fire? *Marine Pollution Bulletin*, 40(3), 204-211.
18. Fernandes, J.A., William, W.L.C., Jennings, S., Butenschön, M., De Mora L., Frölicher, T.L., Barange, M., Grant, A. (2013), Modelling the effects of climate change on the distribution and production of marine fishes: accounting for trophic interactions in a dynamic bioclimate envelope model. *Global Change Biology*, 19, 2596-2607
19. Fernandes, J. A., Santos, L., Vance, Th., Fileman, T., Smith D., Bishop, J., Viard, F., Queirós, A. M., Merino, G., Buisman, E., Austen M. (2016), Costs and benefits to European shipping of ballast-water and hull-fouling treatment: Impacts of native and non-indigenous species. *Marine Policy*, 64, 148-155
20. Giacomazzi, S., Cochet, N. (2004) Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere* 56, 1021–1032
21. Gittens, J. E., Smith, T. J., Suleiman, R., Akid, R. (2013), Current and emerging environmentally-friendly systems for fouling control in the marine environment. *Biotechnol. Adv.* 31, 1738
22. Gollasch, S., (2002), The importance of ship hull fouling as a vector of species introductions into the North Sea. *Biofouling*, 18, 105-121

23. Hall, L. W. Jr, Giddings, J. M., Solomon, K. R. & Balcomb R. (1999), An Ecological Risk Assessment for the Use of Irgarol 1051 as an Algaecide for Antifoulant Paints. *Critical Reviews in Toxicology*, 29(4), 367-437.
24. Hall Jr., L.W., Gardinali, P. (2004), Ecological risk assessment for Irgarol 1051 and its major metabolite in United States surface waters. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 10, 525–542.
25. Harino, H., Kitano, M., Mori, Y., Mochida, K., Kakuno, A., Arima, S. (2005a) Degradation of antifouling booster biocides in water, *J. Mar.Biol.Ass.UK*85, 33–38.
26. Haynes, D., Ralph, P., Prange, J., Dennison, B. (2000), The impact of the herbicide diuron on photosynthesis in three species of tropical seagrass. *Mar. Pollut. Bull.* 41, 288–293.
27. Hellio, C., Yebra, D. (2009), *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 572–622.
28. Hoch, M. (2001), Organotin compounds in the environment: An overview. *App. Geochem.* 16: 719-743
29. Jacobson, A.H., Willingham, G.L. (2000) .Sea-Nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants. *Sci.Total Environ.* 258, 103–110
30. Kannan, K., Corsolini, S., Focardi, S., Tanabe, S., Tatsukawa, R. (1996), Accumulation pattern of butyltin compounds in dolphin, tuna, and shark collected from Italian coastal waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 31:19-23
31. Kannan, K., Falandysz, J. (1997), Butyltin residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbour porpoise and human tissues from the polish coast of the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 34:203-207
32. Kannan, K., Senthilkumar, K., Giesy, J.P. (1999), Occurrence of butyltin compounds in human blood. *Environ. Sci. Technolo.*, 33:1776-1779
33. Karlsson, H., Gustafsson, J. (2008), Copper Oxide Nanoparticles Are Highly Toxic: A Comparison between Metal Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes. Article in *Chemical Research in Toxicology* 21(9): 1726-32 September 2008
34. KEMI, Swedish Chemicals Agency, (2006), KEMI Report 2/06: Chemical Substances in Antifouling Paints., Sundbyberg, Sweden.

35. Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., (2004), Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. *Environ. Int.* 30, 235–248.
36. Larsen, D.K., Wagner, I., Gustavson, K., Forbes, V.E., Lund, T. (2003), Long-term effect of Sea-Nine on natural coastal phytoplankton communities assessed by pollution induced community tolerance. *Aquat. Toxicol.* 62, 35–44.
37. Lewis, J.A., 1998. Marine biofouling and its prevention on underwater surfaces. *Mater. Forum* 22, 41–61.
38. Maraldo, K., & Dahllöf, I. (2004), Indirect estimation of degradation time for zinc pyrethrin and copper pyrethrin in seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 48, 894–901
39. McCarthy, S.A., Khambaty, F.M. (1994), International dissemination of epidemic *Vibrio cholerae* by cargo ship ballast and other nonpotable waters. *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 2597-2601
40. Mochida, K., Ito, K., Harino, H., Kakuno, A., Fujii, K. (2006), Acute toxicity of pyrethrin antifouling biocides and joint toxicity with copper to red sea bream (*Pagrus major*) and toy shrimp (*Heptacarpus futilirostris*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 3058–3064.
41. Muir, G.D. (1971), *Hazards in the Chemical Laboratory*, The Royal Institute of Chemistry, London.
42. Okamura, H., Aoyama, I., Liu, D., Maguire, R.J., Pacepavicius, G.J., Lau, Y.L. (2000), Fate and ecotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 in the aquatic environment. *Water Res.* 34, 3523–3530.
43. Omae, I. (2003), Organotin antifouling paints and their alternatives, *Appl. Organometal. Chem.* 17:81-105
44. Perrings C., Mooney H., Williamson M., (2010), *Bioinvasions & Globalization – Ecology, Economics, Management and Policy*. Oxford University Press
45. Plutarch, (2013), *Essays and miscellanies, the complete works. Volume 3*. Project Gutenberg
46. Readman, J.W., Kwong, L.L.W., Grondin, D., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Mee, L.D. (1993), Coastal water contamination from a triazine herbicide used in antifouling paints. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1940–1942.

47. Ritsema, R., Laane R.W.P.M. (1990), Dissolved butyltins in fresh and marine waters of the Netherlands in 1989. *Sci. Total Environ.* 105: 149-156
48. Rudel, H. (2003), Case study: Bioavailability of tin and tin compounds, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 56: 180-189
49. Sakkas, V.A., Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. (2002a), Aquatic phototransformation study of the antifouling agent Sea-Nine 211: identification of byproducts and the reaction pathway by gas chromatography–mass spectroscopy, *J. Chromatogr. A* 959, 215–227.
50. Sapozhnikova, Y., Wirth, E., Schiff, K., Brown, J., Fulton, M. (2007), Antifouling pesticides in the coastal waters of Southern California. *Mar. Pollut. Bull.* 54, 1972–1978.
51. Sarradin, P.M., Astruc, A., Sabrier, R., Astruc, M. (1994), Survey of butyltin compounds in Arcachon Bay sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 28:621-628.
52. Scarlett, A., Donkin, M.E., Fileman, T.W., Donkin, P. (1997), Occurrence of the marine antifouling agent Irgarol 1051 within the Plymouth Sound locality: implications for the green macroalga *Enteromorpha intestinalis*. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 645–651.
53. Schernewski, G., Schippmann, B., Walczykiewicz, T. (2014), Coastal bathing water quality and climate change – A new information and simulation system for new challenges. *Ocean Coastal Management*, 101, pp. 53-60.
54. Schultz, M., Bendick, J., Holm, E., & Hertel, W. (2011). Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling*, 27(1), 87-98.
55. Smith, T.W.P, O’Keeffe, E., Aldous, L., Agnolucci, P., 2013, Assessment of Shipping's Efficiency Using Satellite AIS data, UCL Energy Institute.
56. Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Nikolaou, A., Kantifes, A. (2005), Aerobic biodegradation of organotin compounds in activated sludge batch reactors. *Environ. Pollut.*, 134:431-438.
57. Stewart, C., Thompson, J.A.J. (1994), Extensive butyltin contamination in southwestern coastal British Columbia, Canada. *Mar. Pollut. Bull.* 28:601-606.
58. Stephens, P., (1952a), Marine fouling and its prevention -the invention of protective devices, Menasha, Wisconsin: George Banta Publishing.

59. Stephens, P., (1952b), Marine fouling and its prevention, chapter 11. Menasha, Wisconsin: George Banta Co.
60. Swain, G.W., Kovach, B., Touzot, A., Casse, F., Kavanagh, C.J., 2007, Measuring the performance of today's antifouling coatings, J. Ship Prod., 23, 164-170.
61. Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, S., Sakayama, K., Miyazaki, T., Masuno, H. (1999) Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. Environ. Pollut., 106:213-218.
62. Thomaidis, N.S. (2006), Dietary Exposure to Organotin Compounds in Greece from Seafood Consumption, in "Foods to Dye for - Contaminants - sampling, analysis, legal limits", AOAC International Symposium, Cyprus (6-7/11/2006).
63. Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., Gatidou, G., Morabito, R., Massanisso, P., Lekkas, T.D. (2007), Occurrence of organotin compounds in the aquatic environment of Greece. Water Air Soil Pollut., 181:201-210.
64. Thomas, K.V., Brooks, S. (2010), The environmental fate and effects of antifouling paint biocides, Biofouling Vol. 26, No. 1, 73–88.
65. Tolhurst, L.E., Barry, J., Dyer, R.A., Thomas, K.V. (2007), The effect of resuspending sediment contaminated with antifouling paint particles containing Irgarol 1051 on the marine macrophyte *Ulva intestinalis*. Chemosphere 68, 1519–1524.
66. Tsunemasa, N., Okamura, H., (2011), Effects of organotin alternative antifoulants on oyster embryo. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 61, 128–134.
67. Turley, P.A., Fenn, R.J., Ritter, J.C. (2000), Pyrithiones as antifoulants: environmental chemistry and preliminary risk assessment. Biofouling 15, 175–182.
68. Unger, A., Schniewind, A.P., Unger, W. (2001) 7.3.9.1.: Dichlofluanid (N-Dichlorofluoromethylthio-N'-N'-dimethyl-N-phenylsulfamide). Conservation of Wood Artifacts: A Handbook. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. pp. 217–218.
69. Voulvoulis, N., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. (1999), Alternative antifouling biocides, Applied Organometallic Chemistry, Volume 13, Issue 3, March 1999, p.135-143.

70. Willemsen, F., Wegener, J.W., Morabito, R., Pannier, F. (2004), Sources, consumer exposure and risks of organotin contamination in seafood. Final report of the European Commission Research Project "OT-SAFE" (QLK1-2001-01437). Institute for Environmental Studies, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.
71. Xie, Z.C., Wong, N.C., Qian, P.Y., Qiu, J.W. (2005), Responses of polychaete *Hydroides elegans* life stages to copper stress. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 285, 89–96.
72. Yebra, D., Kiil, S., & Dam-Johansen, K. (2004), Antifouling technology – Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress In Organic Coatings*, 50(2), 75-104.
73. Zhi Yang Soon, Jee-Hyun Jung, Mi Jang, Jung-Hoon Kang, Min-Chul Jang, Jae-Seong Lee, Moonkoo Kim (2019), Zinc Pyrithione (ZnPT) as an Antifouling Biocide in the Marine Environment– a Literature Review of Its Toxicity, Environmental Fates, and Analytical Methods. *Water Air Soil Pollut.* 230:310.

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Γατίδου, Γ. (2005), Ανάπτυξη μεθόδων προσδιορισμού βιοκτόνων ουσιών των υφαλοχρωμάτων, μελέτη της τοξικότητάς τους και ανίχνευσή τους στο περιβάλλον, Διδακτορική Διατριβή, Παν. Αιγαίου, Μυτιλήνη.
2. Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, (2001), ΑΠΟΦΑΣΗ αριθ. 2455/2001/EK ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 20ής Νοεμβρίου 2001 για τη θέσπιση του καταλόγου ουσιών προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων και τροποποίησης της οδηγίας 2000/60/EK
3. Καρύδης, Π.Α. (2002), Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου, Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ.
4. Κοτρίκλα, Α.Μ. (2015), Ναυτιλία και Περιβάλλον, Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.
5. Τσελέντης, Β. (2008), Διαχείριση θαλασσίου περιβάλλοντος και ναυτιλία. Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλη.
6. Χανδρινού, Στ. (2006), Προσδιορισμός οργανοκασσιτερικών ενώσεων στα αλιεύματα και εκτίμηση της διατροφικής έκθεσης των Ελλήνων σε αυτές τις ενώσεις, Ερευνητική εργασία ειδίκευσης "Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος", Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Διαδικτυακή Βιβλιογραφία

1. ABS (2013), Ship Energy Efficiency Measures, Status and Guidance. <http://www.eagle.org/eagleExternalPortalWEB/ShowProperty/BEA%20Repository/References/Capability%20Brochures/ShipEnergyEfficiency> (ανάκτηση 23/1/2020)
2. Alchetron (2018), <https://alchetron.com/Amphibalanus-1688990-W> (ανάκτηση 14/3/2020)
3. Australian Government, Department of Primary Industries (2018) <http://www.dpi.nsw.gov.au/fishing/pests-diseases/marine-pests/found-in-australia/japanese-seaweed-wakame-undaria-pinnatifida> (ανάκτηση 16/3/2020)
4. Carrington, Damian (2019), <https://www.theguardian.com/environment/2019/mar/29/eu-bans-widely-used-pesticide-over-safety-concerns> (ανάκτηση 11/3/2020)
5. Cathodic Marine Engineering (2019), <https://cathodicme.com> (ανάκτηση 20/4/2020)
6. ECHA, Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA, <https://echa.europa.eu/el/substance-information/-/substanceinfo/100.005.778>
7. EU Pesticides Database (2020) <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.detail&language=EN&selectedID=1212> (ανάκτηση 10/4/2020)
8. Greenpeace (2013), <https://wayback.archive-it.org/9650/20191104123851/http://p3-raw.greenpeace.org/international/en/news/Blogs/makingwaves/late-lessons-but-lessons-we-must-learn/blog/43890/> (ανάκτηση 26/2/2020)
9. Goettlich P. (2001), <http://www.mindfully.org/Pesticide/EDs-PWG-16jun01.htm> (ανάκτηση 25/10/2019)
10. International Maritime Organization (IMO) (2001), <http://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Biofouling/Pages/default.aspx> (ανάκτηση 12/3/2020)

11. International Maritime Organization (IMO) (2005), Antifouling Systems. International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships, IMO website <http://www.imo.org/> (ανάκτηση 12/3/2020)
12. International Maritime Organization (IMO) (2008), Summary of the status of conventions as at 31 May 2007, <http://www.imo.org/> (ανάκτηση 12/3/2020)
13. IIMS (International Institute of Marine Surveying) (2016) <https://www.iims.org.uk/updated-third-generation-silicone-fouling-release-coatings/> (ανάκτηση 18/4/2020)
14. Marine Information Services (MIS) (2007) <http://www.mis.gr/main/content/view/332/82/lang,en/> (ανάκτηση 12/3/2019)
15. NCBI (National Center for Biotechnology Information) (2020), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (ανάκτηση 17/4/2020)
16. OzCoast and OzEstuaries (Australia's online coastal information portal), (2007) https://ozcoasts.org.au/indicators/biophysical-indicators/imposex_frequency/ (ανάκτηση 25/1/2020)
17. PPDB (Pesticide Properties DataBase, University of Hertfordshire) (2020) <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> (ανάκτηση 13/4/2020)
18. Revolve (2019), <https://revolve.media/the-biomimetic-hull/> (ανάκτηση 20/4/2020)
19. Smithsonian Marine Station at Fort Pierce (2007), http://www.sms.si.edu/irlspec/perna_viridis.htm (ανάκτηση 15/3/2020)
20. Shutterstock (2015), <https://www.shutterstock.com/video/clip-2140307-stock-footage-european-fan-worm-sabella-spallanzanii.html> (ανάκτηση 20/3/2020)
21. US EPA (1999), <https://www.epa.gov/oppsrrdl/REDs/0097red.pdf> (ανάκτηση 5/11/2019)
22. WWF (2006), <http://www.speciation.net/News/TBT-from-antifouling-paint-is-still-endangering-marine-life-says-WWF-;/2006/10/11/2445.html> (ανάκτηση 17/3/2020)
23. WWF (2007), https://www.wwf.org.uk/news/n_0000004181.asp (ανάκτηση 2/12/2019)



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΓΕΝΙΚΗ Δ/ΝΣΗ ΓΕΩΡΓΙΑΣ
Δ/ΝΣΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΦΥΤ. ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΚΤΟΝΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

Αθήνα, 28-12-2017

Αριθ.πρωτ.: 13506/131414

Ταχ. Δ/ση: Συγγρού 150
Ταχ.Κώδικας: 176 71, Καλλιθέα, Αθήνα
TELEFAX: 210 9212 090
Πληροφορίες: Ε. Θραψανάκη
Τηλέφωνο: 210 9287249

ΠΡΟΣ: International Paint (Hellas) SA
Λεωφ. Βουλιαγμένης 599,
164 52 Αργυρούπολη

**ΘΕΜΑ: Χορήγηση οριστικής έγκρισης στο βιοκτόνο (Αντιρρυπαντικό) INTERSMOOTH 7475Si SPC.
Α Π Ο Φ Α Σ Η
Ο ΥΦΥΠΟΥΡΓΟΣ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Έχοντας υπόψη:

1. Τις διατάξεις του κανονισμού (ΕΕ) αριθ. 528/2012 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 22ας Μαΐου 2012 σχετικά με τη διάθεση στην αγορά και τη χρήση βιοκτόνων και ειδικότερα το άρθρο 89 παρ. 2.
2. Τη με αριθ. 4616/52519/2016 ΚΥΑ (Β' 1367) με θέμα «Καθορισμός συμπληρωματικών μέτρων για την εφαρμογή του Κανονισμού (ΕΕ) αριθ. 528/2012 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 22ας Μαΐου 2012, σχετικά με τη διάθεση στην αγορά και τη χρήση βιοκτόνων».
3. Τη με αριθ. 132428/2009 (Β' 2110) Απόφασή μας για τον «καθορισμό απαιτήσεων για την έγκριση Βιοκτόνων Προϊόντων που με βάση το Π.Δ. 205/2001 (Α' 160) όπως ισχύει, ανήκουν στους τύπους προϊόντων 8, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 21 και 23».
4. Τον κανονισμό 1272/2008/ΕΚ (CLP) με θέμα την «ταξινόμηση επισήμανση και συσκευασία μειγμάτων», όπως ισχύει.
5. Το Π.Δ. 63/2005 (Α' 98) «Κωδικοποίηση της νομοθεσίας για την Κυβέρνηση και τα κυβερνητικά όργανα».
6. Το Π.Δ. 97/2017 (Α' 138) «Οργανισμός Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων».
7. Τις διατάξεις του Π.Δ. 73/2015 (Α' 116) «Διορισμός Αντιπροέδρου της Κυβέρνησης, Υπουργών, Αναπληρωτών Υπουργών και Υφυπουργών».
8. Τις διατάξεις του Π.Δ. 125/2016 (Α' 210) «Διορισμός Υπουργών, Αναπληρωτών Υπουργών και Υφυπουργών».
9. Τη με αριθ. 638/128269/05.12.17 (Β' 4250) κοινή Απόφαση του Πρωθυπουργού και του Υπουργού Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων με θέμα «Τροποποίηση απόφασης ανάθεσης αρμοδιοτήτων στον Υφυπουργό Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων Βασίλειο Κόκκαλη».
10. Τη με αριθ. πρωτ. 11842/136127/8-12-2015 αίτηση της ενδιαφερόμενης εταιρείας.
11. Το με αριθ. πρωτ.13506/131414/6-12-2017 πρωτόκολλο εξέτασης του φακέλου.

Αποφασίζουμε

Ι. Χορηγούμε οριστική έγκριση με αριθμό **ΤΠ21-0229** στο βιοκτόνο με τα ακόλουθα στοιχεία:

1. **Εμπορικό όνομα:** INTERSMOOTH 7475Si SPC

2. **Μορφή:** υγρό

3. **Εγγυημένη σύνθεση:**

	RED BEA847	BROWN BEA844
Dicopper oxide	35.28% β/β	35.78% β/β
copper pyrrithione	3.30% β/β	3.35% β/β
Βοηθ. ουσίες	59.07% β/β	58.49% β/β

4. **Περιεκτικότητα** της τεχνικά καθαρής δραστικής ουσίας σε καθαρή δραστική ουσία:

Dicopper oxide 94.2 % min, copper pyrrithione 95% min.

5. **Παρασκευαστές των δ.ο.:** Dicopper oxide :Regulatory Compliance Limited (Acting for American Chemet Corporation (United States), UK,
copper pyrrithione: Lonza Cologne GmbH, Germany

6. **Κάτοχος της έγκρισης:** International Paint (Hellas) SA, Λεωφ. Βουλιαγμένης 599, 164 52 Αργυρούπολη.

7. **Παρασκευαστής του σκευάσματος:** International Paint Ltd, Stoneygate Lane, Felling, Gateshead, UK, Ne10 JY.

8. **Εργοστάσιο παρασκευής του σκευάσματος:** International Paint Ltd.

9. **Εργοστάσιο συσκευασίας του σκευάσματος:** International Paint Ltd.

10. **Συσκευασία: Είδος– μέγεθος:** Δοχεία των 20li

Υλικό: Δοχεία από χάλυβα.

11. **Στόχος για τον οποίο προορίζεται.**

Αντιρρυπαντικό προϊόν για τον έλεγχο της ανάπτυξης και της εναπόθεσης ρυπαντικών οργανισμών (μικροβίων και ανώτερων μορφών φυτικών ή ζωικών ειδών) σε σκάφη.

12. **Τρόπος εφαρμογής.**

Πριν τη χρήση ζητήστε και διαβάστε το Δελτίο Τεχνικών Προδιαγραφών.

Μέθοδος εφαρμογής: Ψεκασμός χωρίς αέρα, βούρτσα, ρολό.

Θεωρητική κάλυψη: Ψεκασμός χωρίς αέρα 6.67 m²/l @ 90 μικρών

Θεωρητική κάλυψη: Πινέλο, ρολό 10 m²/l @ 75 μικρών.

13. **Φάσμα δράσης:**

ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ	ΣΤΟΧΟΙ	ΔΟΣΕΙΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ
Εξωτερική επιφάνεια ποντοπόρων πλοίων	Θαλάσσιοι ρυπαντικοί οργανισμοί και ζωικές επιστρώσεις.	7.3m ² /l (βούρτσα, ρολό) 3.7m ² /l (ψεκασμό)	Καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου

Επισήμανση σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1272/2008**15. Εικονογράμματα κινδύνου****16. Προειδοποιητική λέξη : Κίνδυνος****17. Δηλώσεις επικινδυνότητας**

H226: Υγρό και ατμοί εύφλεκτα.

H302: Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης.

H332: Επιβλαβές σε περίπτωση εισπνοής

H318 Προκαλεί σοβαρή οφθαλμική βλάβη

H315: Προκαλεί ερεθισμό του δέρματος.

H410: Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις

Περιέχει: οξείδιο του διχαλκού (I), ξυλόλιο, μίγμα ισομερών δις(1-υδροξυ-1H-πυριдино-2-θειονατο-O,S) χαλκός..

Πριν τη χρήση διαβάστε το Δελτίο Δεδομένων Ασφάλειας.

18. Δηλώσεις προφύλαξης

P102 Μακριά από παιδιά

P210 Μακριά από θερμότητα, θερμές επιφάνειες, σπινθήρες, γυμνή φλόγα και άλλες πηγές ανάφλεξης. Μην καπνίζετε

P260 Μην αναπνέετε σκόνη/ αναθυμιάσεις/ αέρια/ συγκεντρώσεις σταγονιδίων / ατμούς/ εκνεφώματα

P271 Να χρησιμοποιείται μόνο σε ανοικτό ή καλά αεριζόμενο χώρο.

P272 Τα μολυσμένα ενδύματα εργασίας δεν πρέπει να βγαίνουν από το χώρο εργασίας

P270 Μην τρώτε πίνετε ή καπνίζετε όταν χρησιμοποιείτε αυτό το προϊόν.

P280 Να φοράτε προστατευτικά γάντια και μέσα προστασίας για τα μάτια και το πρόσωπο.

P273 Να αποφεύγεται η ελευθέρωση στο περιβάλλον.

P391 Μαζέψτε τη χυμένη ποσότητα

P501 Διάθεση του περιεχομένου/περιέκτη σύμφωνα με τους τοπικούς/εθνικούς κανονισμούς

Όταν ο εξαερισμός είναι ανεπαρκής, να φοράτε κατάλληλο αναπνευστήρα.

19. Πρώτες βοήθειες-Αντίδοτο

P301+P331+ P315 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΚΑΤΑΠΟΣΗΣ: ΜΗΝ προκαλέσετε εμετό. Συμβουλευθείτε / Επισκεφθείτε αμέσως γιατρό

P302+P352 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΟ ΔΕΡΜΑ: Πλύνετε με άφθονο νερό και σαπούνι. Να μην χρησιμοποιούνται διαλύτες ή αραιωτικά για τον καθαρισμό του δέρματος.

P305+P351+P338 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε

P304+P341 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΙΣΠΝΟΗΣ: Εάν ο παθών έχει δύσπνοια, μεταφέρετέ τον στον καθαρό αέρα και αφήστε τον να ξεκουραστεί σε στάση που διευκολύνει την αναπνοή

P333+P313 Εάν παρατηρηθεί ερεθισμός του δέρματος ή εμφανιστεί εξάνθημα
Συμβουλευθείτε / Επισκεφθείτε γιατρό

P314 Συμβουλευθείτε / Επισκεφθείτε γιατρό εάν αισθανθείτε αδιαθεσία.

Αντίδοτο: Δεν υπάρχει. Ακολουθήστε συμπτωματική θεραπεία.

