

CHALMERS



Metoder för att motverka beväxning på fartygsskrov

– Läget efter IMO:s totalförbud mot organiska tennföreningar i bottenfärg.

Methods for prevention of biofouling on ship hulls

– The situation after IMO: s total prohibition of organotin compounds in antifouling paint.

Johnny Stahre Eisermark

Mattias Forsberg

Institutionen för sjöfart och marin teknik

Sjöingenjörprogrammet

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2012

Examensarbete SI-12/83

Metoder för att motverka beväxning på fartygsskrov

– Läget efter IMO:s totalförbud mot organiska tennföreningar i bottenfärg.

JOHNNY STAHRE EISERMARK & MATTIAS FORSBERG

© JOHNNY STAHRE EISERMARK & MATTIAS FORSBERG, 2012

Rapportnummer SI-12/83

Institutionen för sjöfart och marin teknik

Chalmers tekniska högskola

SE-412 96 Göteborg

Sverige

Telefon + 46 (0)31-772 1000

Tryck: Institutionen för sjöfart och marin teknik

Göteborg, Sverige 2012

Förord

Detta examensarbete handlar om beväxning på fartygsskrov och hur man motverkar det. Eftersom vi båda är intresserade av miljöfrågor kändes det naturligt att välja ett ämne med anknytning till både sjöfart och miljö. Vi började med att titta tillbaka på kursen i Sjöfartens miljöpåverkan som vi läste under vårterminen 2011 och fastnade då för biofouling och den problematik som den medför. Vi började fördjupa oss i ämnet och insåg snabbt att den litteratur som fanns tillgänglig ofta kändes svåröverskådlig och mer inriktad mot forskare och andra som redan besitter omfattande kunskaper inom ämnet. Av den anledningen hoppas vi att vi med det här examensarbetet har skapat en mer lättläst men ändå informativ text som presenterar läget på antifoulingfronten idag och kan vara till grund för vidare studier inom ämnet.

Vi vill rikta ett stort tack till vår handledare från fackspråk Anna-Lena Fredriksson för din respons på vårt arbete samt även vår handledare Lena Granhag för allt stöd under skrivprocessen, det här examensarbetet skulle inte varit detsamma utan er.

Abstract

Biofouling on ship hulls is a big problem within shipping. The biofouling leads to increased friction between the ship and the surrounding water and thus consequently to increased fuel consumption and higher emissions from the ship. With that in mind we have carried out a literature study where we have studied a large number of sources which most of them were available to us through Chalmers library. The objective of this study has been to produce a general text regarding biofouling. We have also studied how the antifouling paints used to prevent biofouling work, mainly with a focus on the environmental aspects.

The biofouling process occurs in several steps. In the first step proteins and carbohydrates create a thin cover along the hull. This cover will later be the base for colonisation of microalgae and bacteria. Thenceforth larger organisms like barnacles, mussels and macro algae choose to inhabit the area.

Organotin compounds in antifouling paints are since 2008 banned within IMO's member states. Therefore paint companies have been forced to devote more resources to the development of new and better types of paint. Today copper has become the most common heavy metal to replace organotin compounds. Copper is added to the paint together with poisonous substances and both of them work together by exterminating the organisms that foul the hulls. They do not necessarily stay close to the ship after their release from the paint. They can follow the water stream and end up affecting organisms far away from the ship. For this reason antifouling paints without copper and biocides have been developed. These paints work by having an inhospitable surface that the organisms find very difficult to stick to. They will then become easy to brush off, either manually by ROV's or by the ship's friction with water when the ship is underway. These paints will probably be more common in the future due to more rigid environmental legislations throughout the world.

Keywords: biofouling, antifouling, biocides, antifouling paint, organotin compounds

Sammanfattning

Beväxning på fartygsskrov är ett stort problem för sjöfarten. Beväxningen leder till ökad friktion mellan fartyget och vattnet vilket leder till ökad bränsleförbrukning och därmed ökade utsläpp till luften. Med bakgrund av detta har vi genomfört en litteraturstudie där vi har studerat en stor mängd källor varav de flesta varit tillgängliga via Chalmers bibliotek. Syftet med detta har varit att ta fram en övergripande text rörande hur beväxningen går till samt hur bottenfärger fungerar för att motverka beväxningen, framförallt med fokus på miljöpåverkan.

Beväxningsprocessen sker i flera steg. I det första steget bildas det en hinna av proteiner och kolhydrater längs skrovet. Denna hinna blir sedan grunden för kolonisering av mikroalger och bakterier. Därefter väljer större organismer som havstulpaner, musslor, och makroalger att fästa sig.

Sedan 2008 är organiska tennföreningar förbjudna att använda inom IMO:s medlemsländer. Det har tvingat färgtillverkarna att ägna mer resurser till att förbättra och utveckla andra typer av färger. Idag har framförallt koppar ersatt organiska tennföreningar i bottenfärger. Koppar tillsätts tillsammans med giftiga ämnen, dessa bidrar tillsammans till att avliva de organismer som finns längs skrovet. De giftiga ämnena frigörs ur färgen vid kontakt med vattnet och kan även följa med vattenströmmarna långt bort från fartyget, vilket kan medföra att även andra marina organismer än de som växer på fartygsskroven påverkas. Av den anledningen har det även tagits fram giftfria färger. De färgerna fungerar genom att skapa en så ogästvänlig miljö på ytan att organismerna inte klarar av att sätta sig fast tillräckligt hårt. De blir då lätta att skrapa loss antingen med undervattensrobotar eller genom friktion mot vattnet när fartyget förflyttar sig. Eftersom miljölagstiftningarna blir allt hårdare kommer sådana giftfria färger antagligen bli mer vanliga i framtiden.

Nyckelord: biofouling, antifouling, biocider, bottenfärg, organiska tennföreningar

1 INLEDNING	1
1.1 BAKGRUND	1
1.2 SYFTE.....	2
1.3 PROBLEMBESKRIVNING.....	2
1.3.1 UNDERFORMULERINGAR.....	2
1.4 AVGRÄNSNINGAR	2
1.5 METOD	3
2 HISTORISK ÖVERBLICK ÖVER ANTIFOULING	4
3 BIOFOULING	6
3. 1 BILDANDET UTAV DEN FÖRSTA HINNAN.....	7
3.2 ABSORPTION AV MIKROALGER	7
3.3 ABSORPTION AV BAKTERIER	8
3.4 BIOFILMENS FRAMVÄXT	10
3.5 MAKROFOULING	10
4 LAGSTIFTNING	14
4.1 IMO	14
4.2 EU.....	15
5 BOTTENFÄRGER	18
5.1 FÄRGER MED BIOCIDER.....	18
5.1.1.KOPPAR	20
5.1.2 HÅRDA FÄRGER	21
5.1.3 MJUKA FÄRGER	22
5.1.3.1 CONTROLLED DEPLETION-FÄRGER	22
5.1.3.2 SJÄLVPOLERANDE FÄRGER	23
5.1.4 BIOCIDER	24
5.1.4.2 DICHLOFLUANID.....	24
5.1.4.3 DITIOKARBAMATER.....	25
5.1.4.4 DIURON.....	25
5.1.4.5 IRGAROL 1051.....	26
5.1.4.6 KLOTALONIL.....	26

5.1.4.7 SEA-NINE 211.....	27
5.1.4.8 ZINKPYRITION OCH KOPPARPYRITION.....	27
5.1.4.9 GODKÄNDA BIOCIDER	28
5.2 ALTERNATIV TILL GIFTIGA BOTTENFÄRGER	28
5.2.1 FOUL RELEASE-FÄRGER.....	28
5.2.2 ANTIFOULINGFÄRGER I FRAMTIDEN	29
 6 DISKUSSION.....	 31
 7 SLUTSATS	 33
 ORDLISTA	 35
 KÄLLFÖRTECKNING	 40

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Beväxning på fartygsskrov, även kallad biofouling, har varit ett problem ända sedan människan började använda sig av flytande konstruktioner för att förflytta sig över vattentäckta områden (Hellio & Yebra 2009, s.1). Beväxningen ökar fartygets friktion mot vattnet vilket leder till ökad bränsleförbrukning då fartygen behöver ta ut mer effekt ur motorerna för att uppnå samma hastighet. Ökad bränsleförbrukning leder till ökade utsläpp av bland annat svaveloxid och koldioxid och ger dessutom sämre lönsamhet för rederierna. Det uppskattas att bränsleförbrukningen blir 6 % högre om ett fartyg har en beväxning som sträcker sig 100 µm ut från skrovet och att bränsleförbrukningen kan öka med upp till 40 % efter sex månader om fartyget inte är målat med bottenfärg (Voulvoulis 2006, s. 156). Av den anledningen är det önskvärt att minska beväxningen så mycket som möjligt.