Τηλέφωνο Κέντρου Δηλητηριάσεων: 210 7793777

20. Συνθήκες αποθήκευσης- Χρονική σταθερότητα :

- **P403+P233** Αποθηκεύεται σε καλά αεριζόμενο χώρο. Ο περιέκτης διατηρείται ερμητικά κλειστός
Διατηρείται σταθερό, για 6 μήνες από την ημερομηνία παρασκευής, σε ξηρό χώρο, μακριά από πηγές θερμότητας και ανάφλεξης.
Μετά από αυτό το διάστημα η ποιότητα του χρώματος πρέπει να επανελέγχεται.

21. Καταστήματα πώλησης: .

II. Κείμενο Ετικέτας:

- α. Να είναι σύμφωνο με το άρθρο 69 του κανονισμού (ΕΕ) αριθ. 528/2012 και με την παρούσα απόφαση.
- β. Για κάθε συσκευασία, πριν από τη διάθεσή της στην Ελληνική αγορά, να προσκομίζεται στην Υπηρεσία η τελική ετικέτα της.

III. Με την επιφύλαξη του αρθ.89 παρ. 2 του κανονισμού (ΕΕ) αριθ. 528/2012, η παρούσα έγκριση ισχύει:

A) μέχρι να εγκριθεί η δραστική ουσία Dicopper Oxide, που περιέχεται στο **INTERSMOOTH 7475Si SPC** για ΤΠ21 και συγκεκριμένα έως την ημερομηνία έγκρισής της που θα ορίζει ο εκτελεστικός κανονισμός της επιτροπής σύμφωνα με το αρθ. 9 του κανονισμού (ΕΕ) αριθ. 528/2012.

B) μέχρι να εκδοθεί η έγκριση του προϊόντος, σύμφωνα με τον ως άνω κανονισμό σε περίπτωση συμμόρφωσης του κατόχου με το άρθρο 89, παρ 3 αυτού.

Ο
ΥΦΥΠΟΥΡΓΟΣ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΚΟΚΚΑΛΗΣ

SAFETY DATA SHEET



SeaQuantum Classic S

Section 1. Identification

GHS product identifier	: SeaQuantum Classic S
Product code	: 19280
Product description	: Paint.
Other means of identification	: Not available.
Product type	: Liquid.
Supplier's details	: Jotun Paints, Inc. 9203 Highway 23 Belle Chasse, LA 70037 Telephone: (800) 229-3538 or +1 504-394-3538 SDSJotun@jotun.com
Emergency telephone number (with hours of operation)	: 1-800-424-9300 (Staffed 24/7)

Section 2. Hazards identification

OSHA/HCS status	: This material is considered hazardous by the OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200).
Classification of the substance or mixture	: FLAMMABLE LIQUIDS - Category 3 ACUTE TOXICITY (oral) - Category 4 ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 4 SKIN IRRITATION - Category 2 SERIOUS EYE DAMAGE - Category 1 SKIN SENSITIZATION - Category 1 SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (SINGLE EXPOSURE) (Respiratory tract irritation) - Category 3 SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (REPEATED EXPOSURE) (hearing organs) - Category 2 AQUATIC HAZARD (ACUTE) - Category 1 AQUATIC HAZARD (LONG-TERM) - Category 1

GHS label elements

Hazard pictograms



Signal word

Hazard statements

: Danger.
: Flammable liquid and vapor.
: Harmful if swallowed or if inhaled.
: Causes serious eye damage.
: Causes skin irritation.
: May cause an allergic skin reaction.
: May cause respiratory irritation.
: May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure. (hearing organs)
: Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

Precautionary statements

Date of issue	: 29.03.2019
----------------------	--------------

1/15

Section 2. Hazards identification

Prevention	: Wear protective gloves. Wear eye or face protection. Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. No smoking. Keep container tightly closed. Use only outdoors or in a well-ventilated area. Avoid release to the environment. Do not breathe vapor. Do not eat, drink or smoke when using this product. Wash hands thoroughly after handling. Contaminated work clothing must not be allowed out of the workplace.
Response	: Collect spillage. Get medical attention if you feel unwell. IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. Call a POISON CENTER or physician if you feel unwell. IF SWALLOWED: Call a POISON CENTER or physician if you feel unwell. Rinse mouth. IF ON SKIN: Wash with plenty of soap and water. Wash contaminated clothing before reuse. If skin irritation or rash occurs: Get medical attention. IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. Immediately call a POISON CENTER or physician.
Storage	: Store locked up. Store in a well-ventilated place. Keep cool.
Disposal	: Dispose of contents and container in accordance with all local, regional, national and international regulations.
Hazards not otherwise classified	: None known.
Other special considerations	: Antifouling. Active substances: dicopper oxide (CAS 1317-39-1) 43.9 % w/w, copper pyrrhione (CAS 14915-37-8) 1.4 % w/w. Read Technical Data Sheet and Safety Data Sheet before use. Do not reuse empty containers. For professional use only.
In compliance	: IMO Antifouling System Convention compliant (AFS/CONF/26).

Section 3. Composition/information on ingredients

Substance/mixture	: Mixture
Other means of identification	: Not available.

CAS number/other identifiers

CAS number	: Not applicable.
Product code	: 19280

Ingredient name	%	CAS number
dicopper oxide	≥25 - ≤50	1317-39-1
xylene	≥10 - ≤25	1330-20-7
ethylbenzene	≤10	100-41-4
Solvent naphtha (petroleum), light arom.	≤5	64742-95-6
zinc oxide	≤5	1314-13-2
colophony	≤3	8050-09-7
bis(1-hydroxy-1h-pyridine-2-thionato-o,s)copper	≤3	14915-37-8

Any concentration shown as a range is to protect confidentiality or is due to batch variation.

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment and hence require reporting in this section.

Occupational exposure limits, if available, are listed in Section 8.

Section 4. First aid measures

Description of necessary first aid measures

Eye contact	: Get medical attention immediately. Call a poison center or physician. Immediately flush eyes with plenty of water, occasionally lifting the upper and lower eyelids. Check for and remove any contact lenses. Continue to rinse for at least 10 minutes. Chemical burns must be treated promptly by a physician.
--------------------	--

Section 6. Accidental release measures

same hazard as the spilled product. Note: see Section 1 for emergency contact information and Section 13 for waste disposal.

Section 7. Handling and storage

Precautions for safe handling

Protective measures

: Put on appropriate personal protective equipment (see Section 8). Persons with a history of skin sensitization problems should not be employed in any process in which this product is used. Do not get in eyes or on skin or clothing. Do not breathe vapor or mist. Do not ingest. Avoid release to the environment. Use only with adequate ventilation. Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate. Do not enter storage areas and confined spaces unless adequately ventilated. Keep in the original container or an approved alternative made from a compatible material, kept tightly closed when not in use. Store and use away from heat, sparks, open flame or any other ignition source. Use explosion-proof electrical (ventilating, lighting and material handling) equipment. Use only non-sparking tools. Take precautionary measures against electrostatic discharges. Empty containers retain product residue and can be hazardous. Do not reuse container.

Advice on general occupational hygiene

: Eating, drinking and smoking should be prohibited in areas where this material is handled, stored and processed. Workers should wash hands and face before eating, drinking and smoking. Remove contaminated clothing and protective equipment before entering eating areas. See also Section 8 for additional information on hygiene measures.

Conditions for safe storage, including any incompatibilities

: Store in accordance with local regulations. Store in a segregated and approved area. Store in original container protected from direct sunlight in a dry, cool and well-ventilated area, away from incompatible materials (see Section 10) and food and drink. Store locked up. Eliminate all ignition sources. Separate from oxidizing materials. Keep container tightly closed and sealed until ready for use. Containers that have been opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage. Do not store in unlabeled containers. Use appropriate containment to avoid environmental contamination.

Section 8. Exposure controls/personal protection

Control parameters

Occupational exposure limits

Ingredient name	Exposure limits
dicopper oxide xylene	None ACGIH TLV (United States, 3/2018). STEL: 651 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 150 ppm 15 minutes. TWA: 434 mg/m ³ 8 hours. TWA: 100 ppm 8 hours. OSHA PEL (United States, 5/2018). TWA: 435 mg/m ³ 8 hours. TWA: 100 ppm 8 hours. OSHA PEL 1989 (United States, 3/1989). STEL: 655 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 150 ppm 15 minutes. TWA: 435 mg/m ³ 8 hours. TWA: 100 ppm 8 hours.
ethylbenzene	OSHA PEL 1989 (United States, 3/1989). TWA: 100 ppm 8 hours. TWA: 435 mg/m ³ 8 hours. STEL: 125 ppm 15 minutes. STEL: 545 mg/m ³ 15 minutes. NIOSH REL (United States, 10/2016). TWA: 100 ppm 10 hours. TWA: 435 mg/m ³ 10 hours. STEL: 125 ppm 15 minutes.

Date of issue

:29.03.2019

5/15

Section 8. Exposure controls/personal protection

Solvent naphtha (petroleum), light arom.	STEL: 545 mg/m ³ 15 minutes. OSHA PEL (United States, 5/2018). TWA: 100 ppm 8 hours. TWA: 435 mg/m ³ 8 hours. ACGIH TLV (United States, 3/2018). Notes: K TWA: 20 ppm 8 hours. Form: NIOSH REL (United States, 6/2001). TWA: 125 mg/m ³ 10 hours. Form: All forms TWA: 25 ppm 10 hours. Form: All forms ACGIH TLV (United States, 1/2005). TWA: 123 mg/m ³ 8 hours. Form: All forms TWA: 25 ppm 8 hours. Form: All forms OSHA PEL 1989 (United States, 3/1989). TWA: 125 mg/m ³ 8 hours. Form: All forms TWA: 25 ppm 8 hours. Form: All forms
zinc oxide	NIOSH REL (United States, 10/2016). CEIL: 15 mg/m ³ Form: Dust TWA: 5 mg/m ³ 10 hours. Form: Dust and fumes STEL: 10 mg/m ³ 15 minutes. Form: Fume OSHA PEL 1989 (United States, 3/1989). STEL: 10 mg/m ³ 15 minutes. Form: Fume TWA: 5 mg/m ³ 8 hours. Form: Fume TWA: 5 mg/m ³ 8 hours. Form: Respirable fraction TWA: 10 mg/m ³ 8 hours. Form: Total dust OSHA PEL (United States, 5/2018). TWA: 5 mg/m ³ 8 hours. Form: Fume TWA: 5 mg/m ³ 8 hours. Form: Respirable fraction TWA: 15 mg/m ³ 8 hours. Form: Total dust ACGIH TLV (United States, 3/2018). STEL: 10 mg/m ³ 15 minutes. Form: Respirable fraction TWA: 2 mg/m ³ 8 hours. Form: Respirable fraction
colophony	ACGIH TLV (United States, 3/2018). Skin sensitizer. Inhalation sensitizer.
bis(1-hydroxy-1h-pyridine-2-thionato-o,s)copper	None

Appropriate engineering controls : Use only with adequate ventilation. Use process enclosures, local exhaust ventilation or other engineering controls to keep worker exposure to airborne contaminants below any recommended or statutory limits. The engineering controls also need to keep gas, vapor or dust concentrations below any lower explosive limits. Use explosion-proof ventilation equipment.

Environmental exposure controls : Emissions from ventilation or work process equipment should be checked to ensure they comply with the requirements of environmental protection legislation. In some cases, fume scrubbers, filters or engineering modifications to the process equipment will be necessary to reduce emissions to acceptable levels.

Individual protection measures

Hygiene measures : Wash hands, forearms and face thoroughly after handling chemical products, before eating, smoking and using the lavatory and at the end of the working period. Appropriate techniques should be used to remove potentially contaminated clothing. Contaminated work clothing should not be allowed out of the workplace. Wash contaminated clothing before reusing. Ensure that eyewash stations and safety showers are close to the workstation location.

Section 8. Exposure controls/personal protection

- Eye/face protection** : Safety eyewear complying with an approved standard should be used when a risk assessment indicates this is necessary to avoid exposure to liquid splashes, mists, gases or dusts. If contact is possible, the following protection should be worn, unless the assessment indicates a higher degree of protection: chemical splash goggles and/or face shield. If inhalation hazards exist, a full-face respirator may be required instead.
- Skin protection**
- Hand protection** : Chemical-resistant, impervious gloves complying with an approved standard should be worn at all times when handling chemical products if a risk assessment indicates this is necessary. Considering the parameters specified by the glove manufacturer, check during use that the gloves are still retaining their protective properties. It should be noted that the time to breakthrough for any glove material may be different for different glove manufacturers. In the case of mixtures, consisting of several substances, the protection time of the gloves cannot be accurately estimated.
- There is no one glove material or combination of materials that will give unlimited resistance to any individual or combination of chemicals.
The breakthrough time must be greater than the end use time of the product.
The instructions and information provided by the glove manufacturer on use, storage, maintenance and replacement must be followed.
Gloves should be replaced regularly and if there is any sign of damage to the glove material.
Always ensure that gloves are free from defects and that they are stored and used correctly.
The performance or effectiveness of the glove may be reduced by physical/chemical damage and poor maintenance.
Barrier creams may help to protect the exposed areas of the skin but should not be applied once exposure has occurred.
Wear suitable gloves tested to EN374.
Not recommended, gloves(breakthrough time) < 1 hour: neoprene, butyl rubber, PVC
Recommended, gloves(breakthrough time) > 8 hours: nitrile rubber, 4H, Teflon, polyvinyl alcohol (PVA)
- Body protection** : Personal protective equipment for the body should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product. When there is a risk of ignition from static electricity, wear anti-static protective clothing. For the greatest protection from static discharges, clothing should include anti-static overalls, boots and gloves.
- Other skin protection** : Appropriate footwear and any additional skin protection measures should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product.
- Respiratory protection** : Based on the hazard and potential for exposure, select a respirator that meets the appropriate standard or certification. Respirators must be used according to a respiratory protection program to ensure proper fitting, training, and other important aspects of use.

Section 9. Physical and chemical properties

Appearance

- Physical state** : Liquid.
- Color** : Various colors.
- Odor** : Characteristic.
- Odor threshold** : Not available.
- pH** : Not available.
- Melting point** : Not available.
- Boiling point** : Lowest known value: 136.1°C (277°F) (ethylbenzene). Weighted average: 141.85°C (287.3°F)
- Flash point** : Closed cup: 25°C (77°F)
- Evaporation rate** : Not available.
- Flammability (solid, gas)** : Not available.

Date of issue : 29.03.2019

7/15

Section 9. Physical and chemical properties

Lower and upper explosive (flammable) limits	: Not available.
Vapor pressure	: Not available.
Vapor density	: Not available.
Relative density	: 1.75 g/cm ³ 14.6 pounds/gallon
Solubility	: Insoluble in the following materials: cold water and hot water.
Partition coefficient: n-octanol/water	: Not available.
Auto-ignition temperature	: Not available.
Decomposition temperature	: Not available.
Viscosity	: Kinematic (40°C (104°F)): >0.205 cm ² /s (>20.5 mm ² /s)

Section 10. Stability and reactivity

Reactivity	: No specific test data related to reactivity available for this product or its ingredients.
Chemical stability	: The product is stable.
Possibility of hazardous reactions	: Under normal conditions of storage and use, hazardous reactions will not occur.
Conditions to avoid	: Avoid all possible sources of ignition (spark or flame). Do not pressurize, cut, weld, braze, solder, drill, grind or expose containers to heat or sources of ignition.
Incompatible materials	: Reactive or incompatible with the following materials: oxidizing materials
Hazardous decomposition products	: Under normal conditions of storage and use, hazardous decomposition products should not be produced.

Section 11. Toxicological information

Information on toxicological effects

Acute toxicity

Product/ingredient name	Result	Species	Dose	Exposure
dicopper oxide	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	3.34 mg/l	4 hours
	LD50 Oral	Rat	470 mg/kg	-
xylene	LC50 Inhalation Vapor	Rat	20 mg/l	4 hours
	LD50 Oral	Rat	4300 mg/kg	-
	TDLo Dermal	Rabbit	4300 mg/kg	-
ethylbenzene	LC50 Inhalation Gas.	Rabbit	4000 ppm	4 hours
	LD50 Dermal	Rabbit	>5000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	3500 mg/kg	-
bis(1-hydroxy-1h-pyridine-2-thionato-o,s)copper	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	70 mg/m ³	4 hours
	LD50 Oral	Rat	1075 mg/kg	-

Irritation/Corrosion

Product/ingredient name	Result	Species	Score	Exposure	Observation
zinc oxide	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams	-
	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams	-

Sensitization

Not available.

Section 11. Toxicological information

Mutagenicity

Not available.

Carcinogenicity

Not available.

Reproductive toxicity

Not available.

Teratogenicity

Not available.

Specific target organ toxicity (single exposure)

Name	Category	Route of exposure	Target organs
xylene	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation
Solvent naphtha (petroleum), light arom.	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation and Narcotic effects

Specific target organ toxicity (repeated exposure)

Name	Category	Route of exposure	Target organs
ethylbenzene	Category 2	Not determined	hearing organs

Aspiration hazard

Name	Result
xylene	ASPIRATION HAZARD - Category 1
ethylbenzene	ASPIRATION HAZARD - Category 1
Solvent naphtha (petroleum), light arom.	ASPIRATION HAZARD - Category 1

Information on the likely routes of exposure : Not available.

Potential acute health effects

- Eye contact** : Causes serious eye damage.
- Inhalation** : Harmful if inhaled. May cause respiratory irritation.
- Skin contact** : Causes skin irritation. May cause an allergic skin reaction.
- Ingestion** : Harmful if swallowed.

Symptoms related to the physical, chemical and toxicological characteristics

- Eye contact** : Adverse symptoms may include the following:
pain
watering
redness
- Inhalation** : Adverse symptoms may include the following:
respiratory tract irritation
coughing
- Skin contact** : Adverse symptoms may include the following:
pain or irritation
redness
blistering may occur
- Ingestion** : Adverse symptoms may include the following:
stomach pains

Delayed and immediate effects and also chronic effects from short and long term exposure

Short term exposure

Date of issue	: 29.03.2019	9/15
----------------------	--------------	-------------

Section 11. Toxicological information

Potential immediate effects : Not available.

Potential delayed effects : Not available.

Long term exposure

Potential immediate effects : Not available.

Potential delayed effects : Not available.

Potential chronic health effects

Not available.

General : May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure. Once sensitized, a severe allergic reaction may occur when subsequently exposed to very low levels.

Carcinogenicity : No known significant effects or critical hazards.

Mutagenicity : No known significant effects or critical hazards.

Teratogenicity : No known significant effects or critical hazards.

Developmental effects : No known significant effects or critical hazards.

Fertility effects : No known significant effects or critical hazards.

Numerical measures of toxicity

Acute toxicity estimates

Route	ATE value
Oral	999.3 mg/kg
Dermal	6611.5 mg/kg
Inhalation (vapors)	49.59 mg/l
Inhalation (dusts and mists)	3.033 mg/l

Section 12. Ecological information

Toxicity

Product/ingredient name	Result	Species	Exposure
dicopper oxide	Acute LC50 0.075 mg/l Fresh water	Fish - Danio rerio	96 hours
ethylbenzene	Acute EC50 7.2 mg/l	Algae	48 hours
	Acute EC50 2.93 mg/l	Daphnia	48 hours
	Acute LC50 4.2 mg/l	Fish	96 hours
Solvent naphtha (petroleum), light arom.	Acute EC50 <10 mg/l	Daphnia	48 hours
	Acute IC50 <10 mg/l	Algae	72 hours
	Acute LC50 <10 mg/l	Fish	96 hours
zinc oxide	Acute LC50 1.1 ppm Fresh water	Fish - Oncorhynchus mykiss	96 hours
bis(1-hydroxy-1h-pyridine-2-thionato-o,s)copper	Acute EC50 0.022 mg/l	Daphnia	48 hours
	Acute IC50 0.035 mg/l	Algae	120 hours
	Acute LC50 0.0043 mg/l	Fish	96 hours

Persistence and degradability

Product/ingredient name	Aquatic half-life	Photolysis	Biodegradability
dicopper oxide	-	-	Not readily
xylene	-	-	Readily
ethylbenzene	-	-	Readily
Solvent naphtha (petroleum), light arom.	-	-	Not readily
zinc oxide	-	-	Not readily

Date of issue : 29.03.2019

10/15

Section 12. Ecological information

Bioaccumulative potential

Product/ingredient name	LogP _{ow}	BCF	Potential
xylene	3.12	8.1 to 25.9	low
ethylbenzene	3.6	-	low
Solvent naphtha (petroleum), light arom.	-	10 to 2500	high
zinc oxide	-	60960	high
colophony	1.9 to 7.7	-	high

Mobility in soil

Soil/water partition coefficient (K_{oc}) : Not available.

Other adverse effects : No known significant effects or critical hazards.

Section 13. Disposal considerations

Disposal methods : The generation of waste should be avoided or minimized wherever possible. Disposal of this product, solutions and any by-products should at all times comply with the requirements of environmental protection and waste disposal legislation and any regional local authority requirements. Dispose of surplus and non-recyclable products via a licensed waste disposal contractor. Waste should not be disposed of untreated to the sewer unless fully compliant with the requirements of all authorities with jurisdiction. Waste packaging should be recycled. Incineration or landfill should only be considered when recycling is not feasible. This material and its container must be disposed of in a safe way. Care should be taken when handling emptied containers that have not been cleaned or rinsed out. Empty containers or liners may retain some product residues. Vapor from product residues may create a highly flammable or explosive atmosphere inside the container. Do not cut, weld or grind used containers unless they have been cleaned thoroughly internally. Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers.

United States - RCRA Toxic hazardous waste "U" List

Ingredient	CAS #	Status	Reference number
Xylene	1330-20-7	Listed	U239

Section 14. Transport information

	DOT Classification	TDG Classification	Mexico Classification	ADR/RID	IMDG	IATA
UN number	1263	1263	1263	1263	1263	1263
UN proper shipping name	Paint	Paint	Paint	Paint	Paint	Paint
Transport hazard class(es)	3 	3  	3 	3  	3  	3 
Packing group	III	III	III	III	III	III

Date of issue : 29.03.2019

11/15

Section 14. Transport information

Environmental hazards	No.	Yes.	Yes. The environmentally hazardous substance mark is not required.	Yes.	Yes.	Yes. The environmentally hazardous substance mark is not required.
------------------------------	-----	------	--	------	------	--

Additional information

DOT Classification

: Reportable quantity

601.05 lbs / 272.88 kg [41.192 gal / 155.93 L]

Package sizes shipped in quantities less than the product reportable quantity are not subject to the RQ (reportable quantity) transportation requirements.

TDG Classification

: Product classified as per the following sections of the Transportation of Dangerous Goods Regulations: 2.18-2.19 (Class 3), 2.7 (Marine pollutant mark).

The marine pollutant mark is not required when transported by road or rail.

Mexico Classification

: -

ADR/RID

: Tunnel restriction code: (D/E)

Hazard identification number: 30

IMDG

: Emergency schedules (EmS): F-E, S-E

Marine pollutant: Yes.

IATA

: The environmentally hazardous substance mark may appear if required by other transportation regulations.

Special precautions for user

: **Transport within user's premises:** always transport in closed containers that are upright and secure. Ensure that persons transporting the product know what to do in the event of an accident or spillage.

Transport in bulk according to Annex II of MARPOL and the IBC Code

: Not available.

Section 15. Regulatory information

U.S. Federal regulations

: **TSCA 6 proposed risk management:** lead

TSCA 8(a) PAIR: tetraethyl silicate

TSCA 8(a) CDR Exempt/Partial exemption: Not determined

United States inventory (TSCA 8b): Not determined.

Clean Water Act (CWA) 307: ethylbenzene; zinc oxide; lead; cadmium; dicopper oxide; bis(1-hydroxy-1h-pyridine-2-thionato-o,s)copper; copper, [29h,31h-phthalocyaninato(2-)-n29,n30,n31,n32]-, (sp-4-1)-

Clean Water Act (CWA) 311: xylene; ethylbenzene

Clean Air Act Section 112(b) Hazardous Air Pollutants (HAPs)

Ingredient name	CAS number	%
xylene	1330-20-7	16.638
ethylbenzene	100-41-4	5.5459
cadmium	7440-43-9	0.001182

Clean Air Act Section 602 Class I Substances : Not listed

Clean Air Act Section 602 Class II Substances : Not listed

DEA List I Chemicals (Precursor Chemicals) : Not listed

DEA List II Chemicals (Essential Chemicals) : Not listed

Date of issue

: 29.03.2019

12/15

Section 15. Regulatory information

SARA 302/304

Composition/information on ingredients

No products were found.

SARA 304 RQ : Not applicable.

SARA 311/312

Classification : Fire hazard
Immediate (acute) health hazard
Delayed (chronic) health hazard

Composition/information on ingredients

Name	%	Fire hazard	Sudden release of pressure	Reactive	Immediate (acute) health hazard	Delayed (chronic) health hazard
dicopper oxide	≥25 - ≤50	No.	No.	No.	Yes.	No.
xylene	≥10 - ≤25	Yes.	No.	No.	Yes.	No.
ethylbenzene	≤10	Yes.	No.	No.	Yes.	Yes.
Solvent naphtha (petroleum), light arom.	≤5	Yes.	No.	No.	Yes.	No.
colophony	≤3	No.	No.	No.	Yes.	No.
bis(1-hydroxy-1h-pyridine-2-thionato-o,s)copper	≤3	No.	No.	No.	Yes.	No.

SARA 313

Form R - Reporting requirements	Product name	CAS number	%
	dicopper oxide	1317-39-1	≥25 - ≤50
	xylene	1330-20-7	≥10 - ≤25
	ethylbenzene	100-41-4	≤10
	zinc oxide	1314-13-2	≤5
	bis(1-hydroxy-1h-pyridine-2-thionato-o,s)copper	14915-37-8	≤3
	lead	7439-92-1	<0.03
Supplier notification	dicopper oxide	1317-39-1	≥25 - ≤50
	xylene	1330-20-7	≥10 - ≤25
	ethylbenzene	100-41-4	≤10
	zinc oxide	1314-13-2	≤5
	bis(1-hydroxy-1h-pyridine-2-thionato-o,s)copper	14915-37-8	≤3

SARA 313 notifications must not be detached from the SDS and any copying and redistribution of the SDS shall include copying and redistribution of the notice attached to copies of the SDS subsequently redistributed.

State regulations

- Massachusetts** : The following components are listed: XYLENE; DIMETHYLBENZENE; ETHYL BENZENE; ETHYLBENZENE; ZINC OXIDE FUME; TALC; SOAPSTONE; ROUGE DUST; IRON OXIDE DUST
- New York** : The following components are listed: Xylene mixed; Ethylbenzene
- New Jersey** : The following components are listed: XYLENES; BENZENE, DIMETHYL-; ETHYL BENZENE; BENZENE, ETHYL-; ZINC OXIDE; dicopper oxide; COPPER compounds; SOAPSTONE; IRON OXIDE; FERRIC OXIDE; ETHYL ALCOHOL; ALCOHOL
- Pennsylvania** : The following components are listed: BENZENE, DIMETHYL-; BENZENE, ETHYL-; ZINC OXIDE; ZINC OXIDE FUME; dicopper oxide; COPPER COMPOUNDS; ROSIN CORE SOLDER PYROLYSIS PRODUCTS; TALC; SOAPSTONE DUST; IRON OXIDE; DENATURED ALCOHOL; ETHANOL

California Prop. 65

WARNING: This product contains a chemical known to the State of California to cause cancer.

WARNING: This product contains less than 1% of a chemical known to the State of California to cause birth defects or other reproductive harm.

Section 15. Regulatory information

Ingredient name	Cancer	Reproductive	No significant risk level	Maximum acceptable dosage level
ethylbenzene	Yes.	No.	41 µg/day (ingestion) 54 µg/day (inhalation)	No.
talc (non-asbestos form)	Yes.	No.	No.	No.
titanium dioxide	Yes.	No.	No.	No.
ethanol	Yes.	No.	No.	No.
lead	Yes.	Yes.	15 µg/day (ingestion)	Yes.
cadmium	Yes.	Yes.	0.05 µg/day (inhalation)	4.1 µg/day (ingestion)

International regulations

Chemical Weapon Convention List Schedules I, II & III Chemicals

Not listed.

Montreal Protocol (Annexes A, B, C, E)

Not listed.

Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants

Not listed.

Rotterdam Convention on Prior Informed Consent (PIC)

Not listed.

UNECE Aarhus Protocol on POPs and Heavy Metals

Not listed.

International lists

National inventory

Australia : Not determined.
Canada : Not determined.
China : Not determined.
Europe : Not determined.
Japan : Not determined.

Malaysia : Not determined.
New Zealand : Not determined.
Philippines : Not determined.
Republic of Korea : Not determined.
Taiwan : Not determined.

Section 16. Other information

Procedure used to derive the classification

Classification	Justification
Flam. Liq. 3, H226 Acute Tox. 4, H302 Acute Tox. 4, H332 Skin Irrit. 2, H315 Eye Dam. 1, H318 Skin Sens. 1, H317 STOT SE 3, H335 STOT RE 2, H373 (hearing organs) Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410	On basis of test data Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method

History

Date of issue : 29.03.2019

14/15

Section 16. Other information

Date of printing	: 29.03.2019
Date of issue/Date of revision	: 29.03.2019
Date of previous issue	: 30.10.2017
Version	: 1.03
Key to abbreviations	: ATE = Acute Toxicity Estimate BCF = Bioconcentration Factor GHS = Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals IATA = International Air Transport Association IBC = Intermediate Bulk Container IMDG = International Maritime Dangerous Goods LogPow = logarithm of the octanol/water partition coefficient MARPOL = International Convention for the Prevention of Pollution From Ships, 1973 as modified by the Protocol of 1978. ("Marpol" = marine pollution) UN = United Nations
References	: Not available.

Indicates information that has changed from previously issued version.

Notice to reader

The information in this document is given to the best of Jotun's knowledge, based on laboratory testing and practical experience. Jotun's products are considered as semi-finished goods and as such, products are often used under conditions beyond Jotun's control. Jotun cannot guarantee anything but the quality of the product itself. Minor product variations may be implemented in order to comply with local requirements. Jotun reserves the right to change the given data without further notice.

Users should always consult Jotun for specific guidance on the general suitability of this product for their needs and specific application practices.

If there is any inconsistency between different language issues of this document, the English (United Kingdom) version will prevail.

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000 78950



Conforms to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830 - Europe

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifier

Product name : HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000 78950
Product identity : 7895019990
Product type : antifouling paint self polishing

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Field of application : ships and shipyards.
Identified uses : Industrial applications, Professional applications, Used by spraying.

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company details : HEMPEL A/S
Lundtoftegårdsvej 91
DK-2800 Kgs. Lyngby
Denmark
Tel.: + 45 45 93 38 00
hempel@hempel.com
Date of issue : 23 September 2019
Date of previous issue : No previous validation.

1.4 Emergency telephone number

Emergency telephone number (with hours of operation)
+45 45 93 38 00 (08.00 - 17.00)
See section 4 First aid measures.

SECTION 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Product definition : Mixture

Classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP/GHS]

Flam. Liq. 3, H226 FLAMMABLE LIQUIDS - Category 3
Acute Tox. 4, H332 ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 4
Eye Dam. 1, H318 SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 1
STOT RE 2, H373 SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (REPEATED EXPOSURE) - Category 2
Aquatic Acute 1, H400 AQUATIC HAZARD (ACUTE) - Category 1
Aquatic Chronic 1, H410 AQUATIC HAZARD (LONG-TERM) - Category 1

See Section 11 for more detailed information on health effects and symptoms.

2.2 Label elements

Hazard pictograms :



Signal word : Danger

Hazard statements :
H226 - Flammable liquid and vapor.
H332 - Harmful if inhaled.
H318 - Causes serious eye damage.
H373 - May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H410 - Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

Precautionary statements :

Prevention : Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. No smoking. Do not breathe vapor or spray. Avoid release to the environment. Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.

Response : IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. Collect spillage. Immediately call a POISON CENTER or doctor.

Storage : Keep cool.

Disposal : Dispose of contents and container in accordance with all local, regional, national and international regulations.

Hazardous ingredients :
copper (I) oxide
white spirit
copper pyrithione

Supplemental label elements :

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000

78950



SECTION 2: Hazards identification

Special packaging requirements

Containers to be fitted with child-resistant fastenings : Not applicable.

Tactile warning of danger : Not applicable.

2.3 Other hazards

This mixture does not contain any substances that are assessed to be a PBT or a vPvB.

Other hazards which do not result in classification : Prolonged or repeated contact may dry skin and cause irritation.

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.2 Mixtures

Product/ingredient name	Identifiers	%	Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP]	Type
copper (I) oxide	REACH #: 01-2119513794-36 EC: 215-270-7 CAS: 1317-39-1 Index: 029-002-00-X	≥25 - ≤50	Acute Tox. 4, H302 Acute Tox. 4, H332 Eye Dam. 1, H318 Aquatic Acute 1, H400 (M=100) Aquatic Chronic 1, H410 (M=100)	- [1]
zinc oxide	REACH #: 01-2119463881-32 EC: 215-222-5 CAS: 1314-13-2 Index: 030-013-00-7	≥5 - ≤10	Aquatic Acute 1, H400 (M=1) Aquatic Chronic 1, H410 (M=1)	- [1]
xylene	REACH #: 01-2119488216-32 EC: 215-535-7 CAS: 1330-20-7 Index: 601-022-00-9	≥5 - ≤8.7	Flam. Liq. 3, H226 Acute Tox. 4, H312 Acute Tox. 4, H332 Skin Irrit. 2, H315	○ [1] [2]
white spirit	REACH #: 01-2119458049-33 EC: 265-191-7 CAS: 64742-88-7 Index: 649-405-00-X	≥3 - ≤5	Flam. Liq. 3, H226 STOT SE 3, H336 STOT RE 1, H372 (central nervous system (CNS)) (inhalation) Asp. Tox. 1, H304 Aquatic Chronic 2, H411	- [1] [2]
4-methylpentan-2-one	REACH #: 01-2119473980-30 EC: 203-550-1 CAS: 108-10-1 Index: 606-004-00-4	≥3 - ≤5	Flam. Liq. 2, H225 Acute Tox. 4, H332 Eye Irrit. 2, H319 STOT SE 3, H335 EUH066	- [1] [2]
copper pyrithione	EC: 238-984-0 CAS: 14915-37-8	≥1 - ≤3	Acute Tox. 4, H302 Acute Tox. 2, H330 Eye Dam. 1, H318 Aquatic Acute 1, H400 (M=100) Aquatic Chronic 1, H410 (M=100)	- [1]
ethylbenzene	REACH #: 01-2119489370-35 EC: 202-849-4 CAS: 100-41-4 Index: 601-023-00-4	≥1 - ≤3	Flam. Liq. 2, H225 Acute Tox. 4, H332 STOT RE 2, H373 (hearing organs) Asp. Tox. 1, H304	- [1] [2]
cupric oxide	EC: 215-269-1 CAS: 1317-38-0 Index: 029-016-00-6	≥1 - ≤3	Aquatic Acute 1, H400 (M=100) Aquatic Chronic 1, H410 (M=1)	- [1]
copper (metallic)	EC: 231-159-6 CAS: 7440-50-8 Index: 029-019-01-X	≥1 - ≤3	Acute Tox. 4, H302 Acute Tox. 3, H331 Eye Irrit. 2, H319 Aquatic Acute 1, H400 (M=10000) Aquatic Chronic 1, H410 (M=100)	- [1]
o-xylene	REACH #: 01-2119485822-30 EC: 202-422-2 CAS: 95-47-6	≤1.2	Flam. Liq. 3, H226 Acute Tox. 4, H312 Acute Tox. 4, H332 Skin Irrit. 2, H315 Eye Irrit. 2, H319 STOT SE 3, H335 Asp. Tox. 1, H304	○ [1] [2]
toluene	REACH #: 01-2119471310-51 EC: 203-625-9 CAS: 108-88-3 Index: 601-021-00-3	≤0.3	Flam. Liq. 2, H225 Skin Irrit. 2, H315 Repr. 2, H361d (Unborn child) STOT SE 3, H336 STOT RE 2, H373 Asp. Tox. 1, H304	- [1] [2]

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000 78950



SECTION 3: Composition/information on ingredients

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment and hence require reporting in this section.

Type

- [1] Substance classified with a health or environmental hazard
- [2] Substance with a workplace exposure limit, see section 8.
- [3] Substance meets the criteria for PBT according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII
- [4] Substance meets the criteria for vPvB according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII
- [5] Substance of equivalent concern
- [6] Additional disclosure due to company policy

Active substances

Product/ingredient name (% by weight)
copper (I) oxide (40.5 % by weight)
copper pyrrhione (2.9 % by weight)

SECTION 4: First aid measures

4.1 Description of first aid measures

General :	In all cases of doubt, or when symptoms persist, seek medical attention. Never give anything by mouth to an unconscious person. If breathing is irregular, drowsiness, loss of consciousness or cramps: Call 112 and give immediate treatment (first aid).
Eye contact :	Check for and remove any contact lenses. Immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes, occasionally lifting the upper and lower eyelids. In all cases of doubt, or when symptoms persist, seek medical attention.
Inhalation :	Remove to fresh air. Keep person warm and at rest. If not breathing, if breathing is irregular or if respiratory arrest occurs, provide artificial respiration or oxygen by trained personnel. Give nothing by mouth. If unconscious, place in recovery position and get medical attention immediately.
Skin contact :	Remove contaminated clothing and shoes. Wash skin thoroughly with soap and water or use recognized skin cleanser. Do NOT use solvents or thinners.
Ingestion :	If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label. Keep person warm and at rest. Do not induce vomiting unless directed to do so by medical personnel. Lower the head so that vomit will not re-enter the mouth and throat.
Protection of first-aiders :	No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation. Wash contaminated clothing thoroughly with water before removing it, or wear gloves.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Potential acute health effects

Eye contact :	Causes serious eye damage.
Inhalation :	Harmful if inhaled.
Skin contact :	Defatting to the skin. May cause skin dryness and irritation.
Ingestion :	No known significant effects or critical hazards.

Over-exposure signs/symptoms

Eye contact :	Adverse symptoms may include the following: pain watering redness
Inhalation :	No specific data.
Skin contact :	Adverse symptoms may include the following: pain or irritation redness dryness cracking blistering may occur
Ingestion :	Adverse symptoms may include the following: stomach pains

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

SECTION 4: First aid measures

Notes to physician : If gasses have been inhaled, from the decomposition of the product, symptoms may be delayed. Treat symptomatically. Contact poison treatment specialist immediately if large quantities have been ingested or inhaled.

Specific treatments : No specific treatment.

SECTION 5: Firefighting measures

5.1 Extinguishing media

Extinguishing media : Recommended: alcohol resistant foam, CO₂, powders, water spray.
 Not to be used: waterjet.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Hazards from the substance or mixture : Flammable liquid and vapor. Runoff to sewer may create fire or explosion hazard. In a fire or if heated, a pressure increase will occur and the container may burst, with the risk of a subsequent explosion. This material is very toxic to aquatic life with long lasting effects. Fire water contaminated with this material must be contained and prevented from being discharged to any waterway, sewer or drain.

Hazardous combustion products : Decomposition products may include the following materials: carbon oxides nitrogen oxides sulfur oxides metal oxide/oxides

5.3 Advice for firefighters

Promptly isolate the scene by removing all persons from the vicinity of the incident if there is a fire. No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. Fire will produce dense black smoke. Exposure to decomposition products may cause a health hazard. Cool closed containers exposed to fire with water. Do not release runoff from fire to drains or watercourses. Fire-fighters should wear appropriate protective equipment and self-contained breathing apparatus (SCBA) with a full face-piece operated in positive pressure mode. Clothing for fire-fighters (including helmets, protective boots and gloves) conforming to European standard EN 469 will provide a basic level of protection for chemical incidents.

SECTION 6: Accidental release measures

6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Avoid all direct contact with the spilled material. Exclude sources of ignition and be aware of explosion hazard. Ventilate the area. Avoid breathing vapor or mist. Refer to protective measures listed in sections 7 and 8. No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. If the product contaminates lakes, rivers, or sewers, inform the appropriate authorities in accordance with local regulations.

6.2 Environmental precautions

Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers. Inform the relevant authorities if the product has caused environmental pollution (sewers, waterways, soil or air). Water polluting material. May be harmful to the environment if released in large quantities.

6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Stop leak if without risk. Move containers from spill area. Approach release from upwind. Prevent entry into sewers, water courses, basements or confined areas. Wash spillages into an effluent treatment plant or proceed as follows. Contain and collect spillage with non-combustible, absorbent material e.g. sand, earth, vermiculite or diatomaceous earth and place in container for disposal according to local regulations (see Section 13). Use spark-proof tools and explosion-proof equipment. Contaminated absorbent material may pose the same hazard as the spilled product.

6.4 Reference to other sections

See Section 1 for emergency contact information.
 See Section 8 for information on appropriate personal protective equipment.
 See Section 13 for additional waste treatment information.

SECTION 7: Handling and storage

7.1 Precautions for safe handling

Vapors are heavier than air and may spread along floors. Vapors may form explosive mixtures with air. Prevent the creation of flammable or explosive concentrations of vapors in air and avoid vapor concentrations higher than the occupational exposure limits. In addition, the product should be used only in areas from which all naked lights and other sources of ignition have been excluded. Electrical equipment should be protected to the appropriate standard. To dissipate static electricity during transfer, ground drum and connect to receiving container with bonding strap. No sparking tools should be used.
 Avoid inhalation of vapour, dust and spray mist. Avoid contact with skin and eyes. Eating, drinking and smoking should be prohibited in area where this material is handled, stored and processed. Appropriate personal protective equipment: see Section 8. Always keep in containers made from the same material as the original one.

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000

78950



SECTION 7: Handling and storage

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Store in accordance with local regulations. Store in a cool, well-ventilated area away from incompatible materials and ignition sources. Keep out of the reach of children. Keep away from: Oxidizing agents, strong alkalis, strong acids. No smoking. Prevent unauthorized access. Containers that are opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage.

Storage : Do not store above the following temperature: 25 °C

7.3 Specific end use(s)

See separate Product Data Sheet for recommendations or industrial sector specific solutions.

Specific end use(s) : Antifouling products.

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

8.1 Control parameters

Product/ingredient name	Exposure limit values
xylene	EU OEL (Europe, 2/2017). Absorbed through skin. TWA: 50 ppm 8 hours. TWA: 221 mg/m ³ 8 hours. STEL: 100 ppm 15 minutes. STEL: 442 mg/m ³ 15 minutes.
white spirit	EU OEL (Europe). (ACGIH) TWA: 25 ppm 8 hours. (ACGIH) TWA: 145 mg/m ³ 8 hours.
4-methylpentan-2-one	EU OEL (Europe, 2/2017). TWA: 20 ppm 8 hours. TWA: 83 mg/m ³ 8 hours. STEL: 50 ppm 15 minutes. STEL: 208 mg/m ³ 15 minutes.
ethylbenzene	EU OEL (Europe, 2/2017). Absorbed through skin. STEL: 884 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 200 ppm 15 minutes. TWA: 442 mg/m ³ 8 hours. TWA: 100 ppm 8 hours.
o-xylene	EU OEL (Europe, 2/2017). Absorbed through skin. STEL: 442 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 100 ppm 15 minutes. TWA: 221 mg/m ³ 8 hours. TWA: 50 ppm 8 hours.
toluene	EU OEL (Europe, 2/2017). Absorbed through skin. TWA: 192 mg/m ³ 8 hours. TWA: 50 ppm 8 hours. STEL: 384 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 100 ppm 15 minutes.

Recommended monitoring procedures

If this product contains ingredients with exposure limits, personal, workplace atmosphere or biological monitoring may be required to determine the effectiveness of the ventilation or other control measures and/or the necessity to use respiratory protective equipment. Reference should be made to monitoring standards, such as the following: European Standard EN 689 (Workplace atmospheres - Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy) European Standard EN 14042 (Workplace atmospheres - Guide for the application and use of procedures for the assessment of exposure to chemical and biological agents) European Standard EN 482 (Workplace atmospheres - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents) Reference to national guidance documents for methods for the determination of hazardous substances will also be required.

Derived effect levels

Not applicable.

Predicted effect concentrations

Not applicable.

8.2 Exposure controls

Appropriate engineering controls

Arrange sufficient ventilation by local exhaust ventilation and good general ventilation to keep the airborne concentrations of vapors or dust lowest possible and below their respective threshold limit value. Ensure that eyewash stations and safety showers are proximal to the work-station location.

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

Individual protection measures

General :

Gloves must be worn for all work that may result in soiling. Apron/coveralls/protective clothing must be worn when soiling is so great that regular work clothes do not adequately protect skin against contact with the product. Safety eyewear should be used when there is a likelihood of exposure.



Hygiene measures :

Wash hands, forearms, and face thoroughly after handling compounds and before eating, smoking, using lavatory, and at the end of day.

Eye/face protection :

Safety eyewear complying with an approved standard should be used when a risk assessment indicates this is necessary to avoid exposure to liquid splashes, mists, gases or dusts. If contact is possible, the following protection should be worn, unless the assessment indicates a higher degree of protection: chemical splash goggles and/or face shield. If inhalation hazards exist, a full-face respirator may be required instead.

Hand protection :

Wear chemical-resistant gloves (tested to EN374) in combination with 'basic' employee training. The quality of the chemical-resistant protective gloves must be chosen as a function of the specific workplace concentrations and quantity of hazardous substances.

Since the actual work situation is unknown. Supplier of gloves should be contacted in order to find the appropriate type. Below listed glove(s) should be regarded as generic advice:

Recommended: Silver Shield / Barrier / 4H gloves, polyvinyl alcohol (PVA), Viton®

May be used: nitrile rubber

Short term exposure: neoprene rubber, butyl rubber, natural rubber (latex), polyvinyl chloride (PVC)

Body protection :

Personal protective equipment for the body should be selected based on the task being performed and the risks involved handling this product.

Wear suitable protective clothing. Always wear protective clothing when spraying.

Respiratory protection :

Use a properly fitted, air-purifying or air-fed respirator complying with an approved standard if a risk assessment indicates this is necessary. Respirator selection must be based on known or anticipated exposure levels, the hazards of the product and the safe working limits of the selected respirator. If working areas have insufficient ventilation: When the product is applied by means that will not generate an aerosol such as, brush or roller wear half or totally covering mask equipped with gas filter of type A, when grinding use particle filter of type P. Be sure to use an approved/certified respirator or equivalent.

Environmental exposure controls

Emissions from ventilation or work process equipment should be checked to ensure they comply with the requirements of environmental protection legislation. In some cases, fume scrubbers, filters or engineering modifications to the process equipment will be necessary to reduce emissions to acceptable levels.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

Physical state :	Liquid.
Color :	Black
Odor :	Solvent-like
pH :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Melting point/freezing point :	439.835°C This is based on data for the following ingredient: copper (I) oxide
Boiling point/boiling range :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Flash point :	Closed cup: 25°C (77°F)
Evaporation rate :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Flammability :	Highly flammable in the presence of the following materials or conditions: open flames, sparks and static discharge and heat. Flammable in the presence of the following materials or conditions: oxidizing materials. Slightly flammable in the presence of the following materials or conditions: reducing materials.
Lower and upper explosive (flammable) limits :	0.6 - 7.5 vol %
Vapor pressure :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Vapor density :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Specific gravity :	1.888 g/cm³

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000

78950



SECTION 9: Physical and chemical properties

Solubility(ies) :	Partially soluble in the following materials: cold water and hot water.
Partition coefficient (LogKow) :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Auto-ignition temperature :	Lowest known value: >220°C (>428°F) (white spirit).
Decomposition temperature :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Viscosity :	Aspiration hazard (H304) Not classified. Testing not relevant due to nature of the product.
Explosive properties :	Explosive in the presence of the following materials or conditions: open flames, sparks and static discharge and heat.
Oxidizing properties :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.

9.2 Other information

Solvent(s) % by weight :	Weighted average: 20 %
Water % by weight :	Weighted average: 0 %
VOC content :	370.5 g/l
TOC Content :	Weighted average: 319 g/l
Solvent Gas :	Weighted average: 0.079 m³/l

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1 Reactivity

No specific test data related to reactivity available for this product or its ingredients.

10.2 Chemical stability

The product is stable.

10.3 Possibility of hazardous reactions

Under normal conditions of storage and use, hazardous reactions will not occur.

10.4 Conditions to avoid

Avoid all possible sources of ignition (spark or flame). Do not pressurize, cut, weld, braze, solder, drill, grind or expose containers to heat or sources of ignition.

10.5 Incompatible materials

Highly reactive or incompatible with the following materials: oxidizing materials, reducing materials and acids.
Reactive or incompatible with the following materials: organic materials, alkalis and moisture.

10.6 Hazardous decomposition products

When exposed to high temperatures (i.e. in case of fire) harmful decomposition products may be formed:

Decomposition products may include the following materials: carbon oxides nitrogen oxides sulfur oxides metal oxide/oxides

SECTION 11: Toxicological information

11.1 Information on toxicological effects

Exposure to component solvent vapor concentrations may result in adverse health effects such as mucous membrane and respiratory system irritation and adverse effects on the kidneys, liver and central nervous system. Solvents may cause some of the above effects by absorption through the skin. Symptoms and signs include headaches, dizziness, fatigue, muscular weakness, drowsiness and, in extreme cases, loss of consciousness. Repeated or prolonged contact with the preparation may cause removal of natural fat from the skin, resulting in non-allergic contact dermatitis and absorption through the skin. If splashed in the eyes, the liquid may cause irritation and reversible damage. Accidental swallowing may cause stomach pain. Chemical lung inflammation may occur if the product is taken into the lungs via vomiting.