Metoder för att förhindra biofouling på fartygsskrov kallas antifouling. En av de vanligaste antifoulingmetoderna är att måla fartygsskroven med bottenfärg innehållandes giftiga ämnen, s.k. biocider, för att ta död på organismerna som sätter sig på fartygsskrovet. Ett av de vanligaste och mest effektiva ämnena i bottenfärg för fartyg har länge varit organiska tennföreningar, framförallt tributyltenn (TBT) men även till viss del trifenylyltenn (TPT) (Langston, Harino & Pope 2009, s.75). På grund av ämnenas höga giftighet för marina organismer, dess långa halveringstid och dess förmåga att bioackumuleras högre upp i näringskedjan har de sedan år 2008 varit förbjudna att använda inom International Maritime Organizations (IMO) medlemsländer (Kannan & Tanabe 2009, s.40 & s.51; Pereira & Ankjaergaard 2009, s.242). Av den anledningen har branschen tvingats till att ta fram andra alternativ som är mindre giftiga för att motverka beväxning av framförallt alger och havstulpaner på fartygsskrov.

Alternativ till tributyltenn i bottenfärger har funnits under lång tid, men det är framförallt under senare år som forskningen om bottenfärger och dess miljöpåverkan har intensifierats eftersom TBT och TPT inte längre är något alternativ. Av den anledningen är det intressant att utreda vilka ämnen som ingår i bottenfärger idag, hur bottenfärger utan organiska tennföreningar fungerar, samt presentera relevant forskning rörande de vanligast förekommande biociderna i bottenfärger framförallt med fokus på miljöpåverkan och påverkan på marint liv. Därutöver förekommer även giftfria bottenfärger som fungerar annorlunda än färger som innehåller biocider. Metoder för att lösa problemet med beväxning på fartygsskrov är intressant både ur ett ekonomiskt perspektiv och ur ett miljöperspektiv.

1.2 Syfte

Syftet är att göra en omfattande litteraturgenomgång rörande bottenfärgers funktionalitet, innehåll och miljöpåverkan. Vi presenterar de antifouling-färger som används idag för att motverka påväxt på fartygsskrov. I rapporten sammanfattas hur färgerna påverkar marina organismer, både de som växer på fartygsskroven, samt också andra djur och växter i havet. Även historiska och framtida möjliga antifoulingmetoder presenteras samt även relevant lagstiftning inom IMO och EU.

1.3 Problembeskrivning

- Hur fungerar de vanligast förekommande typerna av bottenfärg som är tillåtna att använda idag för att motverka beväxning på fartygsskrov och hur påverkar de växter och djur i haven?
- Hur ser biofoulingprocessen ut på fartygsskrovet? Vilka slags organismer fäster på skroven, hur gör de det och varför?
- Hur ser aktuell forskning ut och hur kommer troligtvis antifoulingfärger se ut i framtiden?

1.4 Avgränsningar

- Arbetet kommer enbart beröra beväxning på fartygsskrov. Metoder för att motverka beväxning på fasta konstruktioner till exempel riggar eller bryggor kommer ej att tas upp i arbetet.
- Eftersom att rapporten kommer inrikta sig på industriell sjöfart kommer enbart färger som används på skrov utav metall att behandlas.
- Beväxningens och bottenfärgens inverkan på korrosion kommer ej att tas upp i rapporten.
- Färger som innehåller organiska tennföreningar kommer inte att beskrivas mer än i ett kort historiskt perspektiv för att de inte längre är tillåtna att använda.

1.5 Metod

Examensarbetet har genomförts genom en omfattande litteraturstudie. Utvecklingen inom antifouling går snabbt så av den anledningen har vi valt att framförallt studera litteratur och forskningsrapporter utgivna under de senaste åren men även äldre material för att kunna få en bättre uppfattning om hur utvecklingen har gått framåt. Information har framförallt införskaffats både genom tryckta medier och genom databaser tillgängliga via Chalmers bibliotek. Information från tillverkare av bottenfärg har också använts som källor men då enbart för att beskriva hur olika typer av färger fungerar. Tillverkarnas påståenden angående deras färgers effektivitet har ej beaktats under arbetet med denna studie.

2 Historisk överblick över antifouling

Ända sedan fartyg började konstrueras och man började segla över världshaven har man haft problem med beväxning av fartygsskrov (Jones 2009, s.19). Vilket giftfritt material som helst som kommer i kontakt med den marina miljön har en potentiell yta för kolonisering av ett stort antal organismer (Jones 2009, s.19).

Man har dokumenterat bekämpning av beväxning ända från 700 före Kristus för att då skydda träbåtarna man seglade med (Hellio & Yebra 2009, s. 8). Man började med försök att ha blybeläggningar på fartygsskrovet. I början använde man sig även av kåda (Yebra, Kiil & Dam-Johansen 2004, s.80). Genom att utvinna kådan ur trädet och sedan värma upp den fick man en flytande substans som kunde användas till att måla träskrovet och på så sätt motverka beväxning. Sedan har en rad försök genomförts för att förhindra beväxning av fartygsskroven.

1618, då kung Christian IV regerade i Danmark, började man använda kopparbeläggningar men då använde man det endast på kölen närmast rodet (Yebra, Kiil & Dam-Johansen 2004, s.81). Det är först 1625 man har dokumenterat den första användningen av koppar som antifoulingmetod då William Beale tog brittiskt patent på sin antifoulingsubstans. Troligen innehöll den en blandning av cement, pulvriserat järn, och någon form av kopparblandning (Yebra, Kiil & Dam-Johansen 2004, s.81). Men man hade inte dokumenterat användningen av kopparbeläggningar på något speciellt fartyg förrän 1758 då HMS Alarm använde kopparbeläggning. Dess succé med kopparbeläggning uppmuntrade andra fartyg att använda det, bland annat började brittiska flottan använda denna metod i stor utsträckning (Yebra, Kiil & Dam-Johansen 2004, s. 81). Senare, när stålskepp började byggas, upptäcktes det att kopparbeläggningarna hade en korroderande verkan på stålskrovet vilket till slut ledde till att de slutade användas. Istället började man att utveckla bottenfärger med idén om att sprida ut giftiga substanser i kemiskt bundna medel för att ta död på organismerna (Yebra, Kiil & Dam-Johansen 2004, s. 81). Figur 1 visar hur utvecklingen av bottenfärger har sett ut.

Fartyg gjorda av trä

De första försöken

700 f. Kr Fenicien och Kartago	Kåda, bly, tjära, vax och asfalt
400 f. Kr.	Arsenik och svavel
200 f. Kr. Grekland Romarriket	Bly och kopparspikar
1000 E. Kr. Vikingar	Tjära
1200 – 1500 E. Kr Christofer Columbus	Kåda, olja, harts och talg
1500 E. Kr.	Trä
1500 – 1700 e. Kr.	Bly