Acute toxicity

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000

78950



SECTION 11: Toxicological information

Product/ingredient name	Result	Species	Dose	Exposure
7895019990	LD50 Dermal	Rat	>2000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	>2000 mg/kg	-
copper (I) oxide	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	3.34 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rat	>2000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	1340 mg/kg	-
zinc oxide	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	>5.7 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rat	>2000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	>5000 mg/kg	-
xylene	LC50 Inhalation Gas.	Rat	5000 ppm	4 hours
	LC50 Inhalation Vapor	Rat	6350 ppm	4 hours
	LD50 Dermal	Rabbit	>4200 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	3523 mg/kg	-
4-methylpentan-2-one	LD Dermal	Rabbit	>3 g/kg	-
copper pyrrithione	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	0.07 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rabbit	>2000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	1075 mg/kg	-
ethylbenzene	LD50 Dermal	Rabbit	>5000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	3500 mg/kg	-
copper (metallic)	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	1.5 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rat	>2000 mg/kg	-
	TDL0 Oral	Human	0.01 mg/kg	-
o-xylene	LC50 Inhalation Vapor	Rat	21.5 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rabbit	>4300 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	3567 mg/kg	-
toluene	LC50 Inhalation Vapor	Rat	>20 mg/l	4 hours
	LD50 Oral	Rat	636 mg/kg	-

Acute toxicity estimates

Product/ingredient name	Oral mg/kg	Dermal mg/kg	Inhalation (gases) ppm	Inhalation (vapors) mg/l	Inhalation (dusts and mists) mg/l
HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000			92061.9	264.7	2.6
78950					
copper (I) oxide	1340	1100	5000		3.34
xylene	3523			11	
4-methylpentan-2-one					0.07
copper pyrrithione	1075			11	
ethylbenzene	3500				0.5
copper (metallic)	500				
o-xylene	3567	1100		11	

Irritation/Corrosion

Product/ingredient name	Result	Species	Score	Exposure
copper (I) oxide	Eyes - Irritant	Rabbit	-	-
zinc oxide	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams
	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams
xylene	Eyes - Severe irritant	Rabbit	-	24 hours 5 milligrams
	Skin - Moderate irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams
4-methylpentan-2-one	Eyes - Moderate irritant	Rabbit	-	24 hours 100 microliters
	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams
copper pyrrithione	Eyes - Severe irritant	Rabbit	-	-
ethylbenzene	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 15 milligrams
	Respiratory - Mild irritant	Rabbit	-	-
	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	-
toluene	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	0.5 minutes 100 milligrams
	Skin - Moderate irritant	Rabbit	-	24 hours 20 milligrams

Mutagenic effects

No known significant effects or critical hazards.

Carcinogenicity

No known significant effects or critical hazards.

Reproductive toxicity

No known significant effects or critical hazards.

Teratogenic effects

No known significant effects or critical hazards.

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000

78950



SECTION 11: Toxicological information

Specific target organ toxicity (single exposure)

Product/ingredient name	Category	Route of exposure	Target organs
white spirit	Category 3	Not applicable.	Narcotic effects
4-methylpentan-2-one	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation
o-xylene	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation
toluene	Category 3	Not applicable.	Narcotic effects

Specific target organ toxicity (repeated exposure)

Product/ingredient name	Category	Route of exposure	Target organs
white spirit	Category 1	Inhalation	central nervous system (CNS)
ethylbenzene	Category 2	Not determined	hearing organs
toluene	Category 2	Not determined	Not determined

Aspiration hazard

Product/ingredient name	Result
white spirit	ASPIRATION HAZARD - Category 1
ethylbenzene	ASPIRATION HAZARD - Category 1
o-xylene	ASPIRATION HAZARD - Category 1
toluene	ASPIRATION HAZARD - Category 1

Information on the likely routes of exposure

Routes of entry anticipated: Oral, Dermal, Inhalation.

Potential chronic health effects

Product/ingredient name	Carcinogenic effects	Mutagenic effects	Developmental effects	Fertility effects
toluene	-	-	Repr. 2, H361d (Unborn child)	-

Other information : No additional known significant effects or critical hazards.

SECTION 12: Ecological information

12.1 Toxicity

Do not allow to enter drains or watercourses. Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

Product/ingredient name	Result	Species	Exposure
copper (I) oxide	EC50 65 mg/l Acute EC50 0.51 mg/l Acute LC50 0.0081 mg/l	Algae Daphnia - Daphnia Magna Fish - Pimephales promelas	72 hours 48 hours 96 hours
zinc oxide	Acute EC50 0.17 mg/l Acute EC50 1 mg/l	Algae - Pseudokirchneriella subcapitata - Exponential growth phase Daphnia - Pseudokirchneriella subcapitata - Exponential growth phase Daphnia - Daphnia magna - Neonate	72 hours 48 hours 48 hours
white spirit	Acute LC50 24600 µg/l Fresh water Acute EC50 4.6 - 10 mg/l	Algae	72 hours
4-methylpentan-2-one	Chronic NOEC 7800 - 39000 µg/l Fresh water Chronic NOEC 168 mg/l Fresh water	Daphnia - Daphnia magna Fish - Pimephales promelas - Embryo	21 days 33 days
copper pyrrithione	Acute EC50 0.022 mg/l Acute LC50 0.0043 mg/l	Daphnia Fish	48 hours 96 hours
ethylbenzene	Chronic NOEC <1000 µg/l Fresh water	Algae - Pseudokirchneriella subcapitata	96 hours
copper (metallic)	Acute EC50 1100 µg/l Fresh water Acute EC50 2.1 µg/l Fresh water Acute IC50 13 µg/l Fresh water Acute IC50 5.4 mg/l Marine water Acute LC50 0.072 µg/l Marine water Acute LC50 7.56 µg/l Marine water Chronic NOEC 2.5 µg/l Marine water Chronic NOEC 7 mg/l Fresh water Chronic NOEC 0.02 mg/l Fresh water Chronic NOEC 2 µg/l Fresh water Chronic NOEC 0.8 µg/l Fresh water	Aquatic plants - Lemna minor Daphnia - Daphnia longispina - Juvenile (Fledgling, Hatchling, Weanling) Algae - Pseudokirchneriella subcapitata - Exponential growth phase Aquatic plants - Plantae - Exponential growth phase Crustaceans - Amphipoda - Adult Fish - Periophthalmus waltoni - Adult Algae - Nitzschia closterium - Exponential growth phase Aquatic plants - Ceratophyllum demersum Crustaceans - Cambarus bartonii - Mature Daphnia - Daphnia magna Fish - Oreochromis niloticus - Juvenile (Fledgling, Hatchling, Weanling)	4 days 48 hours 72 hours 72 hours 48 hours 96 hours 72 hours 3 days 21 days 21 days 6 weeks
toluene	Chronic NOEC <500000 µg/l Fresh water Chronic NOEC 1000 µg/l Fresh water	Algae - Pseudokirchneriella subcapitata Daphnia - Daphnia magna	96 hours 21 days

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000

78950



SECTION 12: Ecological information

12.2 Persistence and degradability

Product/ingredient name	Test	Result	Dose	Inoculum
xylene	-	>60 % - Readily - 28 days	-	-
4-methylpentan-2-one	-	84 % - 14 days	100 mg/l	-
ethylbenzene	-	>70 % - Readily - 28 days	-	-
Product/ingredient name	Aquatic half-life	Photolysis	Biodegradability	
zinc oxide	-	-	Not readily	
xylene	-	-	Readily	
4-methylpentan-2-one	-	-	Readily	
ethylbenzene	-	-	Readily	

12.3 Bioaccumulative potential

Product/ingredient name	LogP _{ow}	BCF	Potential
zinc oxide	2.2	60960	high
xylene	3.12	8.1 - 25.9	low
white spirit	3 - 7.3	-	high
4-methylpentan-2-one	1.31	2	low
copper pyrithione	-	50	low
ethylbenzene	3.6	-	low
o-xylene	3.12	8.1 - 25.9	low
toluene	2.73	90	low

12.4 Mobility in soil

Soil/water partition coefficient (K_{oc}) : No known data available in our database.

Mobility : No known data available in our database.

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

This mixture does not contain any substances that are assessed to be a PBT or a vPvB.

12.6 Other adverse effects

No known significant effects or critical hazards.

SECTION 13: Disposal considerations

13.1 Waste treatment methods

The generation of waste should be avoided or minimized wherever possible. Residues of the product is listed as hazardous waste. Dispose of according to all state and local applicable regulations. Waste should not be disposed of untreated to the sewer unless fully compliant with the requirements of all authorities with jurisdiction. Spillage, remains, discarded clothes and similar should be discarded in a fireproof container.

European waste catalogue no. (EWC) is given below.

European waste catalogue (EWC) : 08 01 11*

Packaging

The generation of waste should be avoided or minimized wherever possible. Waste packaging should be recycled. Incineration or landfill should only be considered when recycling is not feasible.

SECTION 14: Transport information

Transport may take place according to national regulation or ADR for transport by road, RID for transport by train, IMDG for transport by sea, IATA for transport by air.

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000

78950



SECTION 14: Transport information

	14.1 UN no.	14.2 Proper shipping name	14.3 Transport hazard class(es)	14.4 PG*	14.5 Env*	Additional information
ADR/RID Class	UN2929	TOXIC LIQUID FLAMMABLE, ORGANIC, N.O.S. (xylene, copper (I) oxide)	6.1 3   	II	Yes.	The environmentally hazardous substance mark is not required when transported in sizes of ≤5 L or ≤5 kg. Tunnel code (D/E)
IMDG Class	UN2929	TOXIC LIQUID FLAMMABLE, ORGANIC, N.O.S. (xylene). (copper (I) oxide)	6.1 3   	II	Yes.	The marine pollutant mark is not required when transported in sizes of ≤5 L or ≤5 kg. Emergency schedules F-E, S-D
IATA Class	UN2929	TOXIC LIQUID FLAMMABLE, ORGANIC, N.O.S. (xylene, copper (I) oxide)	6.1 3  	II	Yes.	The environmentally hazardous substance mark may appear if required by other transportation regulations.

PG* : Packing group
Env.* : Environmental hazards

14.6 Special precautions for user

Transport within user's premises: always transport in closed containers that are upright and secure. Ensure that persons transporting the product know what to do in the event of an accident or spillage.

14.7 Transport in bulk according to Annex II of MARPOL and the IBC Code

Not applicable.

SECTION 15: Regulatory information

15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

EU Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) Annex XIV - List of substances subject to authorization - Substances of very high concern

Annex XIV

None of the components are listed.

Substances of very high concern

None of the components are listed.

Annex XVII - Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, mixtures and articles

Not applicable.

Other EU regulations

Seveso category This product is controlled under the Seveso III Directive.

Seveso category
P5c: Flammable liquids 2 and 3 not falling under P5a or P5b E1: Hazardous to the aquatic environment - Acute 1 or Chronic 1

Biocidal Products Regulations

Restrictions on use. : Product is not intended for consumer use.

Directions for use and dose rate : Spray or Roller application or brushing
Dose: See separate Product Data Sheet, Application instructions or label.

Additional information : (Product Type: 21 - Antifouling products) Liquid. Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection. In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water. If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label. This material and its container must be disposed of as hazardous waste. Avoid release to the environment. Refer to special instructions/safety data sheet.

International regulations

IMO Anti-fouling System Convention Compliant (AFS/CONF/26)

This product does not contain organotin compounds acting as biocides and complies with the International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships as adopted by IMO October 2001 (IMO document AFS/CONF/26)

Product type : antifouling paint self polishing

Manufacturer : Hempel A/S

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000

78950



SECTION 15: Regulatory information

Product name and/or code : HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000
78950

7895019990

Colour : Black

Note: This name is shown on the product container. All products in HEMPEL's containers carrying this name comply with the IMO Convention (AFS/CONF/26).

Active ingredient(s) : copper (I) oxide 1317-39-1
copper pyrrithione 14915-37-8

15.2 Chemical Safety Assessment

This product contains substances for which Chemical Safety Assessments are still required.

SECTION 16: Other information

Abbreviations and acronyms :

ATE = Acute Toxicity Estimate
CLP = Classification, Labelling and Packaging Regulation [Regulation (EC) No. 1272/2008]
EUH statement = CLP-specific Hazard statement
RRN = REACH Registration Number
DNEL = Derived No Effect Level
PNEC = Predicted No Effect Concentration

Full text of abbreviated H statements :

H225	Highly flammable liquid and vapor.
H226	Flammable liquid and vapor.
H302	Harmful if swallowed.
H304	May be fatal if swallowed and enters airways.
H312	Harmful in contact with skin.
H315	Causes skin irritation.
H318	Causes serious eye damage.
H319	Causes serious eye irritation.
H330	Fatal if inhaled.
H331	Toxic if inhaled.
H332	Harmful if inhaled.
H335	May cause respiratory irritation.
H336	May cause drowsiness or dizziness.
H361d	Suspected of damaging the unborn child.
H372 (inhalation)	Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure if inhaled.
H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H400	Very toxic to aquatic life.
H410	Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
H411	Toxic to aquatic life with long lasting effects.

Full text of classifications [CLP/GHS] :

Acute Tox. 2, H330	ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 2
Acute Tox. 3, H331	ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 3
Acute Tox. 4, H302	ACUTE TOXICITY (oral) - Category 4
Acute Tox. 4, H312	ACUTE TOXICITY (dermal) - Category 4
Acute Tox. 4, H332	ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 4
Aquatic Acute 1, H400	AQUATIC HAZARD (ACUTE) - Category 1
Aquatic Chronic 1, H410	AQUATIC HAZARD (LONG-TERM) - Category 1
Aquatic Chronic 2, H411	AQUATIC HAZARD (LONG-TERM) - Category 2
Asp. Tox. 1, H304	ASPIRATION HAZARD - Category 1
EUH066	Repeated exposure may cause skin dryness or cracking.
Eye Dam. 1, H318	SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 1
Eye Irrit. 2, H319	SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 2
Flam. Liq. 2, H225	FLAMMABLE LIQUIDS - Category 2
Flam. Liq. 3, H226	FLAMMABLE LIQUIDS - Category 3
Repr. 2, H361d	TOXIC TO REPRODUCTION (Unborn child) - Category 2
Skin Irrit. 2, H315	SKIN CORROSION/IRRITATION - Category 2
STOT RE 1, H372 (inhalation)	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (REPEATED EXPOSURE) (inhalation) - Category 1
STOT RE 2, H373	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (REPEATED EXPOSURE) - Category 2
STOT SE 3, H335	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (SINGLE EXPOSURE) (Respiratory tract irritation) - Category 3
STOT SE 3, H336	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (SINGLE EXPOSURE) (Narcotic effects) - Category 3

Procedure used to derive the classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP/GHS]

Safety Data Sheet

HEMPEL'S ANTIFOULING GLOBIC 9000

78950



SECTION 16: Other information

Classification	Justification
FLAMMABLE LIQUIDS - Category 3	On basis of test data
ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 4	Calculation method
SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 1	Calculation method
SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (REPEATED EXPOSURE) - Category 2	Calculation method
AQUATIC HAZARD (ACUTE) - Category 1	Calculation method
AQUATIC HAZARD (LONG-TERM) - Category 1	Calculation method

Notice to reader

Indicates information that has changed from previously issued version.

The information contained in this safety data sheet is based on the present state of knowledge and EU and national legislation. It provides guidance on health, safety and environmental aspects for handling the product in a safe way and should not be construed as any guarantee of the technical performance or suitability for particular applications. It is always the duty of the user/employer to ascertain that the work is planned and carried out in accordance with the national regulations.

SAFETY DATA SHEET

Trilux 33 White

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifier

Product name : Trilux 33 White
Product code : YBA064

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses	
Consumer application of coatings Professional application of coatings and inks	
Uses advised against	Reason
All Other Uses	

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

International Paint Ltd.
Stoneygate Lane
Felling
Gateshead
Tyne and Wear
NE10 0JY UK
Tel: +44 (0)191 469 6111 Fax: +44 (0)191 438 3711
e-mail address of person responsible for this SDS : sdsfellinguk@akzonobel.com
National contact

1.4 Emergency telephone number

National advisory body/Poison Centre (For use only by licensed medical professionals.)

Telephone number : +44 (0)344 892 0111 (UK) +353 (0)1 809 2566 (Eire)

Supplier

Telephone number : +44 (0)191 469 6111 (24H)

SECTION 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Product definition : Mixture

Classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP/GHS]

Flam. Liq. 3, H226
Skin Irrit. 2, H315
Eye Dam. 1, H318
Skin Sens. 1, H317
STOT SE 3, H335
Aquatic Acute 1, H400
Aquatic Chronic 1, H410

The product is classified as hazardous according to Regulation (EC) 1272/2008 as amended.

See Section 16 for the full text of the H statements declared above.

See Section 11 for more detailed information on health effects and symptoms.

Date of issue/Date of revision : 30/08/2018
Version : 2

1/16

AkzoNobel

SECTION 2: Hazards identification

2.2 Label elements

Hazard pictograms



Signal word

: Danger

Hazard statements

: Flammable liquid and vapour.
Causes serious eye damage.
Causes skin irritation.
May cause an allergic skin reaction.
May cause respiratory irritation.
Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

Precautionary statements

General

: Read label before use. Keep out of reach of children. If medical advice is needed, have product container or label at hand.

Prevention

: Wear protective gloves. Wear eye or face protection. Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. No smoking. Use only outdoors or in a well-ventilated area. Avoid release to the environment.

Response

: IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. IF ON SKIN (or hair): Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water or shower. IF ON SKIN: Take off contaminated clothing and wash it before reuse. IF IN EYES: Immediately call a POISON CENTER or physician.

Storage

: Keep cool.

Disposal

: Dispose of contents and container in accordance with all local, regional, national and international regulations.

Hazardous ingredients

: xylene
rosin
ethylbenzene
pyrithione zinc

Supplemental label elements

: Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate.

Annex XVII - Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, mixtures and articles

: Not applicable.

Biocidal products regulation

Warnings for vulnerable groups

Children shall be kept away until treated surfaces are dry.

Authorisation number (UK)

: HSE No. 7478

Authorisation number (Ireland)

: PCS No. 95866

Warnings for vulnerable groups

: Children shall be kept away until treated surfaces are dry.

Product Specific Information

: FIRST AID Do not breathe dust/fume/gas/mist/vapours/spray. IF SWALLOWED: Do NOT induce vomiting. Get immediate medical advice/attention. IF ON SKIN: Wash with plenty of soap and water. Do not use solvents or thinners to clean the skin. If skin irritation or rash occurs: Get medical attention. IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. IF INHALED: If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. Give nothing by mouth. Get medical attention if you feel unwell. Contaminated work clothing should not be allowed out of the

Date of issue/Date of revision

: 30/08/2018

Version : 2

2/16

AkzoNobel

SECTION 2: Hazards identification

workplace. Keep unnecessary and unprotected personnel from entering. Store in a well-ventilated place. Keep container tightly closed. Do not reuse container. Collect spillage. Application, maintenance and repair activities shall be conducted within a contained area, on an impermeable hard standing with bunding or on soil covered with an impermeable material to prevent losses and minimize emissions to the environment, and that any losses or waste containing a biocide shall be collected for reuse or disposal.

2.3 Other hazards

Other hazards which do not result in classification : None known.

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.2 Mixtures : Mixture

Product/ingredient name	Identifiers	% by weight	Classification Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP]	Nota (s)	Type
xylene	REACH #: 01-2119488216-32 EC: 215-535-7 CAS: 1330-20-7 Index: 601-022-00-9	≥10 - <25	Flam. Liq. 3, H226 Acute Tox. 4, H312 Acute Tox. 4, H332 Skin Irrit. 2, H315 Eye Irrit. 2, H319 STOT SE 3, H335 Asp. Tox. 1, H304	C	[1] [2]
copper thiocyanate	EC: 214-183-1 CAS: 1111-67-7 Index: 029-015-00-0	≥10 - ≤25	Aquatic Acute 1, H400 (M=10) Aquatic Chronic 1, H410 (M=10) EUH032	A	[1]
zinc oxide	REACH #: 01-2119463881-32 EC: 215-222-5 CAS: 1314-13-2 Index: 030-013-00-7	≥10 - ≤25	Aquatic Acute 1, H400 (M=10) Aquatic Chronic 1, H410 (M=1)	-	[1]
rosin	REACH #: 01-2119480418-32 EC: 232-475-7 CAS: 8050-09-7 Index: 650-015-00-7	≥10 - ≤25	Skin Sens. 1, H317 Aquatic Chronic 4, H413	-	[1] [2]
ethylbenzene	REACH #: 01-2119489370-35 EC: 202-849-4 CAS: 100-41-4	≤5	Flam. Liq. 2, H225 Acute Tox. 4, H332 Skin Irrit. 2, H315 Eye Irrit. 2, H319 STOT SE 3, H335 STOT RE 2, H373 (hearing organs) Asp. Tox. 1, H304	-	[1] [2]
pyrithione zinc	EC: 236-671-3 CAS: 13463-41-7	≤5	Acute Tox. 3, H301 Acute Tox. 3, H331 Eye Dam. 1, H318 Aquatic Acute 1, H400 (M=100) Aquatic Chronic 1, H410 (M=10) See Section 16 for the full text of the H statements declared above.	-	[1]

SECTION 3: Composition/information on ingredients

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment, are PBTs or vPvBs or have been assigned a workplace exposure limit and hence require reporting in this section.

Type

- [1] Substance classified with a health or environmental hazard
- [2] Substance with a workplace exposure limit
- [3] Substance meets the criteria for PBT according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII
- [4] Substance meets the criteria for vPvB according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII
- [5] Substance of equivalent concern

Occupational exposure limits, if available, are listed in Section 8.

SECTION 4: First aid measures

4.1 Description of first aid measures

- | | |
|-----------------------------------|---|
| General | : In all cases of doubt, or when symptoms persist, seek medical attention. Never give anything by mouth to an unconscious person. If unconscious, place in recovery position and seek medical advice. |
| Eye contact | : Check for and remove any contact lenses. Immediately flush eyes with running water for at least 15 minutes, keeping eyelids open. Seek immediate medical attention. |
| Inhalation | : Remove to fresh air. Keep person warm and at rest. If not breathing, if breathing is irregular or if respiratory arrest occurs, provide artificial respiration or oxygen by trained personnel. Seek medical attention. |
| Skin contact | : Remove contaminated clothing and shoes. Wash skin thoroughly with soap and water or use recognised skin cleanser. Seek medical attention if irritation persists. Do NOT use solvents or thinners. |
| Ingestion | : If swallowed, seek medical advice immediately and show the container or label. Keep person warm and at rest. Do NOT induce vomiting. |
| Protection of first-aiders | : No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation. Wash contaminated clothing thoroughly with water before removing it, or wear gloves. |

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Potential acute health effects

- | | |
|---------------------|--|
| Eye contact | : Causes serious eye damage. |
| Inhalation | : May cause respiratory irritation. Exposure to decomposition products may cause a health hazard. Serious effects may be delayed following exposure. |
| Skin contact | : Causes skin irritation. May cause an allergic skin reaction. |
| Ingestion | : Irritating to mouth, throat and stomach. |

Over-exposure signs/symptoms

- | | |
|---------------------|--|
| Eye contact | : Adverse symptoms may include the following:
pain
watering
redness |
| Inhalation | : Adverse symptoms may include the following:
respiratory tract irritation
coughing
headache
drowsiness/fatigue
dizziness/vertigo
muscle weakness
unconsciousness |
| Skin contact | : Adverse symptoms may include the following:
pain or irritation
redness
blistering may occur |

Date of issue/Date of revision : 30/08/2018

Version : 2

4/16

AkzoNobel

SECTION 4: First aid measures

Ingestion : Adverse symptoms may include the following:
stomach pains

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Notes to physician : In case of inhalation of decomposition products in a fire, symptoms may be delayed.
The exposed person may need to be kept under medical surveillance for 48 hours.

Specific treatments : No specific treatment.

SECTION 5: Firefighting measures

5.1 Extinguishing media

Suitable extinguishing media : Use dry chemical, CO₂, water spray (fog) or foam.

Unsuitable extinguishing media : Do not use water jet.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Hazards from the substance or mixture : Flammable liquid and vapour. In a fire or if heated, a pressure increase will occur and the container may burst, with the risk of a subsequent explosion. Runoff to sewer may create fire or explosion hazard. This material is very toxic to aquatic life with long lasting effects. Fire water contaminated with this material must be contained and prevented from being discharged to any waterway, sewer or drain.

Hazardous thermal decomposition products : Decomposition products may include the following materials:
carbon dioxide
carbon monoxide
nitrogen oxides
sulfur oxides
metal oxide/oxides

5.3 Advice for firefighters

Special protective actions for fire-fighters : Promptly isolate the scene by removing all persons from the vicinity of the incident if there is a fire. No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. Move containers from fire area if this can be done without risk. Use water spray to keep fire-exposed containers cool.

Special protective equipment for fire-fighters : Fire-fighters should wear appropriate protective equipment and self-contained breathing apparatus (SCBA) with a full face-piece operated in positive pressure mode. Clothing for fire-fighters (including helmets, protective boots and gloves) conforming to European standard EN 469 will provide a basic level of protection for chemical incidents.

SECTION 6: Accidental release measures

6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

For non-emergency personnel : No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. Evacuate surrounding areas. Keep unnecessary and unprotected personnel from entering. Do not touch or walk through spilt material. Shut off all ignition sources. No flares, smoking or flames in hazard area. Do not breathe vapour or mist. Provide adequate ventilation. Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate. Put on appropriate personal protective equipment.

For emergency responders : If specialised clothing is required to deal with the spillage, take note of any information in Section 8 on suitable and unsuitable materials. See also the information in "For non-emergency personnel".

6.2 Environmental precautions

: Avoid dispersal of spilt material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers. Inform the relevant authorities if the product has caused environmental pollution (sewers, waterways, soil or air). Water polluting material. May be harmful to the environment if released in large quantities. Collect spillage.

6.3 Methods and material for containment and cleaning up

Date of issue/Date of revision

: 30/08/2018

Version : 2

5/16

AkzoNobel

SECTION 6: Accidental release measures

- Small spill** : Stop leak if without risk. Move containers from spill area. Use spark-proof tools and explosion-proof equipment. Dilute with water and mop up if water-soluble. Alternatively, or if water-insoluble, absorb with an inert dry material and place in an appropriate waste disposal container. Dispose of via a licensed waste disposal contractor.
- Large spill** : Stop leak if without risk. Move containers from spill area. Use spark-proof tools and explosion-proof equipment. Approach the release from upwind. Prevent entry into sewers, water courses, basements or confined areas. Wash spillages into an effluent treatment plant or proceed as follows. Contain and collect spillage with non-combustible, absorbent material e.g. sand, earth, vermiculite or diatomaceous earth and place in container for disposal according to local regulations. Dispose of via a licensed waste disposal contractor. Contaminated absorbent material may pose the same hazard as the spilt product.
- 6.4 Reference to other sections** : See Section 1 for emergency contact information.
See Section 8 for information on appropriate personal protective equipment.
See Section 13 for additional waste treatment information.

SECTION 7: Handling and storage

The information in this section contains generic advice and guidance. The list of Identified Uses in Section 1 should be consulted for any available use-specific information provided in the Exposure Scenario(s).

7.1 Precautions for safe handling

- Protective measures** : Put on appropriate personal protective equipment (see Section 8). Persons with a history of skin sensitization problems should not be employed in any process in which this product is used. Do not get in eyes or on skin or clothing. Do not breathe vapour or mist. Do not ingest. Avoid release to the environment. Use only with adequate ventilation. Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate. Do not enter storage areas and confined spaces unless adequately ventilated. Keep in the original container or an approved alternative made from a compatible material, kept tightly closed when not in use. Store and use away from heat, sparks, open flame or any other ignition source. Use explosion-proof electrical (ventilating, lighting and material handling) equipment. Use only non-sparking tools. Take precautionary measures against electrostatic discharges. Empty containers retain product residue and can be hazardous. Do not reuse container.
- Advice on general occupational hygiene** : Eating, drinking and smoking should be prohibited in areas where this material is handled, stored and processed. Workers should wash hands and face before eating, drinking and smoking. Remove contaminated clothing and protective equipment before entering eating areas. See also Section 8 for additional information on hygiene measures.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Store in accordance with local regulations. Store in a segregated and approved area. Store in original container protected from direct sunlight in a dry, cool and well-ventilated area, away from incompatible materials (see Section 10) and food and drink. Store locked up. Eliminate all ignition sources. Vapours are heavier than air and may spread along floors. Separate from oxidizing materials. Keep container tightly closed and sealed until ready for use. Containers that have been opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage. Do not store in unlabelled containers. Use appropriate containment to avoid environmental contamination.

7.3 Specific end use(s)

- Recommendations** : Not available.
- Industrial sector specific solutions** : Not available.

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

The information in this section contains generic advice and guidance. Information is provided based on typical anticipated uses of the product. Additional measures might be required for bulk handling or other uses that could significantly increase worker exposure or environmental releases.

8.1 Control parameters

Occupational exposure limits

Product/ingredient name	Exposure limit values
xylene	EH40/2005 WELs (United Kingdom (UK), 12/2011). Absorbed through skin. STEL: 441 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 100 ppm 15 minutes. TWA: 220 mg/m ³ 8 hours. TWA: 50 ppm 8 hours.
rosin	EH40/2005 WELs (United Kingdom (UK), 12/2011). Inhalation sensitiser. STEL: 0.15 mg/m ³ 15 minutes. Form: Fume TWA: 0.05 mg/m ³ 8 hours. Form: Fume
ethylbenzene	EH40/2005 WELs (United Kingdom (UK), 12/2011). Absorbed through skin. STEL: 552 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 125 ppm 15 minutes. TWA: 441 mg/m ³ 8 hours. TWA: 100 ppm 8 hours.

Recommended monitoring procedures : If this product contains ingredients with exposure limits, personal, workplace atmosphere or biological monitoring may be required to determine the effectiveness of the ventilation or other control measures and/or the necessity to use respiratory protective equipment. Reference should be made to monitoring standards, such as the following: European Standard EN 689 (Workplace atmospheres - Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy) European Standard EN 14042 (Workplace atmospheres - Guide for the application and use of procedures for the assessment of exposure to chemical and biological agents) European Standard EN 482 (Workplace atmospheres - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents) Reference to national guidance documents for methods for the determination of hazardous substances will also be required.

DNELs/DMELs

No DNELs/DMELs available.

PNECs

No PNECs available

8.2 Exposure controls

Appropriate engineering controls : Use only with adequate ventilation. Use process enclosures, local exhaust ventilation or other engineering controls to keep worker exposure to airborne contaminants below any recommended or statutory limits. The engineering controls also need to keep gas, vapour or dust concentrations below any lower explosive limits. Use explosion-proof ventilation equipment.

Individual protection measures

Hygiene measures : Wash hands, forearms and face thoroughly after handling chemical products, before eating, smoking and using the lavatory and at the end of the working period. Appropriate techniques should be used to remove potentially contaminated clothing. Contaminated work clothing should not be allowed out of the workplace. Wash contaminated clothing before reusing. Ensure that eyewash stations and safety showers are close to the workstation location.

Date of issue/Date of revision : 30/08/2018

Version : 2

7/16

AkzoNobel

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

- Eye/face protection** : Safety eyewear complying with an approved standard should be used when a risk assessment indicates this is necessary to avoid exposure to liquid splashes, mists, gases or dusts. Use eye protection according to EN 166, designed to protect against liquid splashes. If contact is possible, the following protection should be worn, unless the assessment indicates a higher degree of protection: chemical splash goggles and/or face shield. If inhalation hazards exist, a full-face respirator may be required instead.
- Skin protection**
- Hand protection** : Use chemical resistant gloves classified under Standard EN 374: Protective gloves against chemicals and micro-organisms. Recommended: Viton® or Nitrile gloves. When prolonged or frequently repeated contact may occur, a glove with a protection class of 6 (breakthrough time greater than 480 minutes according to EN 374) is recommended. When only brief contact is expected, a glove with a protection class of 2 or higher (breakthrough time greater than 30 minutes according to EN 374) is recommended. The user must check that the final choice of type of glove selected for handling this product is the most appropriate and takes into account the particular conditions of use, as included in the user's risk assessment. NOTICE: The selection of a specific glove for a particular application and duration of use in a workplace should also take into account all relevant workplace factors such as, but not limited to: Other chemicals which may be handled, physical requirements (cut/puncture protection, dexterity, thermal protection), potential body reactions to glove materials, as well as the instructions/specifications provided by the glove supplier. Barrier creams may help to protect the exposed areas of the skin but should not be applied once exposure has occurred.
- Body protection** : Personal protective equipment for the body should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product. When there is a risk of ignition from static electricity, wear anti-static protective clothing. For the greatest protection from static discharges, clothing should include anti-static overalls, boots and gloves. Refer to European Standard EN 1149 for further information on material and design requirements and test methods.
- Other skin protection** : Appropriate footwear and any additional skin protection measures should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product.
- Respiratory protection** : Use a properly fitted, air-purifying or air-fed respirator complying with an approved standard if a risk assessment indicates this is necessary according to EN529. Respirator selection must be based on known or anticipated exposure levels, the hazards of the product and the safe working limits of the selected respirator.
- Environmental exposure controls** : Emissions from ventilation or work process equipment should be checked to ensure they comply with the requirements of environmental protection legislation. In some cases, fume scrubbers, filters or engineering modifications to the process equipment will be necessary to reduce emissions to acceptable levels.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

Appearance

- Physical state** : Liquid.
- Colour** : White.
- Odour** : Solvent.
- Odour threshold** : Not available.
- pH** : Not applicable.
- Melting point/freezing point** : Not available.
- Initial boiling point and boiling range** : Lowest known value: 136.16°C (277.1°F) (xylene).
- Flash point** : Closed cup: 24°C
- Evaporation rate** : Not available.
- Flammability (solid, gas)** : Not available.

Date of issue/Date of revision : 30/08/2018

Version : 2

8/16

AkzoNobel

SECTION 9: Physical and chemical properties

Upper/lower flammability or explosive limits	: Greatest known range: Lower: 0.8% Upper: 6.7% (xylene)
Vapour pressure	: Not available.
Vapour density	: Not available.
Relative density	: 1.561
Solubility(ies)	: Insoluble in the following materials: cold water.
Partition coefficient: n-octanol/ water	: Not available.
Auto-ignition temperature	: Not available.
Decomposition temperature	: Not available.
Viscosity	: Kinematic (room temperature): 102 mm ² /s
Explosive properties	: Not available.
Oxidising properties	: Not available.

9.2 Other information

No additional information.

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1 Reactivity	: No specific test data related to reactivity available for this product or its ingredients.
10.2 Chemical stability	: The product is stable.
10.3 Possibility of hazardous reactions	: Under normal conditions of storage and use, hazardous reactions will not occur.
10.4 Conditions to avoid	: Avoid all possible sources of ignition (spark or flame). Do not pressurise, cut, weld, braze, solder, drill, grind or expose containers to heat or sources of ignition.
10.5 Incompatible materials	: Reactive or incompatible with the following materials: oxidizing materials
10.6 Hazardous decomposition products	: Under normal conditions of storage and use, hazardous decomposition products should not be produced.

SECTION 11: Toxicological information

11.1 Information on toxicological effects

Acute toxicity

Product/ingredient name	Result	Species	Dose	Exposure
xylene	LC50 Inhalation Gas.	Rat	5000 ppm	4 hours
	LD50 Oral	Rat	4300 mg/kg	-
rosin	LD50 Oral	Rat	7600 mg/kg	-
ethylbenzene	LC50 Inhalation Gas.	Rabbit	4000 ppm	4 hours
	LD50 Dermal	Rabbit	17800 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	3500 mg/kg	-
pyrithione zinc	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	1.03 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rat	>2000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	269 mg/kg	-

Conclusion/Summary : Not available.

Acute toxicity estimates

SECTION 11: Toxicological information

Route	ATE value
Oral	7437.1 mg/kg
Dermal	5508.3 mg/kg
Inhalation (gases)	25037.8 ppm
Inhalation (vapours)	220.3 mg/l
Inhalation (dusts and mists)	13.82 mg/l

Irritation/Corrosion

Product/ingredient name	Result	Species	Score	Exposure	Observation
xylene	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	87 milligrams	-
	Eyes - Severe irritant	Rabbit	-	24 hours 5 milligrams	-
	Skin - Mild irritant	Rat	-	8 hours 60 microliters	-
	Skin - Moderate irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams	-
zinc oxide	Skin - Moderate irritant	Rabbit	-	100 Percent	-
	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams	-
	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams	-
ethylbenzene	Eyes - Severe irritant	Rabbit	-	500 milligrams	-
	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 15 milligrams	-

Conclusion/Summary : Not available.

Sensitisation

Conclusion/Summary : Not available.

Mutagenicity

Conclusion/Summary : Not available.

Carcinogenicity

Conclusion/Summary : Not available.

Reproductive toxicity

Conclusion/Summary : Not available.

Teratogenicity

Conclusion/Summary : Not available.

Specific target organ toxicity (single exposure)

Product/ingredient name	Category	Route of exposure	Target organs
xylene	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation
ethylbenzene	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation

Specific target organ toxicity (repeated exposure)

Product/ingredient name	Category	Route of exposure	Target organs
ethylbenzene	Category 2	Not determined	hearing organs

Aspiration hazard

Product/ingredient name	Result
xylene	ASPIRATION HAZARD - Category 1
ethylbenzene	ASPIRATION HAZARD - Category 1

SECTION 11: Toxicological information

Information on likely routes of exposure : Not available.

Potential acute health effects

Eye contact : Causes serious eye damage.
Inhalation : May cause respiratory irritation. Exposure to decomposition products may cause a health hazard. Serious effects may be delayed following exposure.
Skin contact : Causes skin irritation. May cause an allergic skin reaction.
Ingestion : Irritating to mouth, throat and stomach.

Symptoms related to the physical, chemical and toxicological characteristics

Eye contact : Adverse symptoms may include the following:
 pain
 watering
 redness
Inhalation : Adverse symptoms may include the following:
 respiratory tract irritation
 coughing
 headache
 drowsiness/fatigue
 dizziness/vertigo
 muscle weakness
 unconsciousness
Skin contact : Adverse symptoms may include the following:
 pain or irritation
 redness
 blistering may occur
Ingestion : Adverse symptoms may include the following:
 stomach pains

Delayed and immediate effects as well as chronic effects from short and long-term exposure

Short term exposure

Potential immediate effects : Not available.
Potential delayed effects : Not available.

Long term exposure

Potential immediate effects : Not available.
Potential delayed effects : Not available.

Potential chronic health effects

Not available.

Conclusion/Summary : Not available.
General : Once sensitized, a severe allergic reaction may occur when subsequently exposed to very low levels.
Carcinogenicity : No known significant effects or critical hazards.
Mutagenicity : No known significant effects or critical hazards.
Teratogenicity : No known significant effects or critical hazards.
Developmental effects : No known significant effects or critical hazards.
Fertility effects : No known significant effects or critical hazards.

Other information : Not available.

SECTION 12: Ecological information

12.1 Toxicity

Product/ingredient name	Result	Species	Exposure
xylene	Acute LC50 8500 µg/l Marine water	Crustaceans - Palaemonetes pugio	48 hours
copper thiocyanate	Acute LC50 13400 µg/l Fresh water	Fish - Pimephales promelas	96 hours
	Acute EC50 20 ppb Fresh water	Daphnia - Daphnia magna	48 hours
	Acute LC50 31 ppb Fresh water	Fish - Oncorhynchus mykiss	96 hours
zinc oxide	Acute EC50 0.042 mg/l Fresh water	Algae - Pseudokirchneriella subcapitata - Exponential growth phase	72 hours
	Acute EC50 1 mg/l Fresh water	Daphnia - Daphnia magna - Neonate	48 hours
	Acute IC50 0.17 mg/l	Algae - Selenastrum capricornutum	72 hours
	Acute LC50 1.1 mg/l	Fish - Oncorhynchus Mykiss	96 hours
	Chronic NOEC 0.017 mg/l Fresh water	Algae - Pseudokirchneriella subcapitata - Exponential growth phase	72 hours
ethylbenzene	Acute EC50 3.6 mg/l Fresh water	Algae - Pseudokirchneriella subcapitata	96 hours
	Acute LC50 18.4 to 25.4 mg/l Fresh water	Daphnia - Daphnia magna - Neonate	48 hours
	Acute LC50 5.1 to 5.7 mg/l Marine water	Fish - Menidia menidia	96 hours
pyrithione zinc	Acute EC50 0.0012 mg/l	Algae - Skeletonema costatum	120 hours
	Acute EC50 0.0082 mg/l	Daphnia - Daphnia magna	48 hours
	Acute LC50 0.0026 mg/l	Fish - Pimephales Promelas	96 hours

Conclusion/Summary : Not available.

12.2 Persistence and degradability

Conclusion/Summary : Not available.

Product/ingredient name	Aquatic half-life	Photolysis	Biodegradability
zinc oxide	-	-	Not readily
ethylbenzene	-	-	Readily

12.3 Bioaccumulative potential

Product/ingredient name	LogP _{ow}	BCF	Potential
xylene	3.12	8.1 to 25.9	low
zinc oxide	-	60960	high
rosin	1.9 to 7.7	-	high
ethylbenzene	3.6	15	low
pyrithione zinc	0.9	11	low

12.4 Mobility in soil

Soil/water partition coefficient (K_{oc}) : Not available.

Mobility : Not available.

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

PBT : Not applicable.

vPvB : Not applicable.

12.6 Other adverse effects : No known significant effects or critical hazards.

Date of issue/Date of revision : 30/08/2018

Version : 2

12/16

AkzoNobel

SECTION 13: Disposal considerations

The information in this section contains generic advice and guidance. The list of Identified Uses in Section 1 should be consulted for any available use-specific information provided in the Exposure Scenario(s).

13.1 Waste treatment methods

Product

- Methods of disposal** : The generation of waste should be avoided or minimised wherever possible. Disposal of this product, solutions and any by-products should at all times comply with the requirements of environmental protection and waste disposal legislation and any regional local authority requirements. Dispose of surplus and non-recyclable products via a licensed waste disposal contractor. Waste should not be disposed of untreated to the sewer unless fully compliant with the requirements of all authorities with jurisdiction.

- Hazardous waste** : The classification of the product may meet the criteria for a hazardous waste.

European waste catalogue (EWC)

Code number	Waste designation
EWC 08 01 11*	waste paint and varnish containing organic solvents or other hazardous substances

Packaging

- Methods of disposal** : Ensure waste is collected and contained. Store separately. Dispose of containers contaminated by the product in accordance with local or national legal provisions. This material and its container must be disposed of as hazardous waste. Dispose of via a licensed waste disposal contractor.
- Special precautions** : This material and its container must be disposed of in a safe way. Care should be taken when handling emptied containers that have not been cleaned or rinsed out. Empty containers or liners may retain some product residues. Vapour from product residues may create a highly flammable or explosive atmosphere inside the container. Do not cut, weld or grind used containers unless they have been cleaned thoroughly internally. Avoid dispersal of spilt material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers.

SECTION 14: Transport information

	ADR/RID	IMDG	IATA
14.1 UN number	UN1263	UN1263	UN1263
14.2 UN proper shipping name	PAINT	PAINT. Marine pollutant (copper thiocyanate, zinc oxide)	PAINT
14.3 Transport hazard class(es)	3  	3  	3 
14.4 Packing group	III	III	III
14.5 Environmental hazards	Yes.	Yes.	No.
Additional information	The environmentally hazardous substance mark is not required when transported in sizes of ≤5 L or ≤5 kg. <u>Special provisions</u> 640 (E) <u>Tunnel code</u>	The marine pollutant mark is not required when transported in sizes of ≤5 L or ≤5 kg.	The environmentally hazardous substance mark may appear if required by other transportation regulations.

Date of issue/Date of revision : 30/08/2018

Version : 2

13/16

AkzoNobel

SECTION 14: Transport information

	(D/E)		
--	-------	--	--

IMDG Code Segregation group : Not applicable.

14.6 Special precautions for user : **Transport within user's premises:** always transport in closed containers that are upright and secure. Ensure that persons transporting the product know what to do in the event of an accident or spillage.

14.7 Transport in bulk according to Annex II of Marpol and the IBC Code : Not available.

SECTION 15: Regulatory information

15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

EU Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH)

Annex XIV - List of substances subject to authorisation

Annex XIV

Substances of very high concern

None of the components are listed.

Annex XVII - Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, mixtures and articles : Not applicable.

Other EU regulations

Europe inventory : Not determined.

Special packaging requirements

Containers to be fitted with child-resistant fastenings : Not applicable.

Tactile warning of danger : Not applicable.

Ozone depleting substances (1005/2009/EU)

Not listed.

Prior Informed Consent (PIC) (649/2012/EU)

Not listed.

Biocidal products regulation

Product type : PT21 Antifouling products Liquid. Paint.

Type (Antifouling) : Antifouling Type - Organotin-free conventional

Active substances

Ingredient name
copper thiocyanate
pyrithione zinc

Directions for use, frequency of application and dose rate

Theoretical Coverage: Airless Spray 6.1 m²/l @ 90 micron dft

Theoretical Coverage: Brush, Roller 9.17 m²/l @ 60 micron dft

Restrictions on use : For professional and amateur use.

Application methods: : Application Method: Airless Spray, Brush, Roller.

Date of issue/Date of revision : 30/08/2018

Version : 2

14/16

AkzoNobel

SECTION 15: Regulatory information

- Recommended Cleaner.** : Use Thinner No. 3 for cleaning of paint application equipment.
- IMO** : Compliant with the International Convention on the Control of Harmful Antifouling Systems on Ships, 2001.

National regulations

Biocidal products regulation

- Product type** : PT21 Antifouling products Liquid. Paint.
- References** : Conforms to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH), Annex II and Regulation (EC) No. 1272/2008 (CLP)

- 15.2 Chemical safety assessment** : No Chemical Safety Assessment has been carried out.

SECTION 16: Other information

-  Indicates information that has changed from previously issued version.

- Abbreviations and acronyms** : ATE = Acute Toxicity Estimate
 CLP = Classification, Labelling and Packaging Regulation [Regulation (EC) No. 1272/2008]
 DMEL = Derived Minimal Effect Level
 DNEL = Derived No Effect Level
 EUH statement = CLP-specific Hazard statement
 PBT = Persistent, Bioaccumulative and Toxic
 PNEC = Predicted No Effect Concentration
 RRN = REACH Registration Number
 vPvB = Very Persistent and Very Bioaccumulative

Procedure used to derive the classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP/GHS]

Classification	Justification
Flam. Liq. 3, H226 Skin Irrit. 2, H315 Eye Dam. 1, H318 Skin Sens. 1, H317 STOT SE 3, H335 Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410	On basis of test data Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method
Full text of abbreviated H statements :	
H225	Highly flammable liquid and vapour.
H226	Flammable liquid and vapour.
H301	Toxic if swallowed.
H304	May be fatal if swallowed and enters airways.
H312	Harmful in contact with skin.
H315	Causes skin irritation.
H317	May cause an allergic skin reaction.
H318	Causes serious eye damage.
H319	Causes serious eye irritation.
H331	Toxic if inhaled.
H332	Harmful if inhaled.
H335	May cause respiratory irritation.
H373 (hearing organs)	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure. (hearing organs)
H400	Very toxic to aquatic life.
H410	Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
H413	May cause long lasting harmful effects to aquatic life.

Date of issue/Date of revision : 30/08/2018

Version : 2

15/16

AkzoNobel

SECTION 16: Other information

Full text of classifications [CLP/GHS]	Acute Tox. 3, H301	ACUTE TOXICITY (oral) - Category 3
	Acute Tox. 3, H331	ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 3
	Acute Tox. 4, H312	ACUTE TOXICITY (dermal) - Category 4
	Acute Tox. 4, H332	ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 4
	Aquatic Acute 1, H400	ACUTE AQUATIC HAZARD - Category 1
	Aquatic Chronic 1, H410	LONG-TERM AQUATIC HAZARD - Category 1
	Aquatic Chronic 4, H413	LONG-TERM AQUATIC HAZARD - Category 4
	Asp. Tox. 1, H304	ASPIRATION HAZARD - Category 1
	EUH032	Contact with acids liberates very toxic gas.
	Eye Dam. 1, H318	SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 1
	Eye Irrit. 2, H319	SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 2
	Flam. Liq. 2, H225	FLAMMABLE LIQUIDS - Category 2
	Flam. Liq. 3, H226	FLAMMABLE LIQUIDS - Category 3
	Skin Irrit. 2, H315	SKIN CORROSION/IRRITATION - Category 2
	Skin Sens. 1, H317	SKIN SENSITIZATION - Category 1
	STOT RE 2, H373 (hearing organs)	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (REPEATED EXPOSURE) (hearing organs) - Category 2
	STOT SE 3, H335	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (SINGLE EXPOSURE) (Respiratory tract irritation) - Category 3

Date of printing : 30/08/2018

Date of issue/ Date of revision : 30/08/2018

Date of previous issue : 12/08/2015

Version : 2

Notice to reader

IMPORTANT NOTE: the information contained in this data sheet (as may be amended from time to time) is not intended to be exhaustive and is presented in good faith and believed to be correct as of the date on which it is prepared. It is the user's responsibility to verify that this data sheet is current prior to using the product to which it relates.

Persons using the information must make their own determinations as to the suitability of the relevant product for their purposes prior to use. Where those purposes are other than as specifically recommended in this safety data sheet, then the user uses the product at their own risk.

MANUFACTURER'S DISCLAIMER: the conditions, methods and factors affecting the handling, storage, application, use and disposal of the product are not under the control and knowledge of the manufacturer. Therefore the manufacturer does not assume responsibility for any adverse events which may occur in the handling, storage, application, use, misuse or disposal of the product and, so far as permitted by applicable law, the manufacturer expressly disclaims liability for any and all loss, damages and/or expenses arising out of or in any way connected to the storage, handling, use or disposal of the product. Safe handling, storage, use and disposal are the responsibility of the users. Users must comply with all applicable health and safety laws.

Unless we have agreed to the contrary, all products are supplied by us subject to our standard terms and conditions of business, which include limitations of liability. Please make sure to refer to these and / or the relevant agreement which you have with AkzoNobel (or its affiliate, as the case may be).

© AkzoNobel

Date of issue/Date of revision : 30/08/2018

Version : 2

16/16

AkzoNobel

SAFETY DATA SHEET



Mare Nostrum SP

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifier

Product name : Mare Nostrum SP
Product code : 8080
Product description : Paint.
Product type : Liquid.
Other means of identification : Not available.

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Use in coatings - Consumer use: Apply this product only as specified on the label.
 Use in coatings - Professional use

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Jotun Paints (Europe) Ltd.
 Stather Road
 Flixborough, Scunthorpe
 North Lincolnshire
 DN15 8RR
 England

Tel: +44 17 24 40 00 00
 Fax: +44 17 24 40 01 00
 SDSJotun@jotun.com

1.4 Emergency telephone number

Contact NHS Direct; phone 0845 4647 or 111. Open 24/7.

SECTION 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Product definition : Mixture

Classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP/GHS]

Flam. Liq. 3, H226
 Eye Dam. 1, H318
 Skin Sens. 1, H317
 STOT SE 3, H335
 STOT SE 3, H336
 Aquatic Acute 1, H400
 Aquatic Chronic 1, H410

The product is classified as hazardous according to Regulation (EC) 1272/2008 as amended.
 See Section 11 for more detailed information on health effects and symptoms.