Koppar

1618 e.kr.	Christian IV
1625 e.kr.	William Beale
1758 e.kr.	HMS Alarm

Fartyg gjorda av stål

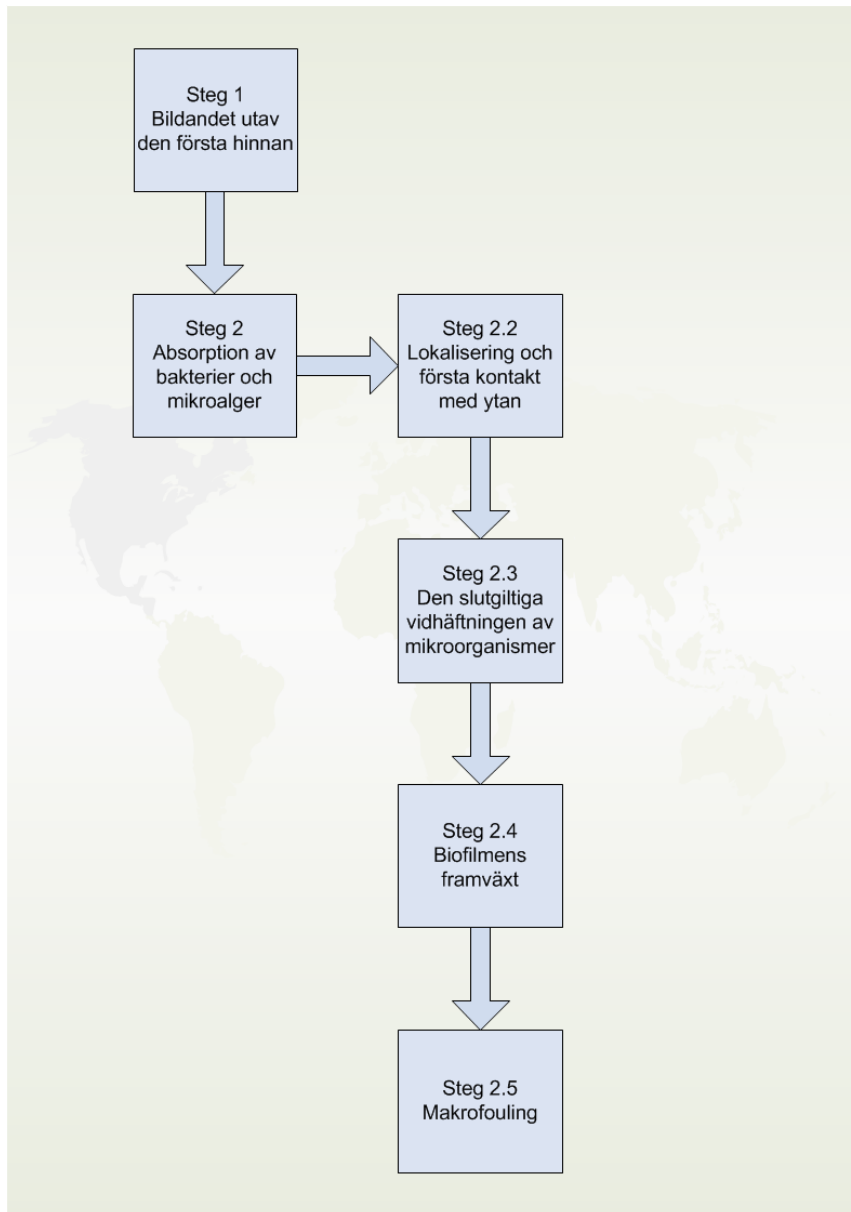
Antifoulingfärg

1860 e.kr.	Varma plastfärger
1900-talet e.kr.	Kalla plastfärger
1950 e.kr.	Organiska tennföreningar
1977 e.kr.	Självpolerande färger med tributyltenn
2001 e.kr.	Tennfria bottenfärger med biocider och foul release-färger

Figur 1 Historisk utveckling av antifoulingmetoder. (Modifierad från Hellio & Yebra 2009, s. 8)

3 Biofouling

För att bättre förstå hur bottenfärgerna fungerar är det viktigt att veta hur det ser ut för de organismer som sätter sig på skrovet. Processen för hur organismerna sätter sig på fartygsskrovet beskrivs i figur 2.



Figur 2: Biofoulingprocessen steg för steg.

I steg 1 bildas det en hinna på fartygsbotten bestående av bland annat proteiner där mikroalgerna och bakterierna sedan i steg 2 fäster sig på. Under steg 2.2 pågår det en process där mikroorganismerna kan falla av en del gånger innan den slutliga fastsättningen sker i steg 2.3. Dessa mikroorganismer bildar sedan i sin tur en hinna i steg 2.4 där de större organismerna i steg 2.5 sedan fäster sig på. (Modifierad från Shan et al. 2010, s.600)

3. 1 Bildandet utav den första hinna

I första fasen av biofouling bildas det en hinna bestående av proteiner och polysackaridmolekyler adsorberad på fartygbotten (Shan et al. 2010, s.599). Det är på denna hinna de första cellerna börjar sätta sig. Dessa hinnor är komplexa mikrobiella samhällen med viktiga biologiska funktioner inklusive förbättrad resistens mot yttre faktorer såsom antimikrobiella medel. Bildningen av denna hinna är starkt beroende av grundegenskaper innefattande strukturen och grovheten på fartygsskrovet. Bildandet av hinna sker på bara några sekunder, så det är bara en tidsfråga innan bakterier och mikroalger börjar sätta sig på fartygsskrovet (Lorite et al. 2011, s.289).

3.2 Absorption av mikroalger

Mikroalger omfattar alla alger som bara är synliga i mikroskop eftersom deras storlek är mellan 2 μm och 100 μm (Lebret, Habard & Hellio 2009, s. 81). Alger är först i näringskedjan och alltså nyckelkomponenter i det marina ekosystemet. Deras produktivitet påverkar antalet växtätare och indirekt alla organismer i näringskedjan. De vanligaste mikroalgerna på fartygsskrov är kiselalger (Lebret, Habard & Hellio 2009, s. 85).

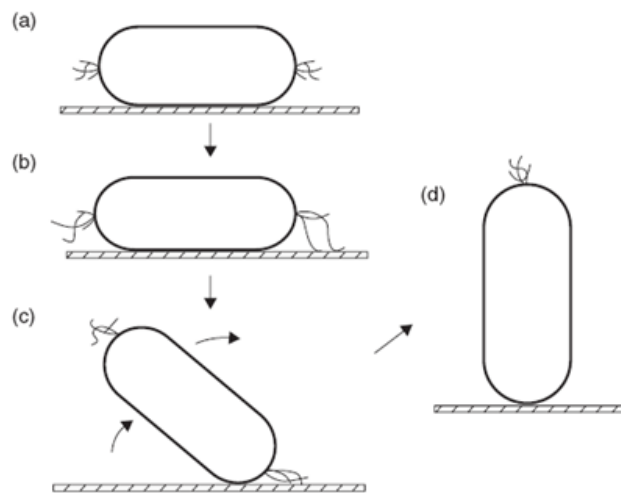
Vidhäftningen av mikroalger består generellt sett av tre steg:

- Lokalisering av ytan
- Första kontakten
- Andra vidhäftningen för den slutliga fastsättningen

Första steget i koloniseringsprocessen består i att hitta en lämplig yta (Steg 2.2 i figur 2). Förmågan att lyckas kolonisera sig på en ny yta skiljer sig åt mellan olika typer av mikroalger. Den tvåformiga livscykeln av några havsbottenlevande alger, med ett steg då de flyter fritt före fastsättningsfasen, underlättar spridning och kolonisering av nya ytor. Rörliga alger med flageller kan använda sin förmåga till att hitta en ny yta, dock begränsade av väldigt korta avstånd. Kiselalger utan flageller hittar en ny yta slumpmässigt (Lebret, Habard & Hellio 2009, s. 87).

I första kontakten (Steg 2.2 i figur 2) kan övergående kemiska reaktioner mellan cellerna och ytan vara inblandade. Under denna fas aktiverar kiselalgerna vidhäftningsmekanismer genom att förbruka energi för att på så sätt tillåta en efterföljande bindning till ytan. Den första kontaktfasen är omkastbar vilket innebär att celler kan frigöras ifall omgivningen inte skulle vara gynnsam. Algerna kan även justera sin position ifall det är nödvändigt genom en rörelse kallad "glidning" som innebär att algerna utsöndrar ett slags slem uppbyggt av komplexa kolhydrater (Lebret, Habard & Hellio 2009, s. 87). Figur 3 ger en illustration över hur algens första kontakt med ytan ser ut.

Bilden nedan visar algens olika steg för fastsättningen



Figur 3: Illustration hur algens första kontakt ser ut.

- | | |
|-------------|--|
| (a) | Algen landar på sidan. |
| (b) | Kontakt och integrering med ytan. |
| (c) och (d) | Cellen drar upp sig till sin slutliga position där den med hjälp utav sin slemliknande substans sätter sig fast på ytan. |

(Lebret, Habard and Hellio 2009, s. 88)

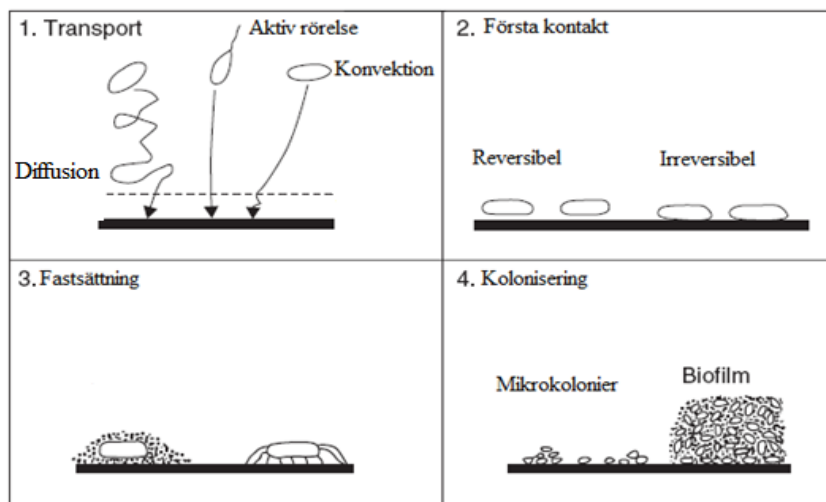
Efter första kontakten kan cellerna aktivera ett andra steg kallad den andra vidhäftningen (Steg 2.3 i figur 2) vilket innebär permanenta vidhäftningsstrukturer. På grund av starkare vidhäftning av cellerna till ytan förbrukar algerna mindre energi än i förra fasen men de är fortfarande kapabla till att släppa ytan om det blir en försämring av de externa förhållandena. Kiselalgernas vidhäftningssystem är fortfarande inte helt välkänt. För några havsbottenlevande organismer är hydrofobiciteten av cellväggen en viktig faktor i vidhäftningsprocessen (Lebret, Habard & Hellio 2009, s. 90).