2.2 Label elements

Hazard pictograms :



Date of issue/Date of revision	: 04.04.2019	Date of previous issue	: 13.02.2019	Version	: 2.01	1/17
---------------------------------------	--------------	-------------------------------	--------------	----------------	--------	------

Mare Nostrum SP

SECTION 2: Hazards identification

Signal word	: Danger.
Hazard statements	: H226 - Flammable liquid and vapour. H318 - Causes serious eye damage. H317 - May cause an allergic skin reaction. H335 - May cause respiratory irritation. H336 - May cause drowsiness or dizziness. H410 - Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
<u>Precautionary statements</u>	
General	: P102 - Keep out of reach of children.
Prevention	: P261 - Avoid breathing vapour. P280 - Wear protective gloves. Wear eye or face protection. P210 - Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. No smoking. P271 - Use only outdoors or in a well-ventilated area. P273 - Avoid release to the environment.
Response	: P391 - Collect spillage. P304 + P340 - IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. P333 + P313 - If skin irritation or rash occurs: Get medical attention. P305 + P351 + P338 + P310 - IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. Immediately call a POISON CENTER or physician.
Storage	: P403 - Store in a well-ventilated place. P235 - Keep cool.
Disposal	: P501 - Dispose of contents and container in accordance with all local, regional, national and international regulations.
Hazardous ingredients	: dicopper oxide hydrocarbons, C9, aromatics, (<0.1% Benzene) colophony xylene 2-methoxy-1-methylethyl acetate
Supplemental label elements	: Not applicable.
Additional information	: Antifouling. Active substances: dicopper oxide (CAS 1317-39-1) 19.1 % w/w. Do not reuse empty containers.
Additional information	: HSE No. 9110.
Annex XVII - Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, mixtures and articles	: Not applicable.
<u>Special packaging requirements</u>	
Containers to be fitted with child-resistant fastenings	: Not applicable.
Tactile warning of danger	: Not applicable.
2.3 Other hazards	
Other hazards which do not result in classification	: None known.

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.2 Mixtures

: Mixture

Product/ingredient name	Identifiers	Weight %	Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP]	Type
dicopper oxide	REACH #: 01-2119513794-36 EC: 215-270-7 CAS: 1317-39-1 Index: 029-002-00-X	≥10 - ≤23	Acute Tox. 4, H302 Acute Tox. 4, H332 Eye Dam. 1, H318 Aquatic Acute 1, H400 (M=100) Aquatic Chronic 1, H410 (M=100)	[1]
zinc oxide	REACH #: 01-2119463881-32 EC: 215-222-5 CAS: 1314-13-2 Index: 030-013-00-7	≥10 - ≤25	Aquatic Acute 1, H400 (M=1) Aquatic Chronic 1, H410 (M=1)	[1]
hydrocarbons, C9, aromatics, (<0.1% Benzene)	REACH #: 01-2119455851-35 EC: 918-668-5 CAS: 64742-95-6	≥10 - ≤25	Flam. Liq. 3, H226 STOT SE 3, H335 STOT SE 3, H336 Asp. Tox. 1, H304 Aquatic Chronic 2, H411	[1] [2]
colophony	REACH #: 01-2119480418-32 EC: 232-475-7 CAS: 8050-09-7 Index: 650-015-00-7	≤10	Skin Sens. 1, H317	[1] [2]
xylene	REACH #: 01-2119488216-32 EC: 215-535-7 CAS: 1330-20-7 Index: 601-022-00-9	<10	Flam. Liq. 3, H226 Acute Tox. 4, H312 Acute Tox. 4, H332 Skin Irrit. 2, H315 Eye Irrit. 2, H319 STOT SE 3, H335 Asp. Tox. 1, H304	[1] [2]
2-methoxy-1-methylethyl acetate	REACH #: 01-2119475791-29 EC: 203-603-9 CAS: 108-65-6 Index: 607-195-00-7	≤5	Flam. Liq. 3, H226 STOT SE 3, H336	[1] [2]
ethylbenzene	REACH #: 01-2119489370-35 EC: 202-849-4 CAS: 100-41-4 Index: 601-023-00-4	≤3	Flam. Liq. 2, H225 Acute Tox. 4, H332 STOT RE 2, H373 (hearing organs) Asp. Tox. 1, H304	[1] [2]
1-methoxy-2-propanol	REACH #: 01-2119457435-35 EC: 203-539-1 CAS: 107-98-2 Index: 603-064-00-3	≤3	Flam. Liq. 3, H226 STOT SE 3, H336	[1] [2]
See Section 16 for the full text of the H statements declared above.				

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment, are PBTs, vPvBs or Substances of equivalent concern, or have been assigned a workplace exposure limit and hence require reporting in this section.

Type

[1] Substance classified with a health or environmental hazard

[2] Substance with a workplace exposure limit

[3] Substance meets the criteria for PBT according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII

[4] Substance meets the criteria for vPvB according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII

[5] Substance of equivalent concern

Date of issue/Date of revision

: 04.04.2019

Date of previous issue

: 13.02.2019

Version : 2.01

3/17

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 3: Composition/information on ingredients

Occupational exposure limits, if available, are listed in Section 8.

SECTION 4: First aid measures

4.1 Description of first aid measures

- | | |
|-----------------------------------|---|
| General | : In all cases of doubt, or when symptoms persist, seek medical attention. Never give anything by mouth to an unconscious person. If unconscious, place in recovery position and seek medical advice. |
| Eye contact | : Check for and remove any contact lenses. Immediately flush eyes with running water for at least 15 minutes, keeping eyelids open. Seek immediate medical attention. |
| Inhalation | : Remove to fresh air. Keep person warm and at rest. If not breathing, if breathing is irregular or if respiratory arrest occurs, provide artificial respiration or oxygen by trained personnel. |
| Skin contact | : Remove contaminated clothing and shoes. Wash skin thoroughly with soap and water or use recognised skin cleanser. Do NOT use solvents or thinners. |
| Ingestion | : If swallowed, seek medical advice immediately and show the container or label. Keep person warm and at rest. Do NOT induce vomiting. |
| Protection of first-aiders | : No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation. Wash contaminated clothing thoroughly with water before removing it, or wear gloves. |

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

There are no data available on the mixture itself. The mixture has been assessed following the conventional method of the CLP Regulation (EC) No 1272/2008 and is classified for toxicological properties accordingly. See Sections 2 and 3 for details.

Exposure to component solvent vapour concentrations in excess of the stated occupational exposure limit may result in adverse health effects such as mucous membrane and respiratory system irritation and adverse effects on the kidneys, liver and central nervous system. Symptoms and signs include headache, dizziness, fatigue, muscular weakness, drowsiness and, in extreme cases, loss of consciousness.

Solvents may cause some of the above effects by absorption through the skin. Repeated or prolonged contact with the mixture may cause removal of natural fat from the skin, resulting in non-allergic contact dermatitis and absorption through the skin.

If splashed in the eyes, the liquid may cause irritation and reversible damage.

Ingestion may cause nausea, diarrhea and vomiting.

This takes into account, where known, delayed and immediate effects and also chronic effects of components from short-term and long-term exposure by oral, inhalation and dermal routes of exposure and eye contact.

Contains colophony. May produce an allergic reaction.

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

- | | |
|----------------------------|---|
| Notes to physician | : Treat symptomatically. Contact poison treatment specialist immediately if large quantities have been ingested or inhaled. |
| Specific treatments | : No specific treatment. |

See toxicological information (Section 11)

SECTION 5: Firefighting measures

5.1 Extinguishing media

- | | |
|---------------------------------------|--|
| Suitable extinguishing media | : Recommended: alcohol-resistant foam, CO ₂ , powders, water spray. |
| Unsuitable extinguishing media | : Do not use water jet. |

Date of issue/Date of revision	: 04.04.2019	Date of previous issue	: 13.02.2019	Version	: 2.01	4/17
---------------------------------------	--------------	-------------------------------	--------------	----------------	--------	------

Mare Nostrum SP

SECTION 5: Firefighting measures

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

- Hazards from the substance or mixture** : Fire will produce dense black smoke. Exposure to decomposition products may cause a health hazard.
- Hazardous combustion products** : Decomposition products may include the following materials: carbon monoxide, carbon dioxide, smoke, oxides of nitrogen.

5.3 Advice for firefighters

- Special protective actions for fire-fighters** : Cool closed containers exposed to fire with water. Do not release runoff from fire to drains or watercourses.
- Special protective equipment for fire-fighters** : Appropriate breathing apparatus may be required.

SECTION 6: Accidental release measures

6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

- For non-emergency personnel** : Exclude sources of ignition and ventilate the area. Avoid breathing vapour or mist. Refer to protective measures listed in sections 7 and 8.
- For emergency responders** : If specialised clothing is required to deal with the spillage, take note of any information in Section 8 on suitable and unsuitable materials. See also the information in "For non-emergency personnel".

6.2 Environmental precautions

- : Do not allow to enter drains or watercourses. If the product contaminates lakes, rivers, or sewers, inform the appropriate authorities in accordance with local regulations.

6.3 Methods and material for containment and cleaning up

- : Contain and collect spillage with non-combustible, absorbent material e.g. sand, earth, vermiculite or diatomaceous earth and place in container for disposal according to local regulations (see Section 13). Preferably clean with a detergent. Avoid using solvents.

6.4 Reference to other sections

- : See Section 1 for emergency contact information.
See Section 8 for information on appropriate personal protective equipment.
See Section 13 for additional waste treatment information.

SECTION 7: Handling and storage

The information in this section contains generic advice and guidance. The list of Identified Uses in Section 1 should be consulted for any available use-specific information provided in the Exposure Scenario(s).

7.1 Precautions for safe handling

Prevent the creation of flammable or explosive concentrations of vapours in air and avoid vapour concentrations higher than the occupational exposure limits.

In addition, the product should only be used in areas from which all naked lights and other sources of ignition have been excluded. Electrical equipment should be protected to the appropriate standard.

Mixture may charge electrostatically: always use earthing leads when transferring from one container to another. Operators should wear antistatic footwear and clothing and floors should be of the conducting type.

Keep away from heat, sparks and flame. No sparking tools should be used.

Avoid contact with skin and eyes. Avoid the inhalation of dust, particulates, spray or mist arising from the application of this mixture. Avoid inhalation of dust from sanding.

Eating, drinking and smoking should be prohibited in areas where this material is handled, stored and processed. Put on appropriate personal protective equipment (see Section 8).

Never use pressure to empty. Container is not a pressure vessel.

Always keep in containers made from the same material as the original one.

Comply with the health and safety at work laws.

Do not allow to enter drains or watercourses.

Information on fire and explosion protection

Vapours are heavier than air and may spread along floors. Vapours may form explosive mixtures with air.

Date of issue/Date of revision	: 04.04.2019	Date of previous issue	: 13.02.2019	Version	: 2.01	5/17
---------------------------------------	---------------------	-------------------------------	---------------------	----------------	---------------	-------------

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 7: Handling and storage

When operators, whether spraying or not, have to work inside the spray booth, ventilation is unlikely to be sufficient to control particulates and solvent vapour in all cases. In such circumstances they should wear a compressed air-fed respirator during the spraying process and until such time as the particulates and solvent vapour concentration has fallen below the exposure limits.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Store in accordance with local regulations.

Notes on joint storage

Keep away from: oxidising agents, strong alkalis, strong acids.

Additional information on storage conditions

Observe label precautions. Store in a dry, cool and well-ventilated area. Keep away from heat and direct sunlight.

Keep away from sources of ignition. No smoking. Prevent unauthorised access. Containers that have been opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage.

7.3 Specific end use(s)

Recommendations : Not available.

Industrial sector specific solutions : Not available.

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

The information in this section contains generic advice and guidance. Information is provided based on typical anticipated uses of the product. Additional measures might be required for bulk handling or other uses that could significantly increase worker exposure or environmental releases.

8.1 Control parameters

Occupational exposure limits

Product/ingredient name	Exposure limit values
hydrocarbons, C9, aromatics, (<0.1% Benzene)	EH40-WEL (United Kingdom (UK), 12/2011). Absorbed through skin. TWA: 200 mg/m ³ 8 hours. Form: All forms TWA: 40 ppm 8 hours. Form: All forms
colophony	EH40/2005 WELs (United Kingdom (UK), 8/2018). Inhalation sensitiser. STEL: 0.15 mg/m ³ 15 minutes. Form: Fume TWA: 0.05 mg/m ³ 8 hours. Form: Fume
xylene	EH40/2005 WELs (United Kingdom (UK), 8/2018). Absorbed through skin. STEL: 441 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 100 ppm 15 minutes. TWA: 220 mg/m ³ 8 hours. TWA: 50 ppm 8 hours.
2-methoxy-1-methylethyl acetate	EH40/2005 WELs (United Kingdom (UK), 8/2018). Absorbed through skin. STEL: 548 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 100 ppm 15 minutes. TWA: 274 mg/m ³ 8 hours. TWA: 50 ppm 8 hours.
ethylbenzene	EH40/2005 WELs (United Kingdom (UK), 8/2018). Absorbed through skin. STEL: 552 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 125 ppm 15 minutes. TWA: 100 ppm 8 hours. TWA: 441 mg/m ³ 8 hours.
1-methoxy-2-propanol	EH40/2005 WELs (United Kingdom (UK), 8/2018). Absorbed through skin. STEL: 560 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 150 ppm 15 minutes. TWA: 375 mg/m ³ 8 hours.

Date of issue/Date of revision

: 04.04.2019

Date of previous issue

: 13.02.2019

Version : 2.01

6/17

Mare Nostrum SP

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

TWA: 100 ppm 8 hours.

Recommended monitoring procedures : If this product contains ingredients with exposure limits, personal, workplace atmosphere or biological monitoring may be required to determine the effectiveness of the ventilation or other control measures and/or the necessity to use respiratory protective equipment. Reference should be made to monitoring standards, such as the following: European Standard EN 689 (Workplace atmospheres - Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy) European Standard EN 14042 (Workplace atmospheres - Guide for the application and use of procedures for the assessment of exposure to chemical and biological agents) European Standard EN 482 (Workplace atmospheres - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents) Reference to national guidance documents for methods for the determination of hazardous substances will also be required.

DNELs/DMELs

Product/ingredient name	Exposure	Value	Population	Effects
zinc oxide	Long term Dermal	83 mg/kg bw/day	Workers	Systemic
	Long term Inhalation	5 mg/m ³	Workers	Systemic
	Long term Dermal	83 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
	Long term Inhalation	2.5 mg/m ³	Consumers	Systemic
	Long term Oral	0.83 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
hydrocarbons, C9, aromatics, (<0.1% Benzene)	Long term Dermal	25 mg/kg bw/day	Workers	Systemic
	Long term Inhalation	150 mg/m ³	Workers	Systemic
	Long term Dermal	11 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
	Long term Inhalation	32 mg/m ³	Consumers	Systemic
	Long term Oral	11 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
colophony	Long term Dermal	25 mg/kg bw/day	Workers	Systemic
	Long term Inhalation	176 mg/m ³	Workers	Systemic
	Long term Dermal	15 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
	Long term Inhalation	52 mg/m ³	Consumers	Systemic
	Long term Oral	15 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
xylene	Short term Inhalation	289 mg/m ³	Workers	Systemic
	Short term Inhalation	289 mg/m ³	Workers	Local
	Long term Dermal	180 mg/kg bw/day	Workers	Systemic
	Long term Inhalation	77 mg/m ³	Workers	Systemic
	Long term Dermal	108 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
	Long term Inhalation	14.8 mg/m ³	Consumers	Systemic
	Long term Oral	1.6 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
	Long term Oral	1.6 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
2-methoxy-1-methylethyl acetate	Long term Dermal	153.5 mg/	Workers	Systemic

Date of issue/Date of revision

: 04.04.2019

Date of previous issue

: 13.02.2019

Version : 2.01

7/17

Mare Nostrum SP

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

ethylbenzene	Long term Inhalation	kg bw/day 275 mg/m ³	Workers	Systemic
	Long term Dermal	54.8 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
	Long term Inhalation	33 mg/m ³	Consumers	Systemic
	Long term Oral	1.67 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
	Short term Inhalation	293 mg/m ³	Workers	Local
	Long term Dermal	180 mg/kg bw/day	Workers	Systemic
	Long term Inhalation	77 mg/m ³	Workers	Systemic
	Long term Inhalation	15 mg/m ³	Consumers	Systemic
1-methoxy-2-propanol	Long term Oral	1.6 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
	Short term Inhalation	553.5 mg/m ³	Workers	Local
	Long term Dermal	50.6 mg/kg bw/day	Workers	Systemic
	Long term Inhalation	369 mg/m ³	Workers	Systemic
	Long term Dermal	18.1 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic
	Long term Inhalation	43.9 mg/m ³	Consumers	Systemic
	Long term Oral	3.3 mg/kg bw/day	Consumers	Systemic

PNECs

Product/ingredient name	Compartment Detail	Value	Method Detail
dicopper oxide	Fresh water	7.8 µg/l	-
	Marine	5.2 µg/l	-
	Sewage Treatment Plant	230 µg/l	-
	Fresh water sediment	87 mg/kg dwt	-
	Marine water sediment	676 mg/kg dwt	-
zinc oxide	Soil	65 mg/kg dwt	-
	Fresh water	20.6 µg/l	-
	Marine	6.1 µg/l	-
	Sewage Treatment Plant	52 µg/l	-
	Fresh water sediment	117.8 mg/kg dwt	-
colophony	Marine water sediment	56.5 mg/kg dwt	-
	Soil	35.6 mg/kg dwt	-
	Fresh water	0.0054 mg/l	-
	Marine	0.00054 mg/l	-
	Sewage Treatment Plant	1000 mg/l	-
xylene	Fresh water sediment	0.02 mg/kg dwt	-
	Marine water sediment	0.002 mg/kg dwt	-
	Soil	0.0015 mg/kg dwt	-
	Fresh water	0.327 mg/l	-
	Marine	0.327 mg/l	-
	Sewage Treatment Plant	6.58 mg/l	-
	Fresh water sediment	12.46 mg/kg dwt	-
	Marine water sediment	12.46 mg/kg dwt	-
	Soil	2.31 mg/kg dwt	-

Mare Nostrum SP

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

2-methoxy-1-methylethyl acetate	Fresh water	0.635 mg/l	-
	Marine	0.0635 mg/l	-
	Sewage Treatment Plant	100 mg/l	-
	Fresh water sediment	3.29 mg/kg dwt	-
	Marine water sediment	0.329 mg/kg dwt	-
	Soil	0.29 mg/kg dwt	-
	Fresh water	0.1 mg/l	-
	Marine	0.01 mg/l	-
	Sewage Treatment Plant	9.6 mg/l	-
ethylbenzene	Fresh water sediment	13.7 mg/kg dwt	-
	Soil	2.68 mg/kg dwt	-
	Secondary Poisoning	20 mg/kg	-
	Fresh water	10 mg/l	-
	Marine	1 mg/l	-
	Sewage Treatment Plant	100 mg/l	-
	Fresh water sediment	52.3 mg/kg dwt	-
	Marine water sediment	5.2 mg/kg dwt	-
	Soil	5.49 mg/kg dwt	-
1-methoxy-2-propanol	Fresh water	10 mg/l	-
	Marine	1 mg/l	-
	Sewage Treatment Plant	100 mg/l	-
	Fresh water sediment	52.3 mg/kg dwt	-
	Marine water sediment	5.2 mg/kg dwt	-
	Soil	5.49 mg/kg dwt	-
	Fresh water	10 mg/l	-
	Marine	1 mg/l	-
	Sewage Treatment Plant	100 mg/l	-

8.2 Exposure controls

Appropriate engineering controls

- : Provide adequate ventilation. Where reasonably practicable, this should be achieved by the use of local exhaust ventilation and good general extraction. If these are not sufficient to maintain concentrations of particulates and solvent vapours below the OEL, suitable respiratory protection must be worn.

Individual protection measures

Hygiene measures

- : Wash hands, forearms and face thoroughly after handling chemical products, before eating, smoking and using the lavatory and at the end of the working period. Appropriate techniques should be used to remove potentially contaminated clothing. Contaminated work clothing should not be allowed out of the workplace. Wash contaminated clothing before reusing. Ensure that eyewash stations and safety showers are close to the workstation location.

Eye/face protection

- : Use safety eyewear designed to protect against splash of liquids.

Skin protection

Gloves

- : There is no one glove material or combination of materials that will give unlimited resistance to any individual or combination of chemicals. The breakthrough time must be greater than the end use time of the product. The instructions and information provided by the glove manufacturer on use, storage, maintenance and replacement must be followed. Gloves should be replaced regularly and if there is any sign of damage to the glove material. Always ensure that gloves are free from defects and that they are stored and used correctly. The performance or effectiveness of the glove may be reduced by physical/chemical damage and poor maintenance. Barrier creams may help to protect the exposed areas of the skin but should not be applied once exposure has occurred. Wear suitable gloves tested to EN374. May be used, gloves(breakthrough time) 4 - 8 hours: butyl rubber, PVC, neoprene Recommended, gloves(breakthrough time) > 8 hours: Teflon, 4H, Viton®, nitrile rubber, polyvinyl alcohol (PVA)

For right choice of glove materials, with focus on chemical resistance and time of penetration, seek advice by the supplier of chemical resistant gloves.

The user must check that the final choice of type of glove selected for handling this product is the most appropriate and takes into account the particular conditions of use, as included in the user's risk assessment.

Date of issue/Date of revision	: 04.04.2019	Date of previous issue	: 13.02.2019	Version	: 2.01	9/17
---------------------------------------	---------------------	-------------------------------	---------------------	----------------	---------------	-------------

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

- Body protection** : Personnel should wear antistatic clothing made of natural fibres or of high-temperature-resistant synthetic fibres.
- Other skin protection** : Appropriate footwear and any additional skin protection measures should be selected based on the task being performed and the risks involved and should be approved by a specialist before handling this product.
- Respiratory protection** : If workers are exposed to concentrations above the exposure limit, they must use a respirator according to EN 140. Use respiratory mask with charcoal and dust filter when spraying this product, according to EN 14387(as filter combination A2-P2). In confined spaces, use compressed-air or fresh-air respiratory equipment. When use of roller or brush, consider use of charcoalfilter.
- Environmental exposure controls** : Do not allow to enter drains or watercourses.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

Appearance

- Physical state** : Liquid.
- Colour** : Various colours.
- Odour** : Characteristic.
- Odour threshold** : Not applicable.
- pH** : Not applicable.
- Melting point/freezing point** : Not applicable.
- Initial boiling point and boiling range** : Lowest known value: 120.17°C (248.3°F) (1-methoxy-2-propanol). Weighted average: 156.76°C (314.2°F)
- Flash point** : Closed cup: 28°C
- Evaporation rate** : Highest known value: 0.84 (ethylbenzene) Weighted average: 0.63compared with butyl acetate
- Flammability (solid, gas)** : Not applicable.
- Upper/lower flammability or explosive limits** : 0.8 - 13.74%
- Vapour pressure** : Highest known value: 1.2 kPa (9.3 mm Hg) (at 20°C) (ethylbenzene). Weighted average: 0.8 kPa (6 mm Hg) (at 20°C)
- Vapour density** : Highest known value: 4.6 (Air = 1) (2-methoxy-1-methylethyl acetate). Weighted average: 3.91 (Air = 1)
- Density** : 1.59 to 1.648 g/cm³
- Solubility(ies)** : Insoluble in the following materials: cold water and hot water.
- Partition coefficient: n-octanol/ water** : Not available.
- Auto-ignition temperature** : Lowest known value: 270°C (518°F) (1-methoxy-2-propanol).
- Decomposition temperature** : Not available.
- Viscosity** : Kinematic (40°C): >0.205 cm²/s (>20.5 mm²/s)
- Explosive properties** : Not available.
- Oxidising properties** : Not available.

9.2 Other information

No additional information.

Date of issue/Date of revision	: 04.04.2019	Date of previous issue	: 13.02.2019	Version	: 2.01	10/17
---------------------------------------	--------------	-------------------------------	--------------	----------------	--------	-------

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 10: Stability and reactivity

- 10.1 Reactivity** : No specific test data related to reactivity available for this product or its ingredients.
- 10.2 Chemical stability** : Stable under recommended storage and handling conditions (see Section 7).
- 10.3 Possibility of hazardous reactions** : Under normal conditions of storage and use, hazardous reactions will not occur.
- 10.4 Conditions to avoid** : When exposed to high temperatures may produce hazardous decomposition products.
- 10.5 Incompatible materials** : Keep away from the following materials to prevent strong exothermic reactions: oxidising agents, strong alkalis, strong acids.
- 10.6 Hazardous decomposition products** : Decomposition products may include the following materials: carbon monoxide, carbon dioxide, smoke, oxides of nitrogen.

SECTION 11: Toxicological information

11.1 Information on toxicological effects

There are no data available on the mixture itself. The mixture has been assessed following the conventional method of the CLP Regulation (EC) No 1272/2008 and is classified for toxicological properties accordingly. See Sections 2 and 3 for details.

Exposure to component solvent vapour concentrations in excess of the stated occupational exposure limit may result in adverse health effects such as mucous membrane and respiratory system irritation and adverse effects on the kidneys, liver and central nervous system. Symptoms and signs include headache, dizziness, fatigue, muscular weakness, drowsiness and, in extreme cases, loss of consciousness.

Solvents may cause some of the above effects by absorption through the skin. Repeated or prolonged contact with the mixture may cause removal of natural fat from the skin, resulting in non-allergic contact dermatitis and absorption through the skin.

If splashed in the eyes, the liquid may cause irritation and reversible damage.

Ingestion may cause nausea, diarrhea and vomiting.

This takes into account, where known, delayed and immediate effects and also chronic effects of components from short-term and long-term exposure by oral, inhalation and dermal routes of exposure and eye contact.