3.3 Absorption av bakterier

Bakterier har ingen cellkärna och är liksom mikroalgerna endast synliga i mikroskop. De har en stark förmåga att anpassa sig i olika miljöer och kan producera och konsumera nästan alla organiska föreningar (Bakterier 1990, Nationalencyklopedin andra bandet s.222). Genom denna konsumtion bidrar även bakterierna till att nedbrytningen av döda växter och djur sedan blir till koldioxid som växterna såsom alger sedan kan utnyttja i fotosyntesen till att ta upp mineralämnen. Med andra ord har bakterierna en viktig del i ekosystemet då de även får de biogeokemiska kretsloppen av kol, kväve och svavel att fungera (Bakterier 1990, Nationalencyklopedin andra bandet s.222). Den vanligaste bakterien som sätter sig på fartygsskrov är cyanobakterien (Lebret, Habard & Hellio 2009, s. 85). Tidigare räknades cyanobakterien till mikroalger och kallades för blå-gröna alger, men sedan 1960 räknas de

istället som bakterier (Haselkorn 2009 s.277.). Detta beror på att man upptäckte större likheter med bakterier hos denna organism.

Bakteriernas vidhäftning kan förenklat beskrivas i fyra steg illustrerat i figur 4.



Figur 4: Illustration över bakteriers vidhäftning (Modifierad från Harder & Yee 2009, s. 116)

1. Transport

Transporten av bakteriecellerna till ytan kan ske på olika sätt beroende på vilken typ av bakterie det är. Det finns tre olika transportsätt för cellerna och dessa är diffusion, aktiv rörelse och konvektion. Vilket transportsätt bakterien använder sig av beror på hur bakterien är uppbyggd.

2. Första kontakt

Bakterierna har här en viss process för att orientera sig på ytan precis som mikroalgerna. I denna fas kan även bakterierna släppa från ytan beroende på hur omgivningen förändras.

3. Fastsättning

Den slutliga fastsättningen kan ske på olika sätt beroende på vilken typ av bakterie det är.

4. Kolonisering

Efter att bakterierna satt sig fast på ytan börjar koloniseringen och antalet bakterier ökar stort under loppet av bara några minuter (Eagon 1961). Tillsammans med mikroalgerna börjar sedan en biofilm växa fram.

3.4 Biofilmens framväxt

Mikroalgernas och bakteriernas vidhäftning på fartygsskrovet och deras tillväxt leder till att en ny biofilm börjar växa fram. Det är en slags hinna som består av organismerna själva och komplicerade kolhydrater såsom polysackarider bildade av organismerna (Shikuma & Hadfield 2010, s.39).

3.5 Makrofouling

På den nya biofilmen som nu bildats sätter sig de större organismerna vilka kallas för makroorganismer och omfattar alla organismer som är större än mikroorganismerna. Med andra ord finns det en stor mängd organismer som hör till denna grupp. Organismerna använder olika typer av kemiska fastsättningsmetoder med en gemensam funktion, att fästa sig starkt på ytan. De vanligaste makroorganismerna som man kan hitta på fartygsskrov är havstulpaner, musslor, sjöpungar och makroalger (Marine Paint 2012 s.13).

■ Havstulpan

Ingår i gruppen kräftdjur och består av ett hårt kalkskal. Den livnär sig genom att filtrera plankton ur vattnet (Länsstyrelsen och skärgårdsstiftelsen i Stockholms län 2012). Vid befruktningen kläcks det små frisimmade larver som kan driva runt långa sträckor i haven. Larverna består av två olika faser: Nauplielarver och cypridlarver. Nauplielarverna är det första larverna utvecklas till när de kläcks och består av sex stadier innan de utvecklas till cypridlarver (Mårtensson 2005, s.3). Uppgiften larven har är att hitta en lämplig yta att fästa sig på och detta görs väldigt aktivt då den ska tillbringa resten av sitt liv på denna yta. Valet av plats beror på många olika faktorer såsom färg, ljus, tryck och strömförhållande (Roberts et al. 1991, s.203). För att sen välja rätt yta använder sig larven av olika nervfunktioner som fungerar likartat som hos människan. De har liksom människan substansen dopamin (Mårtensson 2005, s.7). Hos cypridlarven påverkar den frisättningen av lim. När larven hittat en lämplig yta ställer den sig på sina antenner och det frisätts lim från cementkörtlar som finns inuti larven. Limmet består av en speciell uppsättning proteiner som inuti larven är flytande för att sen kunna härdas till ett starkt och hårt lim (Mårtensson 2005, s.3). Liggandes på rygg på fartygsbotten bygger den sig sen ett skal runtom sig och växer sig större på det sättet (Länsstyrelsen och skärgårdsstiftelsen i Stockholms län 2012). Man har forskat på nervcellerna hos larverna och genom detta undersökt en substans som ger en verkan på nervcellerna så att larverna börjar sprattla (Se kapitel 5.2.2), detta kan antas rubba frisättningen av lim hos larverna och på så vis sätter de sig inte på skrovet.



Figur 5: Bild på havstulpaner (Havstulpan 2012)

■ Musslor

Musslor består av två skal som är förbundna till varandra genom ett ledband. På undersidan finns en sorts muskelstark fot som kan förlängas eller förkortas med hjälp av musklerna. Foten används för musslans rörelse på ytan och innehåller även en körtel som producerar fibrer som många musslor använder sig av för att fästa sig på en hård yta (Musslor 1994, Nationalencyklopedin trettionde bandet s.529). Bland annat använder sig blåmusslor av trådsekret för att fästa sig på fartygsskrov. Detta sker genom att trådsekretet flyter fram i en skåra på musselfoten för att sedan förankras på ytan där det stelnar till en färdig tråd kallad byssustråd (Mårtensson 2005, s.2). Härdningen av proteinerna i detta trådsekret sker vid kontakten av havsvattnet.



Figur 6: Bild på musslor (Zebra mussel info 2012)

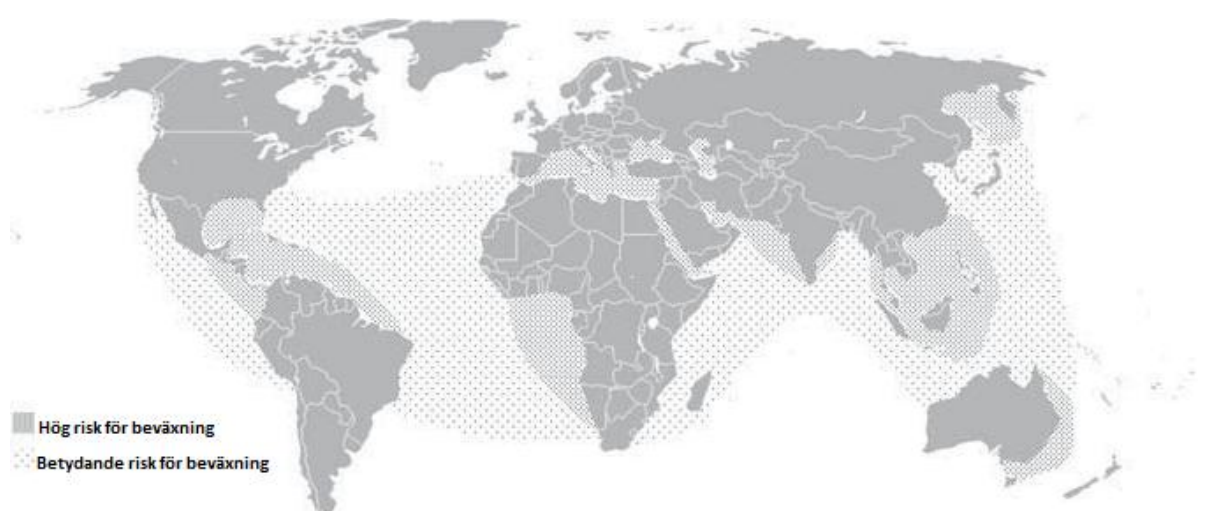
▪ Makroalger

För fastsittande organismer i havet är konkurrensen för att hitta en fri lämplig yta stor och kan förklara att många makroalger är inblandade i beväxning av fartygsskrov (Lebret, Habard and Hellio 2009, s. 82). Alger med snabb tillväxthastighet har en fördel vid koloniseringen på fartygsskrovet. Tillväxthastigheten kan variera mellan olika arter av alger och är beroende av ljus och näringstillgång (Lebret, Habard & Hellio 2009, s. 82).

Huvudfaktorerna som påverkar algernas utbredning är havsdjupet som är kopplat till ljuset samt näringsämnenas tillgänglighet. Eftersom algerna är beroende av den fotosyntetiska metabolismen och behöver ljus kan man bara hitta alger i den fotosyntetiska zonen. Algernas känslighet för ljus varierar samtidigt med deras pigmentsammansättning (Lebret, Habard & Hellio 2009, s. 82).

Näringsämnenas tillgänglighet är också en nyckelfaktor när det gäller regleringen av algtillväxten. Kväve, kol och fosfater är viktiga näringsämnen för algtillväxt. Variationerna av koncentrationerna av dessa ämnen har en stor påverkan på algtillväxten och biologisk mångfald (Lebret, Habard & Hellio 2009, s. 84). Beväxningen av makroalger är vanligast vid kusterna och i hamnarna (figur 7), detta för att det finns mycket industrier som släpper ut ovanstående näringsämnen samt att mycket näringsämnen även följer med vattendrag från inlandet.

Den vanligaste makroalgen på fartygsskrov är grönalgen *Ulva* sp. (tarmtång) (Mineur et al 2007, s.1300) vars sporer är frisimmande och får kontakt med ytan. Dessa sporer utsöndrar sedan ett lim bestående av glykoproteiner för att försäkra sig om att algen sitter fast och växer på ytan (Mårtensson 2005, s.2).



Figur 7: Illustration över vilka områden där högst risk för beväxning förekommer. Som kan ses i figuren är det större risk för beväxning i varmare vatten samt i kustnära vatten. (Modifierad från Hellio & Yebra 2009, s. 4)

4 Lagstiftning

År 1982 genomfördes den första lagstiftningen i världen mot organiska tennföreningar i bottenfärg då Frankrike beslutade att förbjuda ämnet på fartyg mindre än 25 meter (Senda 2009, s.24). Detta förbud kom till efter att ostronproducenter i staden Archachon i sydvästra Frankrike hade upptäckt missbildningar hos ostronen vilket gjorde att de förlorade stora summor pengar varje år (Hellio & Yebra 2009, s.8; Pereira & Ankjaergaard 2009, s.242; Senda 2009, s.24). Tre år senare förbjöd även Storbritannien användandet av organiska tennföreningar i bottenfärg då honor av arten purpurnäckor vid Storbritanniens kust visat tecken på att utveckla hanlig könskaraktär (Senda 2009, s.24). Dessa förbud följdes senare av liknande nationella lagstiftningar mot TBT i USA, Kanada, Schweiz, Österrike, Tyskland och Japan (Senda 2009, s.24). Denna text kommer beröra lagstiftningen inom IMO eftersom att IMO:s medlemsländer motsvarar majoriteten av alla sjöfartsnationer i världen, samt även lagstiftningen inom EU för att få en mer lokal inblick i hur lagstiftningen ser ut.

4.1 IMO

International Maritime Organization, förkortat IMO, har 170 medlemsländer och är en avdelning inom FN vars huvudansvar är säkerhet inom sjöfarten och att motverka marin miljöförstöring (International Maritime Organization 2011a; International Maritime Organization 2011b). Eftersom sjöfart är en global marknad och många fartyg seglar mellan flera länder är det praktiskt med en lagstiftning som är så lika som möjligt oavsett var i världen fartygen befinner sig (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.241).

Den 5:e oktober år 2001 antogs "International Convention for the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships", förkortat AFS-konventionen, utav IMO (International Maritime Organization 2011c). Konventionen berör vilka ämnen som inte ska vara tillåtna att använda för att motverka biofouling. Konventionen berör alla fartyg som är flaggade i IMO:s medlemsländer samt även fartyg som drivs av redare i medlemsländerna även om fartyget är flaggat i något annat land. Utöver det berör konventionen även samtliga fartyg som angör en hamn i någon av medlemsländerna oavsett om fartyget har någon koppling till någon av medlemsländerna i IMO (International Maritime Organization 2011c).

Bilaga 1 i AFS-konventionen reglerar vilka ämnen som inte ska vara tillåtna att använda för att motverka biofouling. I dagsläget finns enbart organiska tennföreningar med i bilaga 1 (International Maritime Organization 2011c) men enligt artikel 6 i konventionen kan ett medlemsland när som helst föreslå att flera ämnen ska läggas till i listan. Vad en sådan ansökan ska innehålla finns reglerat i bilagorna tre och fyra i konventionen. Enligt de bilagorna ska i sådana fall ska en teknisk grupp bildas bestående av experter inom området. Denna grupp ska ha till uppdrag att undersöka och utvärdera om ämnet ska förbjudas eller ej enligt de regler som nämns i artikel 6. Enligt bilagorna tre och fyra i AFS-konventionen ska

utvärderingen senare leda fram till ett förslag som presenteras för IMO som då avgör hur ämnet ska hanteras.

Bilaga 4 i konventionen specificerar regler för hur inspektioner av fartygen ska genomföras och hur intyg ska utfärdas. Alla fartyg som genomför seglingar utanför det egna landet och som har en bruttodräktighet på 400 ton eller högre ska enligt bilaga 4 genomgå en undersökning innan ett antifouling-intyg utfärdas. Denna undersökning är till för att säkerställa att fartyget följer konventionen, d.v.s. inte använder otillåtna ämnen i bottenfärgen. Efter undersökningen utfärdas ett intyg som intygar att fartyget följer reglerna i konventionen. Detta intyg kan utfärdas enligt bilaga fyra direkt av IMO eller av annan organisation godkänd av IMO. Enligt samma bilaga behöver inte ett sådant intyg finnas ombord på fartyg med en bruttodräktighet under 400 ton men som har en längd av 24 meter eller längre och som genomför resor mellan. För dem är det tillräckligt med ett tillkännagivande underskrivet av fartygets ägare tillsammans med dokument från till exempel färgtillverkaren som stödjer att bottenfärgen följer reglerna i konventionen.

För att konventionen skulle träda i kraft krävdes det att minst 25 av IMO:s medlemsländer som representerar minst 25 % av världens handelssjöfart ratificerade konventionen. Den 18 september 2007 uppfylldes det kravet när Panama ratificerade konventionen och sedan dess har flera andra länder också godkänt den (Senda 2009, s.27; Pereira & Ankjaergaard 2009, s.242). Enligt bilaga 1 ska inga fartyg målas med färg innehållandes organiska tennföreningar efter den 1 januari år 2003 samt att fartyg inte får segla med sådan färg eller alternativt måste ha målat över färgen senast den 1 januari 2008. Dessa datum blev dock ändrade i och med artikel 18 som föreskriver att konventionen först ska träda i kraft tolv månader efter att tillräckligt många länder ratificerat den. Av den anledningen flyttades båda datumen fram till den 17:e september år 2008 (Senda 2009, s.27; Pereira & Ankjaergaard 2009, s.242).

4.2 EU

Den 1:a januari 2003 implementerades AFS-konventionen i EU-lagstiftning. Detta gjordes trots det faktum att den då inte hade trätt i kraft inom IMO (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.248; European Maritime Safety Agency 2011). Den 1:a juli samma år förbjöds även användandet av färg innehållandes organiska tennföreningar på samtliga fartyg flaggade inom EU (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.248). Den 1:a januari 2008 förbjöds samtliga fartyg med bottenfärger innehållandes organiska tennföreningar att anlöpa hamnar inom EU oavsett fartygets flagg (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.248).

Det första förbudet inom EU mot TBT i bottenfärger genomfördes år 1999 då fartyg med en längd under 25 meter förbjöds att använda färgen (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.248). Ett år efter det, den 14:e maj år 2000, trädde EU:s direktiv The Biocidal Products Directive i kraft vilket reglerar användandet utav produkter med biocider inom en mängd olika områden varav ett är i antifoulingfärger (Senda 2009, s.29; Pereira & Ankjaergaard 2009, s.243).

Utöver användandet av produkterna reglerar även direktivet utvecklingen och marknadsföringen av produkterna.