Contains colophony. May produce an allergic reaction.

Acute toxicity

Product/ingredient name	Result	Species	Dose	Exposure
dicopper oxide	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	3.34 mg/l	4 hours
xylene	LD50 Oral	Rat	470 mg/kg	-
	LC50 Inhalation Vapour	Rat	20 mg/l	4 hours
	LD50 Oral	Rat	4300 mg/kg	-
2-methoxy-1-methylethyl acetate	TDL ₀ Dermal	Rabbit	4300 mg/kg	-
	LD50 Dermal	Rabbit	>5 g/kg	-
ethylbenzene	LD50 Oral	Rat	8532 mg/kg	-
	LC50 Inhalation Gas.	Rabbit	4000 ppm	4 hours
	LD50 Dermal	Rabbit	>5000 mg/kg	-
1-methoxy-2-propanol	LD50 Oral	Rat	3500 mg/kg	-
	LD50 Dermal	Rabbit	13 g/kg	-
	LD50 Oral	Rat	6600 mg/kg	-

Conclusion/Summary : Not available.

Acute toxicity estimates

Route	ATE value
Oral	2456.4 mg/kg
Dermal	20395.7 mg/kg
Inhalation (vapours)	153 mg/l
Inhalation (dusts and mists)	17.46 mg/l

Irritation/Corrosion

Date of issue/Date of revision : 04.04.2019 **Date of previous issue** : 13.02.2019 **Version** : 2.01 11/17

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 11: Toxicological information

Product/ingredient name	Result	Species	Score	Exposure	Observation
zinc oxide	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 mg	-
	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 mg	-
1-methoxy-2-propanol	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 mg	-
	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	500 mg	-

Conclusion/Summary : Not available.

Sensitisation

Conclusion/Summary : Not available.

Mutagenicity

Conclusion/Summary : Not available.

Carcinogenicity

Conclusion/Summary : Not available.

Reproductive toxicity

Conclusion/Summary : Not available.

Teratogenicity

Conclusion/Summary : Not available.

Specific target organ toxicity (single exposure)

Product/ingredient name	Category	Route of exposure	Target organs
hydrocarbons, C9, aromatics, (<0.1% Benzene)	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation and Narcotic effects
xylene	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation
2-methoxy-1-methylethyl acetate	Category 3	Not applicable.	Narcotic effects
1-methoxy-2-propanol	Category 3	Not applicable.	Narcotic effects

Specific target organ toxicity (repeated exposure)

Product/ingredient name	Category	Route of exposure	Target organs
ethylbenzene	Category 2	Not determined	hearing organs

Aspiration hazard

Product/ingredient name	Result
hydrocarbons, C9, aromatics, (<0.1% Benzene)	ASPIRATION HAZARD - Category 1
xylene	ASPIRATION HAZARD - Category 1
ethylbenzene	ASPIRATION HAZARD - Category 1

Other information : Not available.

SECTION 12: Ecological information

12.1 Toxicity

There are no data available on the mixture itself.
Do not allow to enter drains or watercourses.

The mixture has been assessed following the summation method of the CLP Regulation (EC) No 1272/2008 and is classified for eco-toxicological properties accordingly. See Sections 2 and 3 for details.

Date of issue/Date of revision	: 04.04.2019	Date of previous issue	: 13.02.2019	Version	: 2.01	12/17
---------------------------------------	--------------	-------------------------------	--------------	----------------	--------	-------

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 12: Ecological information

Product/ingredient name	Result	Species	Exposure
dicopper oxide	Acute LC50 0.075 mg/l Fresh water	Fish - Danio rerio	96 hours
zinc oxide	Acute LC50 1.1 ppm Fresh water	Fish - Oncorhynchus mykiss	96 hours
hydrocarbons, C9, aromatics, (<0.1% Benzene)	Acute EC50 <10 mg/l	Daphnia	48 hours
	Acute IC50 <10 mg/l	Algae	72 hours
ethylbenzene	Acute LC50 <10 mg/l	Fish	96 hours
	Acute EC50 7.2 mg/l	Algae	48 hours
	Acute EC50 2.93 mg/l	Daphnia	48 hours
	Acute LC50 4.2 mg/l	Fish	96 hours

Conclusion/Summary : Water polluting material. May be harmful to the environment if released in large quantities. This material is very toxic to aquatic life with long lasting effects.

12.2 Persistence and degradability

Conclusion/Summary : Not available.

Product/ingredient name	Aquatic half-life	Photolysis	Biodegradability
dicopper oxide	-	-	Not readily
zinc oxide	-	-	Not readily
hydrocarbons, C9, aromatics, (<0.1% Benzene)	-	-	Not readily
xylene	-	-	Readily
ethylbenzene	-	-	Readily

12.3 Bioaccumulative potential

Product/ingredient name	LogP _{ow}	BCF	Potential
zinc oxide	-	60960	high
hydrocarbons, C9, aromatics, (<0.1% Benzene)	-	10 to 2500	high
colophony	1.9 to 7.7	-	high
xylene	3.12	8.1 to 25.9	low
2-methoxy-1-methylethyl acetate	1.2	-	low
ethylbenzene	3.6	-	low
1-methoxy-2-propanol	<1	-	low

12.4 Mobility in soil

Soil/water partition coefficient (K_{oc}) : Not available.

Mobility : Not available.

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

PBT : Not applicable.

vPvB : Not applicable.

12.6 Other adverse effects : No known significant effects or critical hazards.

Date of issue/Date of revision	: 04.04.2019	Date of previous issue	: 13.02.2019	Version	: 2.01	13/17
---------------------------------------	--------------	-------------------------------	--------------	----------------	--------	-------

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 13: Disposal considerations

The information in this section contains generic advice and guidance. The list of Identified Uses in Section 1 should be consulted for any available use-specific information provided in the Exposure Scenario(s).

13.1 Waste treatment methods

Product

Methods of disposal : The generation of waste should be avoided or minimised wherever possible. Disposal of this product, solutions and any by-products should at all times comply with the requirements of environmental protection and waste disposal legislation and any regional local authority requirements. Dispose of surplus and non-recyclable products via a licensed waste disposal contractor. Waste should not be disposed of untreated to the sewer unless fully compliant with the requirements of all authorities with jurisdiction.

Hazardous waste : The classification of the product may meet the criteria for a hazardous waste.

Disposal considerations : Do not allow to enter drains or watercourses. Dispose of according to all federal, state and local applicable regulations. If this product is mixed with other wastes, the original waste product code may no longer apply and the appropriate code should be assigned. For further information, contact your local waste authority.

European waste catalogue (EWC) : 08 01 11* Waste paint and varnish containing organic solvents or other dangerous substances

Packaging

Methods of disposal : The generation of waste should be avoided or minimised wherever possible. Waste packaging should be recycled. Incineration or landfill should only be considered when recycling is not feasible.

Disposal considerations : Using information provided in this safety data sheet, advice should be obtained from the relevant waste authority on the classification of empty containers. Empty containers must be scrapped or reconditioned. Dispose of containers contaminated by the product in accordance with local or national legal provisions.

Type of packaging CEPE Paint Guidelines	15 01 10*	European waste catalogue (EWC) packaging containing residues of or contaminated by hazardous substances
---	-----------	---

Special precautions : This material and its container must be disposed of in a safe way. Care should be taken when handling emptied containers that have not been cleaned or rinsed out. Empty containers or liners may retain some product residues. Vapour from product residues may create a highly flammable or explosive atmosphere inside the container. Do not cut, weld or grind used containers unless they have been cleaned thoroughly internally. Avoid dispersal of spilt material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers.

SECTION 14: Transport information

	ADR/RID	ADN	IMDG	IATA
14.1 UN number	1263	1263	1263	1263
14.2 UN proper shipping name	Paint	Paint	Paint. Marine pollutant (dicopper oxide)	Paint
14.3 Transport hazard class(es)	3  	3  	3  	3 
14.4 Packing group	III	III	III	III
Date of issue/Date of revision : 04.04.2019 Date of previous issue : 13.02.2019 Version : 2.01 14/17				

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 14: Transport information

14.5 Environmental hazards	Yes.	Yes.	Yes.	Yes. The environmentally hazardous substance mark is not required.
Additional information	Tunnel restriction code: (D/E) Hazard identification number: 30	The environmentally hazardous substance mark is not required when transported in sizes of ≤5 L or ≤5 kg.	The marine pollutant mark is not required when transported in sizes of ≤5 L or ≤5 kg. Emergency schedules (EmS) F-E, S-E	The environmentally hazardous substance mark may appear if required by other transportation regulations.

14.6 Special precautions for user : **Transport within user's premises:** always transport in closed containers that are upright and secure. Ensure that persons transporting the product know what to do in the event of an accident or spillage.

14.7 Transport in bulk according to Annex II of Marpol and the IBC Code : Not applicable.

SECTION 15: Regulatory information

15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

EU Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH)

Annex XIV - List of substances subject to authorisation

Annex XIV

None of the components are listed.

Substances of very high concern

None of the components are listed.

Annex XVII - Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, mixtures and articles : Not applicable.

Other EU regulations

VOC

: The provisions of Directive 2004/42/EC on VOC apply to this product. Refer to the product label and/or technical data sheet for further information.

VOC for Ready-for-Use Mixture

: Not applicable.

Europe inventory

: At least one component is not listed.

Ozone depleting substances (1005/2009/EU)

Not listed.

Prior Informed Consent (PIC) (649/2012/EU)

Not listed.

Seveso Directive

This product may add to the calculation for determining whether a site is within the scope of the Seveso Directive on major accident hazards.

International regulations

Chemical Weapon Convention List Schedules I, II & III Chemicals

Not listed.

Date of issue/Date of revision	: 04.04.2019	Date of previous issue	: 13.02.2019	Version	: 2.01	15/17
---------------------------------------	--------------	-------------------------------	--------------	----------------	--------	-------

Conforms to Regulation (EC) No. 453/2010 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830

Mare Nostrum SP

SECTION 15: Regulatory information

[Montreal Protocol \(Annexes A, B, C, E\)](#)

Not listed.

[Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants](#)

Not listed.

[Rotterdam Convention on Prior Informed Consent \(PIC\)](#)

Not listed.

[UNECE Aarhus Protocol on POPs and Heavy Metals](#)

Not listed.

15.2 Chemical safety assessment : Not applicable.

SECTION 16: Other information

Indicates information that has changed from previously issued version.

Abbreviations and acronyms : ATE = Acute Toxicity Estimate
CLP = Classification, Labelling and Packaging Regulation [Regulation (EC) No. 1272/2008]
DMEL = Derived Minimal Effect Level
DNEL = Derived No Effect Level
EUH statement = CLP-specific Hazard statement
PBT = Persistent, Bioaccumulative and Toxic
PNEC = Predicted No Effect Concentration
RRN = REACH Registration Number
vPvB = Very Persistent and Very Bioaccumulative

[Procedure used to derive the classification according to Regulation \(EC\) No. 1272/2008 \[CLP/GHS\]](#)

Classification	Justification
Flam. Liq. 3, H226 Eye Dam. 1, H318 Skin Sens. 1, H317 STOT SE 3, H335 STOT SE 3, H336 Aquatic Acute 1, H400 Aquatic Chronic 1, H410	On basis of test data Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method

[Full text of abbreviated H statements](#)

H225	Highly flammable liquid and vapour.
H226	Flammable liquid and vapour.
H302	Harmful if swallowed.
H304	May be fatal if swallowed and enters airways.
H312	Harmful in contact with skin.
H315	Causes skin irritation.
H317	May cause an allergic skin reaction.
H318	Causes serious eye damage.
H319	Causes serious eye irritation.
H332	Harmful if inhaled.
H335	May cause respiratory irritation.
H336	May cause drowsiness or dizziness.
H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H400	Very toxic to aquatic life.
H410	Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
H411	Toxic to aquatic life with long lasting effects.

[Full text of classifications \[CLP/GHS\]](#)

Date of issue/Date of revision : 04.04.2019 **Date of previous issue** : 13.02.2019 **Version** : 2.01 16/17

Mare Nostrum SP**SECTION 16: Other information**

Acute Tox. 4, H302	ACUTE TOXICITY (oral) - Category 4
Acute Tox. 4, H312	ACUTE TOXICITY (dermal) - Category 4
Acute Tox. 4, H332	ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 4
Aquatic Acute 1, H400	ACUTE AQUATIC HAZARD - Category 1
Aquatic Chronic 1, H410	LONG-TERM AQUATIC HAZARD - Category 1
Aquatic Chronic 2, H411	LONG-TERM AQUATIC HAZARD - Category 2
Asp. Tox. 1, H304	ASPIRATION HAZARD - Category 1
Eye Dam. 1, H318	SERIOUS EYE DAMAGE/EYE IRRITATION - Category 1
Eye Irrit. 2, H319	SERIOUS EYE DAMAGE/EYE IRRITATION - Category 2
Flam. Liq. 2, H225	FLAMMABLE LIQUIDS - Category 2
Flam. Liq. 3, H226	FLAMMABLE LIQUIDS - Category 3
Skin Irrit. 2, H315	SKIN CORROSION/IRRITATION - Category 2
Skin Sens. 1, H317	SKIN SENSITISATION - Category 1
STOT RE 2, H373	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY - REPEATED EXPOSURE - Category 2
STOT SE 3, H335	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY - SINGLE EXPOSURE (Respiratory tract irritation) - Category 3
STOT SE 3, H336	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY - SINGLE EXPOSURE (Narcotic effects) - Category 3

Date of printing : 04.04.2019

Date of issue/ Date of revision : 04.04.2019

Date of previous issue : 13.02.2019

Version : 2.01

Notice to reader

The information in this document is given to the best of Jotun's knowledge, based on laboratory testing and practical experience. Jotun's products are considered as semi-finished goods and as such, products are often used under conditions beyond Jotun's control. Jotun cannot guarantee anything but the quality of the product itself. Minor product variations may be implemented in order to comply with local requirements. Jotun reserves the right to change the given data without further notice.

Users should always consult Jotun for specific guidance on the general suitability of this product for their needs and specific application practices.

If there is any inconsistency between different language issues of this document, the English (United Kingdom) version will prevail.

Safety Data Sheet

Hempel's Hard Racing TecCel 76880



Conforms to Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH), Annex II, as amended by Regulation (EU) No. 2015/830 - Europe

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifier

Product name : Hempel's Hard Racing TecCel 76880
Product identity : 7688010270
Product type : antifouling paint

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Field of application : yacht, ships and shipyards.
Identified uses : Industrial applications, Professional applications, Used by spraying.

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company details : HEMPEL A/S
Lundtoftegårdsvej 91
DK-2800 Kgs. Lyngby
Denmark
Tel.: + 45 45 93 38 00
hempel@hempel.com
Date of issue : 23 September 2019
Date of previous issue : No previous validation.

1.4 Emergency telephone number

Emergency telephone number (with hours of operation)
+45 45 93 38 00 (08.00 - 17.00)
See section 4 First aid measures.

SECTION 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Product definition : Mixture

Classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP/GHS]

Flam. Liq. 3, H226 FLAMMABLE LIQUIDS - Category 3
Acute Tox. 4, H332 ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 4
Eye Dam. 1, H318 SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 1
Aquatic Acute 1, H400 AQUATIC HAZARD (ACUTE) - Category 1
Aquatic Chronic 1, H410 AQUATIC HAZARD (LONG-TERM) - Category 1

See Section 11 for more detailed information on health effects and symptoms.

2.2 Label elements

Hazard pictograms :



Signal word : Danger

Hazard statements : H226 - Flammable liquid and vapor.
H332 - Harmful if inhaled.
H318 - Causes serious eye damage.
H410 - Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

Precautionary statements :

Prevention : Avoid breathing vapors, spray or mists. Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection. Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. No smoking.

Response : IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. Immediately call a POISON CENTER or doctor.

Storage : Keep cool.

Hazardous ingredients : copper (I) oxide
copper pyrrithione

Supplemental label elements :

Special packaging requirements

Containers to be fitted with child-resistant fastenings : Not applicable.

Tactile warning of danger : Not applicable.

SECTION 2: Hazards identification

2.3 Other hazards

This mixture does not contain any substances that are assessed to be a PBT or a vPvB.

Other hazards which do not result in classification : Prolonged or repeated contact may dry skin and cause irritation.

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.2 Mixtures

Product/ingredient name	Identifiers	%	Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP]	Type
copper (I) oxide	REACH #: 01-2119513794-36 EC: 215-270-7 CAS: 1317-39-1 Index: 029-002-00-X	≥25 - ≤50	Acute Tox. 4, H302 Acute Tox. 4, H332 Eye Dam. 1, H318 Aquatic Acute 1, H400 (M=100) Aquatic Chronic 1, H410 (M=100)	- [1]
solvent naphtha (petroleum), light arom.	REACH #: 01-2119455851-35 EC: 265-199-0 CAS: 64742-95-6	≥10 - ≤16	Flam. Liq. 3, H226 STOT SE 3, H335 STOT SE 3, H336 Asp. Tox. 1, H304 Aquatic Chronic 2, H411 Aquatic Acute 1, H400 (M=1)	P [1] [2]
zinc oxide	REACH #: 01-2119463881-32 EC: 215-222-5 CAS: 1314-13-2 Index: 030-013-00-7	≥10 - ≤25	Aquatic Acute 1, H400 (M=1) Aquatic Chronic 1, H410 (M=1)	- [1]
xylene	REACH #: 01-2119488216-32 EC: 215-535-7 CAS: 1330-20-7 Index: 601-022-00-9	≥5 - <10	Flam. Liq. 3, H226 Acute Tox. 4, H312 Acute Tox. 4, H332 Skin Irrit. 2, H315	C [1] [2]
4-methylpentan-2-one	REACH #: 01-2119473980-30 EC: 203-550-1 CAS: 108-10-1 Index: 606-004-00-4	≥1 - ≤3.2	Flam. Liq. 2, H225 Acute Tox. 4, H332 Eye Irrit. 2, H319 STOT SE 3, H335 EUH066	- [1] [2]
copper pyrrithione	EC: 238-984-0 CAS: 14915-37-8	≥1 - ≤3	Acute Tox. 4, H302 Acute Tox. 2, H330 Eye Dam. 1, H318 Aquatic Acute 1, H400 (M=100) Aquatic Chronic 1, H410 (M=100)	- [1]
ethylbenzene	REACH #: 01-2119489370-35 EC: 202-849-4 CAS: 100-41-4 Index: 601-023-00-4	≥1 - ≤3	Flam. Liq. 2, H225 Acute Tox. 4, H332 STOT RE 2, H373 (hearing organs) Asp. Tox. 1, H304	- [1] [2]
cupric oxide	EC: 215-269-1 CAS: 1317-38-0 Index: 029-016-00-6	≤1	Aquatic Acute 1, H400 (M=100) Aquatic Chronic 1, H410 (M=1)	- [1]
copper (metallic)	EC: 231-159-6 CAS: 7440-50-8 Index: 029-019-01-X	<1	Acute Tox. 4, H302 Acute Tox. 3, H331 Eye Irrit. 2, H319 Aquatic Acute 1, H400 (M=10000) Aquatic Chronic 1, H410 (M=100)	- [1]
Fatty acids, tall-oil, compds. with (Z)-N-9-octadecenyl-1,3-propanediamine (2:1)	EC: 295-184-4 CAS: 91845-13-5	<1	Acute Tox. 4, H302 Skin Irrit. 2, H315 Eye Dam. 1, H318 Aquatic Acute 1, H400 (M=1)	- [1]
9-octadecenoic acid (z)-compd. with (z)-n-9-octadecenyl-1,3-propanediamine	REACH #: 01-2119974119-29 EC: 254-754-2 CAS: 40027-38-1	<1	Skin Irrit. 2, H315 Eye Irrit. 2, H319 STOT RE 2, H373 (oral) Aquatic Acute 1, H400 (M=10) Aquatic Chronic 1, H410 (M=1)	- [1]
toluene	REACH #: 01-2119471310-51 EC: 203-625-9 CAS: 108-88-3 Index: 601-021-00-3	≤0.3	Flam. Liq. 2, H225 Skin Irrit. 2, H315 Repr. 2, H361d (Unborn child) STOT SE 3, H336 STOT RE 2, H373 Asp. Tox. 1, H304 See Section 16 for the full text of the H statements declared above.	- [1] [2]

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment and hence require reporting in this section.

Type

SECTION 3: Composition/information on ingredients

- [1] Substance classified with a health or environmental hazard
 [2] Substance with a workplace exposure limit, see section 8.
 [3] Substance meets the criteria for PBT according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII
 [4] Substance meets the criteria for vPvB according to Regulation (EC) No. 1907/2006, Annex XIII
 [5] Substance of equivalent concern
 [6] Additional disclosure due to company policy

Active substances

Product/ingredient name (% by weight)
copper (I) oxide (30.2 % by weight)
copper pyrrhione (2.9 % by weight)

SECTION 4: First aid measures

4.1 Description of first aid measures

General :	In all cases of doubt, or when symptoms persist, seek medical attention. Never give anything by mouth to an unconscious person. If breathing is irregular, drowsiness, loss of consciousness or cramps: Call 112 and give immediate treatment (first aid).
Eye contact :	Check for and remove any contact lenses. Immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes, occasionally lifting the upper and lower eyelids. Seek immediate medical attention.
Inhalation :	Remove to fresh air. Keep person warm and at rest. If not breathing, if breathing is irregular or if respiratory arrest occurs, provide artificial respiration or oxygen by trained personnel. Give nothing by mouth. If unconscious, place in recovery position and get medical attention immediately.
Skin contact :	Remove contaminated clothing and shoes. Wash skin thoroughly with soap and water or use recognized skin cleanser. Do NOT use solvents or thinners.
Ingestion :	If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label. Keep person warm and at rest. Do not induce vomiting unless directed to do so by medical personnel. Lower the head so that vomit will not re-enter the mouth and throat.
Protection of first-aiders :	No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation. Wash contaminated clothing thoroughly with water before removing it, or wear gloves.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

Potential acute health effects

Eye contact :	Causes serious eye damage.
Inhalation :	Harmful if inhaled.
Skin contact :	Defatting to the skin. May cause skin dryness and irritation.
Ingestion :	No known significant effects or critical hazards.

Over-exposure signs/symptoms

Eye contact :	Adverse symptoms may include the following: pain watering redness
Inhalation :	No specific data.
Skin contact :	Adverse symptoms may include the following: pain or irritation redness dryness cracking blistering may occur
Ingestion :	Adverse symptoms may include the following: stomach pains

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

Notes to physician :	If gasses have been inhaled, from the decomposition of the product, symptoms may be delayed. Treat symptomatically. Contact poison treatment specialist immediately if large quantities have been ingested or inhaled.
Specific treatments :	No specific treatment.

SECTION 5: Firefighting measures

5.1 Extinguishing media

Extinguishing media : Recommended: alcohol resistant foam, CO₂, powders, water spray.
Not to be used: waterjet.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Hazards from the substance or mixture : Flammable liquid and vapor. Runoff to sewer may create fire or explosion hazard. In a fire or if heated, a pressure increase will occur and the container may burst, with the risk of a subsequent explosion. This material is very toxic to aquatic life with long lasting effects. Fire water contaminated with this material must be contained and prevented from being discharged to any waterway, sewer or drain.

Hazardous combustion products : Decomposition products may include the following materials: carbon oxides nitrogen oxides sulfur oxides metal oxide/oxides

5.3 Advice for firefighters

Promptly isolate the scene by removing all persons from the vicinity of the incident if there is a fire. No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. Fire will produce dense black smoke. Exposure to decomposition products may cause a health hazard. Cool closed containers exposed to fire with water. Do not release runoff from fire to drains or watercourses. Fire-fighters should wear appropriate protective equipment and self-contained breathing apparatus (SCBA) with a full face-piece operated in positive pressure mode. Clothing for fire-fighters (including helmets, protective boots and gloves) conforming to European standard EN 469 will provide a basic level of protection for chemical incidents.

SECTION 6: Accidental release measures

6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Avoid all direct contact with the spilled material. Exclude sources of ignition and be aware of explosion hazard. Ventilate the area. Avoid breathing vapor or mist. Refer to protective measures listed in sections 7 and 8. No action shall be taken involving any personal risk or without suitable training. If the product contaminates lakes, rivers, or sewers, inform the appropriate authorities in accordance with local regulations.

6.2 Environmental precautions

Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers. Inform the relevant authorities if the product has caused environmental pollution (sewers, waterways, soil or air). Water polluting material. May be harmful to the environment if released in large quantities.

6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Stop leak if without risk. Move containers from spill area. Approach release from upwind. Prevent entry into sewers, water courses, basements or confined areas. Wash spillages into an effluent treatment plant or proceed as follows. Contain and collect spillage with non-combustible, absorbent material e.g. sand, earth, vermiculite or diatomaceous earth and place in container for disposal according to local regulations (see Section 13). Use spark-proof tools and explosion-proof equipment. Contaminated absorbent material may pose the same hazard as the spilled product.

6.4 Reference to other sections

See Section 1 for emergency contact information.
See Section 8 for information on appropriate personal protective equipment.
See Section 13 for additional waste treatment information.

SECTION 7: Handling and storage

7.1 Precautions for safe handling

Vapors are heavier than air and may spread along floors. Vapors may form explosive mixtures with air. Prevent the creation of flammable or explosive concentrations of vapors in air and avoid vapor concentrations higher than the occupational exposure limits. In addition, the product should be used only in areas from which all naked lights and other sources of ignition have been excluded. Electrical equipment should be protected to the appropriate standard. To dissipate static electricity during transfer, ground drum and connect to receiving container with bonding strap. No sparking tools should be used.