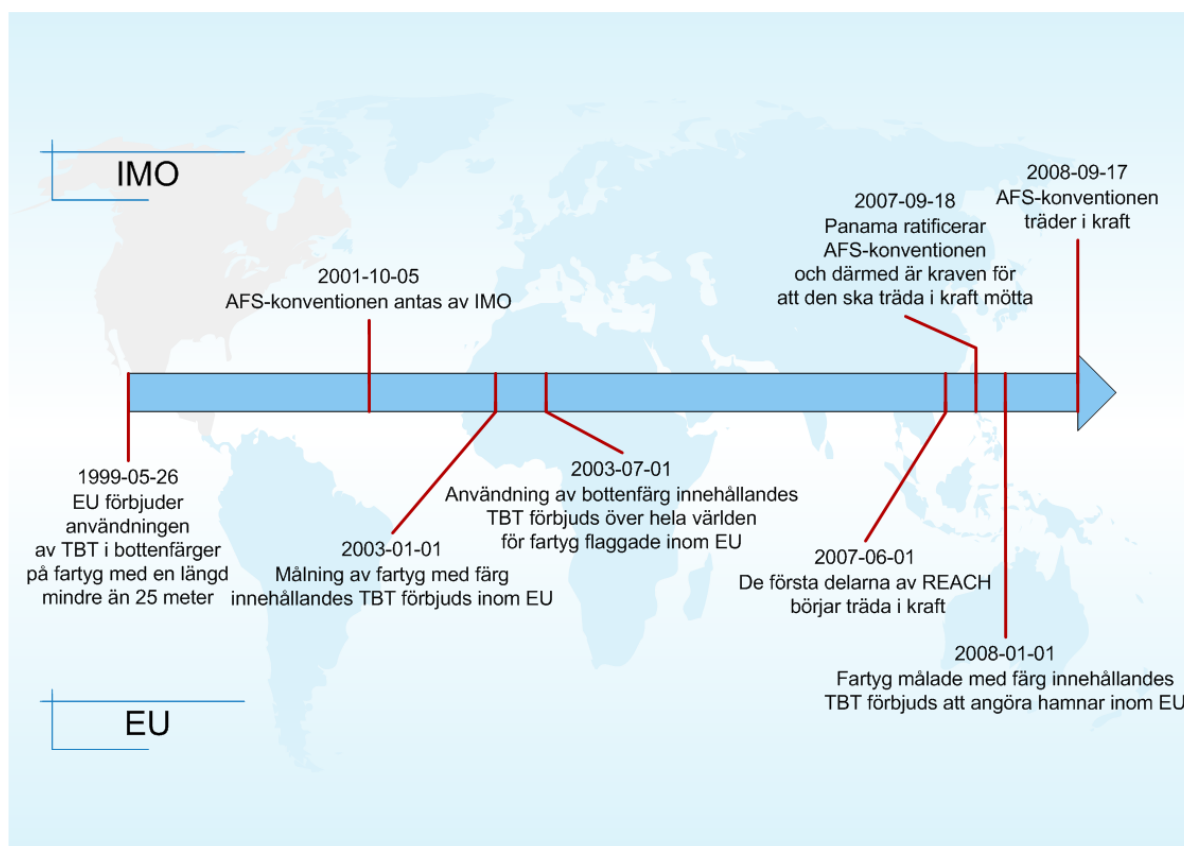
För att en produkt som innehåller en eller flera biocider som aktiva ingredienser ska bli godkänd för att användas inom EU måste biociderna finnas med i bilaga 1 alternativt i bilaga 1A eller 1B (Senda 2009, s.30). Bilaga 1A innehåller biocider som har godkänts i lågriskprodukter, bilaga 1B innehåller ämnen som inte huvudsakligen används som bekämpningsmedel men som ändå till viss del kan förekomma i sådana produkter och bilaga 1 innehåller övriga biocider som är tillåtna att använda. (Senda 2009, s.30; Europeiska kommissionen 1998, s.23). För att en biocid ska bli införd i någon av bilagorna får den inte vara karcinogena, mutagena eller påverka reproduktivitet. Ämnet får inte heller vara bioackumulativt eller vara svårnedbrytbart i naturen (Europeiska kommissionen 1998, s.11). Vissa undantag finns till dessa regler. Till exempel om den aktiva substansen i ämnet är nödvändig för att undvika en allvarlig fara för allmänheten eller om miljön skulle påverkas avsevärt negativt om substansen inte godkändes så kan den ändå tillfälligt bli godkänd under en begränsad tidsperiod, även om den i annat fall inte hade blivit det (Europeiska kommissionen 1998, s.3; Senda 2009, s.32).

För att en biocid ska bli godkänd måste de tillverkare som avser producera produkter med ämnen som ej finns med i listorna över godkända ämnen ansöka om att få dem införda i någon av bilagorna (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.245). Detta görs hos berörda myndigheter i EU:s medlemsländer, i Sverige är det kemikalieinspektionen som handhar sådana ansökningar. Tillverkarna måste uppvisa information som visar på att ämnet inte orsakar några onödiga risker för miljön och även att biociderna fyller någon funktion i deras produkter. Den berörda myndigheten lämnar sedan ett förslag till europeiska kommissionen som sedan avgör om ämnet ska införas i någon av bilagorna eller inte (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.245).

När en biocid har blivit godkänd att använda inom EU måste även alla bottenfärger som innehåller den biociden få ett godkännande för att få marknadsföras (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.246). Processen för att ansöka om att få producera och marknadsföra en produkt med någon eller några av biociderna namngivna i bilagorna är relativt lik den som finns för att få en biocid godkänd. Även här måste information om de aktiva ingredienserna och den färdiga produktens funktionalitet lämnas in till berörda myndigheter. Dessa dokument ska lämnas in till de berörda myndigheterna i de länder där produkten är planerad att marknadsföras. Varje enskild medlemsstat får i sådana här fall själva avgöra om produkten ska tillåtas för användning och marknadsföring inom det egna landet. Detta gäller fram till och med den 14:e maj år 2014 (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.249).

När en produkt har blivit godkänd av en medlemsstat och tillverkaren väljer att ansöka om godkännande i ett annat av EU:s medlemsländer ska det andra landet godkänna produkten inom 120 dagar (Europeiska kommissionen 1998, s.7). Det finns undantag till den här regeln men det andra medlemslandet ska ha en mycket god anledning till att inte godkänna ämnet eller till att begränsa dess godkännande för att den europeiska kommissionen ska godkänna det. En sådan anledning kan till exempel vara att användningsförhållandena skiljer sig påtagligt från de i det första landet som godkände produkten (Europeiska kommissionen 1998, s.8).

Utöver The Biocidal Products Directive som har beskrivits ovan finns det inom EU en förordning som kallas för REACH (Pereira & Ankjaergaard 2009, s.254). Det är en förkortning för Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances och berör övriga kemikalier som inte verkar som biocider I bland annat bottenfärg. Enligt REACH måste tillverkare och importörer registrera kemikalier hos den europeiska kemikaliemyndigheten, ECHA, om de producerar mer än ett ton varje år (Eklund & Karlsson 2010, s.169). Efter det utvärderar ECHA tillsammans med berörda myndigheter i medlemsländerna ifall kemikalien är lämplig att användas inom EU. Förutom det så har också en ny tillståndsprövning införts för redan existerande kemikalier som anses ha hälsofarliga eller miljöfarliga egenskaper (Eklund & Karlsson 2010, s.164). Delar av förordningen trädde i kraft år 2007 och ersätter flertalet tidigare lagstiftningar inom området. Hela förordningen planeras vara genomförd år 2018 (Eklund & Karlsson 2010, s.164)



Figur 8: Tidslinje över viktiga datum för IMO:s – och EU:s lagstiftning mot organiska tennföreningar

(Modifierad från Pereira, Ankjaergaard 2009 s. 242)

5 Bottenfärger

Bottenfärger på fartyg fyller två funktioner. Den ena är att skydda skrovet mot korrosion och det andra, vilket det här arbetet är inriktat på, är att motverka påväxt av biofoulingorganismer. Grundfärg målas alltid på skrovet innan bottenfärgen appliceras. Det beror dels på att bottenfärgen ska få bättre fäste och även för att motverka galvanisk korrosion mellan skrovet och metall i bottenfärgen. Bottenfärger finns i flera olika typer som fungerar på olika sätt. Färger med biocider släpper ut gift ur färgen som avlivar eller skadar organismerna som sitter på skrovet. Andra färger benämns foul release-färger och försvårar framförallt för organismerna att fästa vid skrovet.

5.1 Färger med biocider

En stor andel av alla bottenfärger som finns tillgängliga på marknaden idag fungerar genom att metalloxider och giftiga kemikalier långsamt avges ifrån färgen för att döda eller skada de organismer som vill sätta sig på fartygsskrovet. De färgerna består ofta av något metalliskt grundämne, framförallt koppar, tillsammans med olika kemikalier, s.k. biocider även kallade booster-biocider. Koppar är effektivt mot ett stort antal biofoulingorganismer men för att maximera bottenfärgernas effektivitet tillsätts även en eller flera av dessa booster-biocider (Brooks, Waldock 2009a, s. 414). Zink har länge varit ett vanligt grundämne som använts i bottenfärger i Sverige eftersom att de färgerna inte har behövt ha något tillstånd från kemikalieinspektionen (Kemikalieinspektionen 2012). Det har däremot nyligen ändrats då kemikalieinspektionen numera hävdar att zink även bidrar rent kemiskt till att hålla skrovet rent och inte enbart mekaniskt (Kemikalieinspektionen 2012). Alla färger som motverkar beväxning på skrov på kemisk eller biologisk väg måste vara godkända av kemikalieinspektionen.

Tributyltenn, förkortat TBT, var länge en av de vanligaste och effektivaste biociderna i bottenfärger men de är förbjudna att använda av IMO sedan den 17:e september år 2008. Av den anledningen har färgtillverkarna börjat fokusera på andra kemikalier som fungerar som biocider i bottenfärger. Alternativ till TBT har funnits under flera decennier men på grund av tributyltennets effektivitet har de och framförallt forskningen kring övriga biocider gått ganska obemärkt förbi och fått relativt lite uppmärksamhet.

Bottenfärger med biocider ska helst ha följande egenskaper för att de ska kunna kommersialiseras som medel mot beväxning:

- Motverka beväxning av så många arter som möjligt. Med över fyrtusen kända arter (Shan et al. 2010, s. 598) som bosätter sig på fartygsskrov är det naturligtvis en fördel om färgen kan mota bort så många som möjligt av dem.
- Låg giftighet för däggdjur och låg bioackumulation. Naturligtvis är det ju inte bra om biociderna i färgen skadar övriga levande djur och organismer som inte bidrar till beväxningen på skroven.
- Låg löslighet i saltvatten. Även om färgerna fungerar genom att vattnet på olika sätt löser sig i färgen så är det inte bra om all färg skulle lossna på grund av friktion mellan fartyget och vattnet.
- Biociderna ska helst inte bli kvar i den marina miljön under lång tid efter att de har släppts från färgen. Helst ska gifterna ha en kort halveringstid eller reagera med ämnen i vattnet och bilda andra ämnen som är ofarliga för miljön
- Biociderna ska vara kompatibla med övrigt material som används i bottenfärg. Är de inte det går det inte att använda för att motverka beväxning på fartygsskrov.
- Bottenfärgerna ska helst också visa sig fungera tillfredställande och ha ett lågt pris annars är det stor risk att rederierna väljer andra fabrikat av färg.

(Takahashi 2009, s. 4)

Det finns flera olika typer av giftiga färger som fungerar på olika sätt baserat på dess egenskaper. Gemensamt för alla är ändå att de långsamt läcker ut tungmetaller och kemikalier för att avliva eller skada de organismer som vill sätta sig på skrovet. Mängden av dessa ämnen som släpps ut från färgen är beroende av flera faktorer, däribland det omgivande vattnets temperatur, pH-värde och salthalt samt den biofilm som bildas närmast skrovet (Brooks & Waldock 2009a, s. 415). Enklast kan man dela in färgerna i hårda och mjuka färger.

5.1.1 Koppar

Koppar är ett livsnödvändigt näringsämne för sannolikt alla levande organismer. Det är egentligen enbart i stora mängder som koppar är giftigt. Uppskattningsvis är utsläppet av koppar från bottenfärger cirka 3000 ton varje år (Brooks & Waldock, 2009b, s. 497). Från land vittrar ungefär 250 000 ton koppar varje år så den mängd koppar som frigörs från bottenfärg är relativt liten (Brooks & Waldock, 2009b, s. 497). Även fast mängden koppar som frigörs inte är särskilt stor kan den ändå orsaka förhöjda nivåer i vatten och i sediment i hamnar som har litet vattenutbyte med omgivningen. Störst biotillgänglighet har fria kopparjoner, Cu^+ och Cu^{2+} . De kan passera igenom cellmembran och ta sig in i cellerna hos levande organismer och på så sätt orsaka förgiftning, därutöver bioackumuleras kopparjonerna i näringskedjan.

Embryon av vattenlevande organismer är de som är mest känsliga för koppar (Brooks & Waldock 2009a, s.420). De organismer som fäster vid fartygsskrov och som påverkas mest av koppar är mussellarver och cyanobakterier (Brooks & Waldock 2009a, s.420-423). Många andra vattenlevande organismer som inte bidrar till beväxning är också mycket känsliga för koppar. Exempel på dessa är hoppkräftor, pungräkor, silversidesfiskar och flundror (Brooks & Waldock 2009a, s. 422).

Idag används oftast kopparoxid Cu_2O i bottenfärger. Koppar frigörs från bottenfärgen som fria och ostabila kopparjoner Cu^+ men de oxideras snabbt till Cu^{2+} som är mer stabilt. Cu^{2+} reagerar senare med organiska och oorganiska ligander i kemiska föreningar vilket gör att kopparens biotillgänglighet och giftighet i havet minskar.

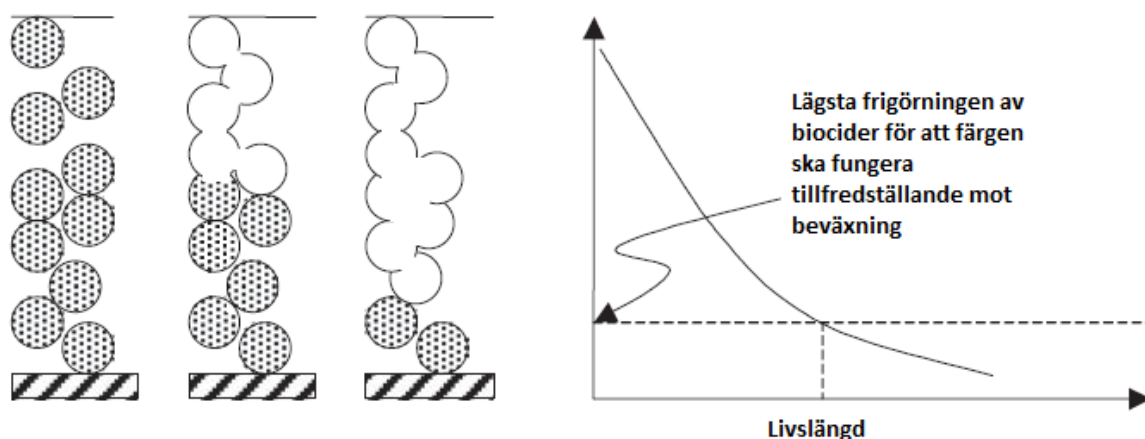
Färger med koppar i är ej idealt att använda på fartyg byggda av aluminium, till exempel snabbgående färjor och militära fartyg. Detta beror på att koppar orsakar galvanisk korrosion vid kontakt med aluminium. För att ett fartyg av aluminium ska målas med en färg innehållandes koppar behövs först ett tjockt lager av grundfärg för att kopparen inte ska komma i kontakt med aluminiumet.

5.1.2 Hårda färger

Hårda färger s.k. contact leaching-färger eller även kallade insoluble matrix-färger, fungerar genom att biociderna i bindemedlet släpps ut genom porer i färgen (Almeida, Diamantino, & de Sousa 2007, s. 10). De här färgerna är baserade på ämnen som är olösliga i vatten, oftast klorerat gummi, polyvinylklorid eller harts (Takahashi 2009, s. 5; Yebra, Kiil & Dam-Johansen 2004, s. 82).

Figur 9 illustrerar hur biocider frigörs från contact leaching färger. När fartyget är i vattnet släpps biociderna närmast ytan ut först från färgen. Det innebär att det kommer att bildas ett poröst skal av färg längst ut där biociderna har frigjorts.

Vattnet tränger sedan in i de porer eller håligheter som lämnats kvar av de redan utfälda biociderna och upplöser då de biocider som finns djupare in i färgen. Lagret av färg kommer att bli tjockare hela tiden och till slut är de kvarvarande biociderna så djupt inne i färgen att vattnet inte hinner lösa dem i tillräcklig hastighet och mängd för att motverka beväxning. Färger av den här typen släpper ifrån sig en stor mängd biocider i början efter att de har målats på fartygen. Mängden biocider som frigörs minskar sedan exponentiellt med tiden vilket ger färgen en relativt kort livslängd på cirka 1 till 1,5 år (Takahashi 2009, s. 5).



Figur 9: Ritning över hur och i vilken hastighet biocider frigörs ur contact leaching-färger. (Modifierad från Hellio & Yebra 2009, s. 9)

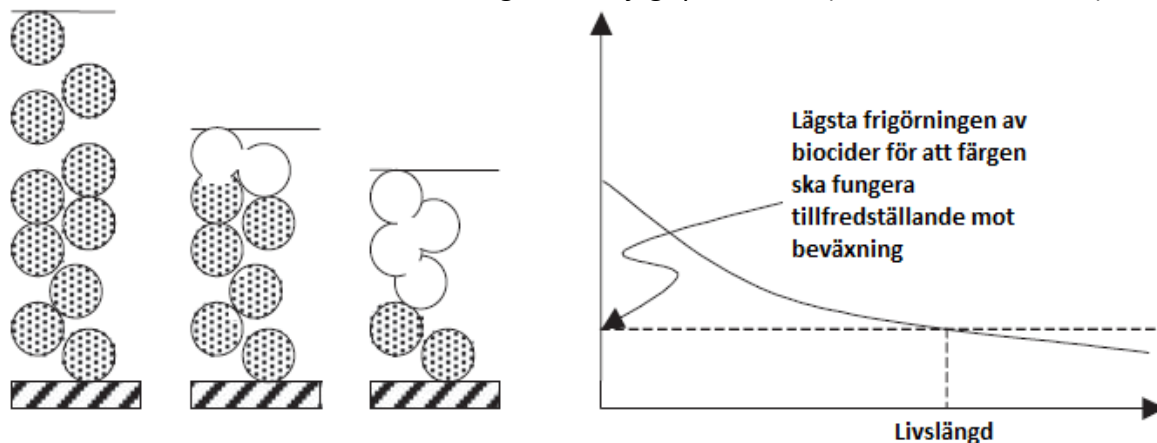
5.1.3 Mjuka färger

Mjuka färger finns i två varianter, controlled Depletion färger, även kallade soluble matrix färger, och självpolerande färger.