Avoid inhalation of vapour, dust and spray mist. Avoid contact with skin and eyes. Eating, drinking and smoking should be prohibited in area where this material is handled, stored and processed. Appropriate personal protective equipment: see Section 8. Always keep in containers made from the same material as the original one.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Store in accordance with local regulations. Store in a cool, well-ventilated area away from incompatible materials and ignition sources. Keep out of the reach of children. Keep away from: Oxidizing agents, strong alkalis, strong acids. No smoking. Prevent unauthorized access. Containers that are opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage.

Storage : Do not store above the following temperature: 25 °C

SECTION 7: Handling and storage

7.3 Specific end use(s)

See separate Product Data Sheet for recommendations or industrial sector specific solutions.

Specific end use(s) : Antifouling products.

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

8.1 Control parameters

Product/ingredient name	Exposure limit values
solvent naphtha (petroleum), light arom.	EU OEL (Europe). TWA: 120 mg/m ³ 8 hours. Form: Tentativ TWA: 25 ppm 8 hours. Form: Tentativ
xylene	EU OEL (Europe, 2/2017). Absorbed through skin. TWA: 50 ppm 8 hours. TWA: 221 mg/m ³ 8 hours. STEL: 100 ppm 15 minutes. STEL: 442 mg/m ³ 15 minutes.
4-methylpentan-2-one	EU OEL (Europe, 2/2017). TWA: 20 ppm 8 hours. TWA: 83 mg/m ³ 8 hours. STEL: 50 ppm 15 minutes. STEL: 208 mg/m ³ 15 minutes.
ethylbenzene	EU OEL (Europe, 2/2017). Absorbed through skin. STEL: 884 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 200 ppm 15 minutes. TWA: 442 mg/m ³ 8 hours. TWA: 100 ppm 8 hours.
toluene	EU OEL (Europe, 2/2017). Absorbed through skin. TWA: 192 mg/m ³ 8 hours. TWA: 50 ppm 8 hours. STEL: 384 mg/m ³ 15 minutes. STEL: 100 ppm 15 minutes.

Recommended monitoring procedures

If this product contains ingredients with exposure limits, personal, workplace atmosphere or biological monitoring may be required to determine the effectiveness of the ventilation or other control measures and/or the necessity to use respiratory protective equipment. Reference should be made to monitoring standards, such as the following: European Standard EN 689 (Workplace atmospheres - Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy) European Standard EN 14042 (Workplace atmospheres - Guide for the application and use of procedures for the assessment of exposure to chemical and biological agents) European Standard EN 482 (Workplace atmospheres - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents) Reference to national guidance documents for methods for the determination of hazardous substances will also be required.

Derived effect levels

Not applicable.

Predicted effect concentrations

Not applicable.

8.2 Exposure controls

Appropriate engineering controls

Arrange sufficient ventilation by local exhaust ventilation and good general ventilation to keep the airborne concentrations of vapors or dust lowest possible and below their respective threshold limit value. Ensure that eyewash stations and safety showers are proximal to the work-station location.

Individual protection measures

General :

Gloves must be worn for all work that may result in soiling. Apron/coveralls/protective clothing must be worn when soiling is so great that regular work clothes do not adequately protect skin against contact with the product. Safety eyewear should be used when there is a likelihood of exposure.



Hygiene measures :

Wash hands, forearms, and face thoroughly after handling compounds and before eating, smoking, using lavatory, and at the end of day.

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

Eye/face protection :	Safety eyewear complying with an approved standard should be used when a risk assessment indicates this is necessary to avoid exposure to liquid splashes, mists, gases or dusts. If contact is possible, the following protection should be worn, unless the assessment indicates a higher degree of protection: chemical splash goggles and/or face shield. If inhalation hazards exist, a full-face respirator may be required instead.
Hand protection :	Wear chemical-resistant gloves (tested to EN374) in combination with 'basic' employee training. The quality of the chemical-resistant protective gloves must be chosen as a function of the specific workplace concentrations and quantity of hazardous substances. Since the actual work situation is unknown. Supplier of gloves should be contacted in order to find the appropriate type. Below listed glove(s) should be regarded as generic advice: Recommended: Silver Shield / Barrier / 4H gloves, polyvinyl alcohol (PVA), Viton® May be used: nitrile rubber Short term exposure: neoprene rubber, butyl rubber, natural rubber (latex), polyvinyl chloride (PVC)
Body protection :	Personal protective equipment for the body should be selected based on the task being performed and the risks involved handling this product. Wear suitable protective clothing. Always wear protective clothing when spraying.
Respiratory protection :	Use a properly fitted, air-purifying or air-fed respirator complying with an approved standard if a risk assessment indicates this is necessary. Respirator selection must be based on known or anticipated exposure levels, the hazards of the product and the safe working limits of the selected respirator. If working areas have insufficient ventilation: When the product is applied by means that will not generate an aerosol such as, brush or roller wear half or totally covering mask equipped with gas filter of type A, when grinding use particle filter of type P. Be sure to use an approved/certified respirator or equivalent.

Environmental exposure controls

Emissions from ventilation or work process equipment should be checked to ensure they comply with the requirements of environmental protection legislation. In some cases, fume scrubbers, filters or engineering modifications to the process equipment will be necessary to reduce emissions to acceptable levels.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

Physical state :	Liquid.
Color :	Gray
Odor :	Solvent-like
pH :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Melting point/freezing point :	439.835°C This is based on data for the following ingredient: copper (I) oxide
Boiling point/boiling range :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Flash point :	Closed cup: 28°C (82.4°F)
Evaporation rate :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Flammability :	Highly flammable in the presence of the following materials or conditions: open flames, sparks and static discharge and heat. Flammable in the presence of the following materials or conditions: oxidizing materials. Slightly flammable in the presence of the following materials or conditions: reducing materials.
Lower and upper explosive (flammable) limits :	0.8 - 7.6 vol %
Vapor pressure :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Vapor density :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Specific gravity :	1.613 g/cm³
Solubility(ies) :	Partially soluble in the following materials: cold water and hot water.
Partition coefficient (LogKow) :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Auto-ignition temperature :	Lowest known value: 280 - 470°C (536 - 878°F) (Solvent naphtha (petroleum), light arom.).
Decomposition temperature :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.
Viscosity :	Aspiration hazard (H304) Not classified. Testing not relevant due to nature of the product.
Explosive properties :	Slightly explosive in the presence of the following materials or conditions: open flames, sparks and static discharge and heat.
Oxidizing properties :	Testing not relevant or not possible due to nature of the product.

9.2 Other information

SECTION 9: Physical and chemical properties

Solvent(s) % by weight :	Weighted average: 27 %
Water % by weight :	Weighted average: 0 %
VOC content :	437.7 g/l
TOC Content :	Weighted average: 352 g/l
Solvent Gas :	Weighted average: 0.094 m³/l

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1 Reactivity

No specific test data related to reactivity available for this product or its ingredients.

10.2 Chemical stability

The product is stable.

10.3 Possibility of hazardous reactions

Under normal conditions of storage and use, hazardous reactions will not occur.

10.4 Conditions to avoid

Avoid all possible sources of ignition (spark or flame). Do not pressurize, cut, weld, braze, solder, drill, grind or expose containers to heat or sources of ignition.

10.5 Incompatible materials

Highly reactive or incompatible with the following materials: oxidizing materials, reducing materials and acids.
Reactive or incompatible with the following materials: organic materials, alkalis and moisture.

10.6 Hazardous decomposition products

When exposed to high temperatures (i.e. in case of fire) harmful decomposition products may be formed:

Decomposition products may include the following materials: carbon oxides nitrogen oxides sulfur oxides metal oxide/oxides

SECTION 11: Toxicological information

11.1 Information on toxicological effects

Exposure to component solvent vapor concentrations may result in adverse health effects such as mucous membrane and respiratory system irritation and adverse effects on the kidneys, liver and central nervous system. Solvents may cause some of the above effects by absorption through the skin. Symptoms and signs include headaches, dizziness, fatigue, muscular weakness, drowsiness and, in extreme cases, loss of consciousness. Repeated or prolonged contact with the preparation may cause removal of natural fat from the skin, resulting in non-allergic contact dermatitis and absorption through the skin. If splashed in the eyes, the liquid may cause irritation and reversible damage. Accidental swallowing may cause stomach pain. Chemical lung inflammation may occur if the product is taken into the lungs via vomiting.

Acute toxicity

Product/ingredient name	Result	Species	Dose	Exposure
copper (I) oxide	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	3.34 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rat	>2000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	1340 mg/kg	-
solvent naphtha (petroleum), light arom.	LC50 Inhalation Vapor	Rat	6193 mg/m³	4 hours
	LD50 Dermal	Rabbit	3160 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	8400 mg/kg	-
zinc oxide	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	>5.7 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rat	>2000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	>5000 mg/kg	-
xylene	LC50 Inhalation Gas.	Rat	5000 ppm	4 hours
	LC50 Inhalation Vapor	Rat	6350 ppm	4 hours
	LD50 Dermal	Rabbit	>4200 mg/kg	-
4-methylpentan-2-one	LD50 Oral	Rat	3523 mg/kg	-
	LD Dermal	Rabbit	>3 g/kg	-
	LD50 Oral	Rat	>3 g/kg	-
copper pyrrhione	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	0.07 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rabbit	>2000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	1075 mg/kg	-
ethylbenzene	LD50 Dermal	Rabbit	>5000 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	3500 mg/kg	-
	LD50 Oral	Rat	3500 mg/kg	-
copper (metallic)	LC50 Inhalation Dusts and mists	Rat	1.5 mg/l	4 hours
	LD50 Dermal	Rat	>2000 mg/kg	-

Safety Data Sheet

Hempel's Hard Racing TecCel 76880



SECTION 11: Toxicological information

toluene	TDL _o Oral LC50 Inhalation Vapor LD50 Oral	Human Rat Rat	0.01 mg/kg >20 mg/l 636 mg/kg	- 4 hours -
---------	---	---------------------	-------------------------------------	-------------------

Acute toxicity estimates

Product/ingredient name	Oral mg/kg	Dermal mg/kg	Inhalation (gases) ppm	Inhalation (vapors) mg/l	Inhalation (dusts and mists) mg/l
Hempel's Hard Racing TecCel 76880	5509.7	25946.5	117938.4	346.9	2.6
copper (I) oxide	1340				3.34
solvent naphtha (petroleum), light arom.	8400	3160			
xylene	3523	1100	5000		
4-methylpentan-2-one				11	
copper pyrrhione	1075				0.07
ethylbenzene	3500			11	
copper (metallic)	500				0.5
Fatty acids, tall-oil, compds. with (Z)-N-9-octadecenyl- 1,3-propanediamine (2:1)	500				

Irritation/Corrosion

Product/ingredient name	Result	Species	Score	Exposure
copper (I) oxide	Eyes - Irritant	Rabbit	-	-
solvent naphtha (petroleum), light arom.	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 100 microliters
zinc oxide	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams
	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams
xylene	Eyes - Severe irritant	Rabbit	-	24 hours 5 milligrams
	Skin - Moderate irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams
4-methylpentan-2-one	Eyes - Moderate irritant	Rabbit	-	24 hours 100 microliters
	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 500 milligrams
copper pyrrhione	Eyes - Severe irritant	Rabbit	-	-
ethylbenzene	Skin - Mild irritant	Rabbit	-	24 hours 15 milligrams
	Respiratory - Mild irritant	Rabbit	-	-
	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	-
toluene	Eyes - Mild irritant	Rabbit	-	0.5 minutes 100 milligrams
	Skin - Moderate irritant	Rabbit	-	24 hours 20 milligrams

Mutagenic effects

No known significant effects or critical hazards.

Carcinogenicity

No known significant effects or critical hazards.

Reproductive toxicity

No known significant effects or critical hazards.

Teratogenic effects

No known significant effects or critical hazards.

Specific target organ toxicity (single exposure)

Product/ingredient name	Category	Route of exposure	Target organs
Solvent naphtha (petroleum), light arom.	Category 3	Not applicable.	Narcotic effects
1,2,4-trimethylbenzene	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation
4-methylpentan-2-one	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation
toluene	Category 3	Not applicable.	Respiratory tract irritation Narcotic effects

Specific target organ toxicity (repeated exposure)

Product/ingredient name	Category	Route of exposure	Target organs
ethylbenzene	Category 2	Not determined	hearing organs
9-octadecenoic acid (z)-compd. with (z)-n-9-octadecenyl- 1,3-propanediamine	Category 2	Oral	Not determined
toluene	Category 2	Not determined	Not determined

Aspiration hazard

SECTION 11: Toxicological information

Product/ingredient name	Result
Solvent naphtha (petroleum), light arom. ethylbenzene toluene	ASPIRATION HAZARD - Category 1 ASPIRATION HAZARD - Category 1 ASPIRATION HAZARD - Category 1

Information on the likely routes of exposure

Routes of entry anticipated: Oral, Dermal, Inhalation.

Potential chronic health effects

Product/ingredient name	Carcinogenic effects	Mutagenic effects	Developmental effects	Fertility effects
toluene	-	-	Repr. 2, H361d (Unborn child)	-

Other information : No additional known significant effects or critical hazards.

SECTION 12: Ecological information

12.1 Toxicity

Do not allow to enter drains or watercourses. Very toxic to aquatic life with long lasting effects.

Product/ingredient name	Result	Species	Exposure
copper (I) oxide	EC50 65 mg/l Acute EC50 0.51 mg/l Acute LC50 0.0081 mg/l	Algae Daphnia - Daphnia Magna Fish - Pimephales promelas	72 hours 48 hours 96 hours
solvent naphtha (petroleum), light arom.	Acute EC50 19 mg/l Acute EC50 6.14 mg/l Acute LC50 9.22 mg/l	Algae - Pseudokirchneriella subcapitata (green algae) Daphnia - Daphnia magna Fish - Oncorhynchus mykiss (rainbow trout)	96 hours 48 hours 96 hours
zinc oxide	Acute EC50 0.17 mg/l Acute EC50 1 mg/l	Algae - Pseudokirchneriella subcapitata - Exponential growth phase Daphnia - Pseudokirchneriella subcapitata - Exponential growth phase	72 hours 48 hours
4-methylpentan-2-one	Acute LC50 24600 µg/l Fresh water Chronic NOEC 7800 - 39000 µg/l Fresh water	Daphnia - Daphnia magna - Neonate Daphnia - Daphnia magna	48 hours 21 days
copper pyrrithione	Chronic NOEC 168 mg/l Fresh water Acute EC50 0.022 mg/l Acute LC50 0.0043 mg/l	Fish - Pimephales promelas - Embryo Daphnia	33 days 48 hours 96 hours
ethylbenzene	Chronic NOEC <1000 µg/l Fresh water	Fish Algae - Pseudokirchneriella subcapitata	96 hours
copper (metallic)	Acute EC50 1100 µg/l Fresh water Acute EC50 2.1 µg/l Fresh water Acute IC50 13 µg/l Fresh water Acute IC50 5.4 mg/l Marine water Acute LC50 0.072 µg/l Marine water Acute LC50 7.56 µg/l Marine water Chronic NOEC 2.5 µg/l Marine water Chronic NOEC 7 mg/l Fresh water Chronic NOEC 0.02 mg/l Fresh water Chronic NOEC 2 µg/l Fresh water Chronic NOEC 0.8 µg/l Fresh water	Aquatic plants - Lemna minor Daphnia - Daphnia longispina - Juvenile (Fledgling, Hatchling, Weanling) Algae - Pseudokirchneriella subcapitata - Exponential growth phase Aquatic plants - Plantae - Exponential growth phase Crustaceans - Amphipoda - Adult Fish - Periophthalmus waltoni - Adult Algae - Nitzschia closterium - Exponential growth phase Aquatic plants - Ceratophyllum demersum Crustaceans - Cambarus bartonii - Mature Daphnia - Daphnia magna Fish - Oreochromis niloticus - Juvenile (Fledgling, Hatchling, Weanling)	4 days 48 hours 72 hours 72 hours 48 hours 96 hours 72 hours 3 days 21 days 21 days 6 weeks
toluene	Chronic NOEC <500000 µg/l Fresh water Chronic NOEC 1000 µg/l Fresh water	Algae - Pseudokirchneriella subcapitata Daphnia - Daphnia magna	96 hours 21 days

12.2 Persistence and degradability

Product/ingredient name	Test	Result	Dose	Inoculum
solvent naphtha (petroleum), light arom.	-	>70 % - Readily - 28 days	-	-
xylene	-	>60 % - Readily - 28 days	-	-
4-methylpentan-2-one	-	84 % - 14 days	100 mg/l	-
ethylbenzene	-	>70 % - Readily - 28 days	-	-

SECTION 12: Ecological information

Product/ingredient name	Aquatic half-life	Photolysis	Biodegradability
solvent naphtha (petroleum), light arom.	-	-	Readily
zinc oxide	-	-	Not readily
xylene	-	-	Readily
4-methylpentan-2-one	-	-	Readily
ethylbenzene	-	-	Readily

12.3 Bioaccumulative potential

Product/ingredient name	LogP _{ow}	BCF	Potential
solvent naphtha (petroleum), light arom.	-	10 - 2500	high
zinc oxide	2.2	60960	high
xylene	3.12	8.1 - 25.9	low
4-methylpentan-2-one	1.31	2	low
copper pyrithione	-	50	low
ethylbenzene	3.6	-	low
9-octadecenoic acid (z)-compd. with (z)-n-9-octadecenyl-1,3-propanediamine	-	70.8	low
toluene	2.73	90	low

12.4 Mobility in soil

Soil/water partition coefficient (K_{oc}) : No known data available in our database.

Mobility : No known data available in our database.

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

This mixture does not contain any substances that are assessed to be a PBT or a vPvB.

12.6 Other adverse effects

No known significant effects or critical hazards.

SECTION 13: Disposal considerations

13.1 Waste treatment methods

The generation of waste should be avoided or minimized wherever possible. Residues of the product is listed as hazardous waste. Dispose of according to all state and local applicable regulations. Waste should not be disposed of untreated to the sewer unless fully compliant with the requirements of all authorities with jurisdiction. Spillage, remains, discarded clothes and similar should be discarded in a fireproof container.

European waste catalogue no. (EWC) is given below.

European waste catalogue (EWC) : 08 01 11*

Packaging

The generation of waste should be avoided or minimized wherever possible. Waste packaging should be recycled. Incineration or landfill should only be considered when recycling is not feasible.

SECTION 14: Transport information

Transport may take place according to national regulation or ADR for transport by road, RID for transport by train, IMDG for transport by sea, IATA for transport by air.

14.1 UN no.	14.2 Proper shipping name	14.3 Transport hazard class(es)	14.4 PG*	14.5 Env*	Additional information
ADR/RID Class UN2929	TOXIC LIQUID FLAMMABLE, ORGANIC, N.O.S. (Solvent naphtha (petroleum), light arom., copper (I) oxide)	6.1 3   	II	Yes.	The environmentally hazardous substance mark is not required when transported in sizes of ≤5 L or ≤5 kg. Tunnel code (D/E)

SECTION 14: Transport information

IMDG Class	UN2929	TOXIC LIQUID FLAMMABLE, ORGANIC, N.O.S. (Solvent naphtha (petroleum), light arom., copper (I) oxide). (copper (I) oxide)	6.1 3	  	II	Yes. The marine pollutant mark is not required when transported in sizes of ≤5 L or ≤5 kg. Emergency schedules F-E, S-E
IATA Class	UN2929	TOXIC LIQUID FLAMMABLE, ORGANIC, N.O.S. (Solvent naphtha (petroleum), light arom., copper (I) oxide)	6.1 3	 	II	Yes. The environmentally hazardous substance mark may appear if required by other transportation regulations.

PG* : Packing group
Env.* : Environmental hazards

14.6 Special precautions for user

Transport within user's premises: always transport in closed containers that are upright and secure. Ensure that persons transporting the product know what to do in the event of an accident or spillage.

14.7 Transport in bulk according to Annex II of MARPOL and the IBC Code

Not applicable.

SECTION 15: Regulatory information

15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

EU Regulation (EC) No. 1907/2006 (REACH) Annex XIV - List of substances subject to authorization - Substances of very high concern

Annex XIV

None of the components are listed.

Substances of very high concern

None of the components are listed.

Annex XVII - Restrictions on the manufacture, placing on the market and use of certain dangerous substances, mixtures and articles

Not applicable.

Other EU regulations

Seveso category This product is controlled under the Seveso III Directive.

Seveso category
P5c: Flammable liquids 2 and 3 not falling under P5a or P5b E1: Hazardous to the aquatic environment - Acute 1 or Chronic 1

Biocidal Products Regulations

Restrictions on use. : Product is not intended for consumer use.

Directions for use and dose rate : Spray or Roller application or brushing
Dose: See separate Product Data Sheet, Application instructions or label.

Additional information : (Product Type: 21 - Antifouling products) Liquid. Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection. In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water. If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label. This material and its container must be disposed of as hazardous waste. Avoid release to the environment. Refer to special instructions/safety data sheet.

International regulations

IMO Anti-fouling System Convention Compliant (AFS/CONF/26)

This product does not contain organotin compounds acting as biocides and complies with the International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships as adopted by IMO October 2001 (IMO document AFS/CONF/26)

Product type : antifouling paint
Manufacturer : Hempel A/S
Product name and/or code : Hempel's Hard Racing TecCel 76880
7688010270
Colour : Gray

Note: This name is shown on the product container. All products in HEMPEL's containers carrying this name comply with the IMO Convention (AFS/CONF/26).

Active ingredient(s) : copper (I) oxide 1317-39-1
copper pyrithione 14915-37-8

SECTION 15: Regulatory information

15.2 Chemical Safety Assessment

This product contains substances for which Chemical Safety Assessments are still required.

SECTION 16: Other information

Abbreviations and acronyms :

ATE = Acute Toxicity Estimate
CLP = Classification, Labelling and Packaging Regulation [Regulation (EC) No. 1272/2008]
EUH statement = CLP-specific Hazard statement
RRN = REACH Registration Number
DNEL = Derived No Effect Level
PNEC = Predicted No Effect Concentration

Full text of abbreviated H statements :

H225	Highly flammable liquid and vapor.
H226	Flammable liquid and vapor.
H302	Harmful if swallowed.
H304	May be fatal if swallowed and enters airways.
H312	Harmful in contact with skin.
H315	Causes skin irritation.
H318	Causes serious eye damage.
H319	Causes serious eye irritation.
H330	Fatal if inhaled.
H331	Toxic if inhaled.
H332	Harmful if inhaled.
H335	May cause respiratory irritation.
H336	May cause drowsiness or dizziness.
H361d	Suspected of damaging the unborn child.
H373 (oral)	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure if swallowed.
H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H400	Very toxic to aquatic life.
H410	Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
H411	Toxic to aquatic life with long lasting effects.

Full text of classifications [CLP/GHS] :

Acute Tox. 2, H330	ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 2
Acute Tox. 3, H331	ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 3
Acute Tox. 4, H302	ACUTE TOXICITY (oral) - Category 4
Acute Tox. 4, H312	ACUTE TOXICITY (dermal) - Category 4
Acute Tox. 4, H332	ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 4
Aquatic Acute 1, H400	AQUATIC HAZARD (ACUTE) - Category 1
Aquatic Chronic 1, H410	AQUATIC HAZARD (LONG-TERM) - Category 1
Aquatic Chronic 2, H411	AQUATIC HAZARD (LONG-TERM) - Category 2
Asp. Tox. 1, H304	ASPIRATION HAZARD - Category 1
EUH066	Repeated exposure may cause skin dryness or cracking.
Eye Dam. 1, H318	SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 1
Eye Irrit. 2, H319	SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 2
Flam. Liq. 2, H225	FLAMMABLE LIQUIDS - Category 2
Flam. Liq. 3, H226	FLAMMABLE LIQUIDS - Category 3
Repr. 2, H361d	TOXIC TO REPRODUCTION (Unborn child) - Category 2
Skin Irrit. 2, H315	SKIN CORROSION/IRRITATION - Category 2
STOT RE 2, H373 (oral)	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (REPEATED EXPOSURE) (oral) - Category 2
STOT RE 2, H373	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (REPEATED EXPOSURE) - Category 2
STOT SE 3, H335	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (SINGLE EXPOSURE) (Respiratory tract irritation) - Category 3
STOT SE 3, H336	SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (SINGLE EXPOSURE) (Narcotic effects) - Category 3

Procedure used to derive the classification according to Regulation (EC) No. 1272/2008 [CLP/GHS]

Classification	Justification
FLAMMABLE LIQUIDS - Category 3 ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 4 SERIOUS EYE DAMAGE/ EYE IRRITATION - Category 1 AQUATIC HAZARD (ACUTE) - Category 1 AQUATIC HAZARD (LONG-TERM) - Category 1	On basis of test data Calculation method Calculation method Calculation method Calculation method

Notice to reader

▀ Indicates information that has changed from previously issued version.

Safety Data Sheet

Hempel's Hard Racing TecCel 76880



SECTION 16: Other information

The information contained in this safety data sheet is based on the present state of knowledge and EU and national legislation. It provides guidance on health, safety and environmental aspects for handling the product in a safe way and should not be construed as any guarantee of the technical performance or suitability for particular applications. It is always the duty of the user/employer to ascertain that the work is planned and carried out in accordance with the national regulations.