Controlled depletion-färger och självpolerande färger har många likheter med varandra. Båda är delvis lösliga i vatten vilket gör att det yttersta lagret av färg slits bort när vattnet strömmar längs skrovet, d.v.s. när båten rör på sig. Det medför att det alltid finns ny färg långt ut i färgen vid ytan. Färgernas livslängd är proportionell med hur tjock färgen är och därför målas det flera lager av färg ovanpå varandra för att färgen ska kunna motverka beväxning så länge som möjligt. I båda färgerna lösgörs biociderna vid kontakt med vatten men det fungerar på olika sätt i de olika färgerna.

5.1.3.1 Controlled depletion-färger

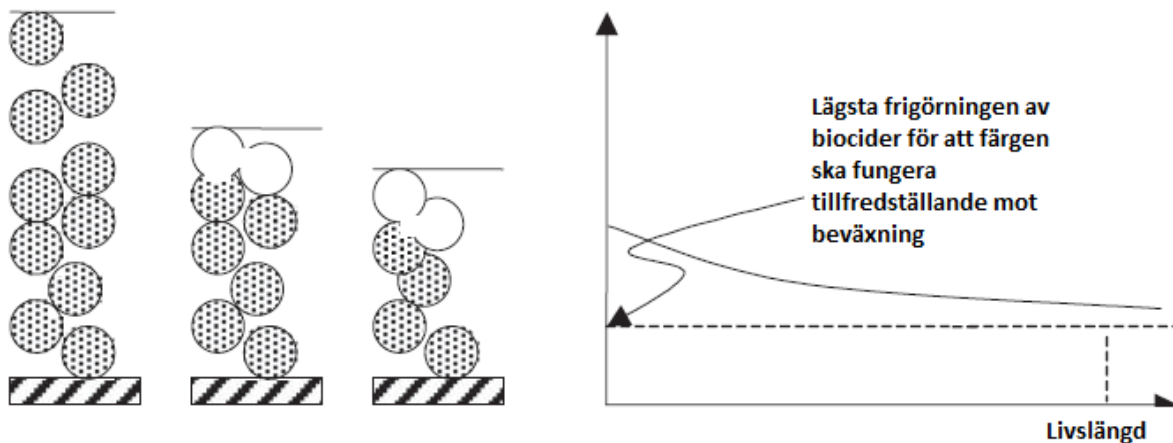
Controlled depletion-färger är baserade på både naturlig och syntetisk harts tillsammans med giftiga kemikalier (Takahashi 2009, s. 4; Interlux 2012, s.7). Det är blandningen mellan dem som avgör färgens egenskaper. Det fungerar genom att färgen är hydrofilisk, d.v.s. färgen attraherar vatten. Harts består av abietinsyra som är lösligt i vatten. Figur 10 illustrerar hur biociderna frigörs från färgen. Det omgivande vattnet passerar genom färgskiktet så att vattnet fysiskt lösgör biociderna. Denna process kallas för diffusion. Till skillnad från hårda bottenfärger löses bindemedlet, d.v.s. hartsen, långsamt upp av vattnet. När vatten strömmar förbi färgen slits det yttersta lagret av färg bort och exponerar på så sätt ny biocid. Trots detta bildas det även här ett lager av olösligt material längst ut, bland annat bestående av orenheter i hartsen, saltavlagringar och själva färgfilmen. De här färgerna har längre livslängd än contact leaching-färger men de lider ändå av ungefär samma problem. Biociderna frigörs i en alltför hög och okontrollerad hastighet i början av färgens livslängd för att sen minska kraftigt. Controlled depletion-färger behöver bytas ut ungefär vartannat år för att få så lite beväxning som möjligt på skrovet (Takahashi 2009, s. 5)



Figur 10: Ritning över hur och i vilken hastighet biocider frigörs ur controlled depletion-färger. (Modifierad från Hellio & Yebra 2009, s. 9)

5.1.3.2 Självpolerande färger

Självpolerande färger är baserade på koppar, zink eller silyl tillsammans med något polymeriskt ämne, vanligtvis någon form av akrylat som är olösligt i vatten (Takahashi 2009, s. 5). När fartyget är i vattnet sker det en hydrolys mellan havsvattnet och akrylatet som gör att akrylatet blir vattenlösligt. På så sätt frigörs biociderna i färgen. Det krävs alltså en kemisk reaktion för att frigöra biociderna från färgen. Denna kemiska reaktion sker enbart vid ytan på färgen och därför bildas det enbart ett väldigt tunt lager av gammal färg som lätt slits bort. Eftersom att reaktionen enbart sker vid ytan där färgen är i kontakt med vatten kan hastigheten på frisättningen av biociderna kontrolleras mycket noggrannare än i övriga färger med biocider. Eftersom det är en kemisk reaktion som sker behöver inte fartyget röra på sig för att färgen ska motverka beväxning, färgen fungerar alltså lika bra när fartyget ligger i hamn som under gång. Självpolerande färger har en något längre livslängd än contact leaching-färger och controlled depletion-färger. En livslängd på fem år är relativt vanligt för dessa färger innan de behöver bytas ut (Takahashi 2009, s. 5). Figur 11 illustrerar hur biociderna frigörs från självpolerande färger.



Figur 11: Ritning över hur och i vilken hastighet biocider frigörs ur självpolerande. (Modifierad från Hellio & Yebra 2009, s. 9)

5.1.4 Biocider

Det finns idag cirka 18 olika ämnen som används som biocider i bottenfärg (Hellio & Yebra 2009, s. 11). Dessa används vanligtvis tillsammans med något metalliskt grundämne eller någon form av sammansättning där ett metalliskt grundämne ingår. Tributyltenn var det absolut vanligaste ämnet men efter förbudet av IMO att använda det har koppar blivit alltmer vanligt förekommande. Enbart koppar fungerar bra för att motverka ett stort antal marina organismer, men för att färgen ska bli mer effektiv mot vattenväxter tillsätts även någon eller några av de biocider som nämns här nedan i bottenfärgerna (Brooks, Waldock 2009a, s. 414). En nackdel med den här typen av färg är att biociderna ofta har långa halveringstider och därför blir kvar i naturen under en lång tid. Utöver det påverkar de inte enbart det marina livet precis vid skrovet eftersom strömmar i vattnet kan föra dem långt bort från fartyget.

De vanligaste och mest förekommande biociderna som används i bottenfärg är:

- Dichlofluanid
- Ditiokarbamater
- Diuron och Irgarol 1051
- Klorotalonil
- Sea-Nine 211
- Zinkpyrition och kopparpyrition

(Hellio & Yebra 2009, s. 11)

5.1.4.2 Dichlofluanid

Dichlofluanid är en fungicid som främst har använts inom jordbruket för att motverka svampangrepp men som numera också används i bottenfärg (Voulvoulis 2006, s.157). Dichlofluanid har hittats i vatten och i sediment i marinor och hamnar framförallt i Europa, däribland Sverige, Storbritannien, Italien, Spanien och Grekland (Thomas 2009, s. 529). I Asien har dichlofluanid upptäckts i hamnar i Japan och i Vietnam (Harino et al. 2009, s. 350). Mängden dichlofluanid som hittats har dock varit mycket liten, framförallt i Asien (Harino et al. 2009, s. 350). Ämnet är giftigt för vattenlevande organismer och har visat sig vara dödligt för till exempel fisken karp och djurplankton (Dichlofluanid 2011, The Pesticide Action Network). Dichlofluanid är inte tillåtet att använda inom EU (Dichlofluanid 2012, European Union).

5.1.4.3 Ditiokarbamater

Ditiokarbamater är precis som dichlofluanid också från början framställt för att motverka svampangrepp inom jordbruket (Mochida & Fujii 2009b, s. 375). Ditiokarbamater är ett samlingsnamn för flera olika ämnen varav ziram (zinkdemetylditiokarbamat), zineb (zinketylen-bisditiokarbamat), tiram (tetrametyltiuramdisulfid) och maneb (manganetylenbisditiokarbamat) är de som förekommer i bottenfärger (Harino & Langston 2009, s. 410; Voulvoulis 2006, s.157).

Ziram och tiram har visat sig vara mycket giftiga för fiskar. I ett experiment med regnbågsforell där man utsatte embryon för ditiokarbamater noterades flera förändringar på fiskarnas ben, bland annat på fiskarnas ryggrad och ryggkotor (Mochida & Fujii 2009a, s. 387). I andra undersökningar har kraftiga blödningar i fiskarnas hjärnor kunnat påvisas när de har exponerats för ditiokarbamater (Mochida & Fujii 2009a, s. 387). Därutöver är ziram och tiram även oerhört giftiga för djurplankton och amfibier (ziram; tiram 2011, The Pesticide Action Network). Zineb däremot, även om det fortfarande är giftigt, har inte visat lika stor skadlighet för dessa organismer (Zineb 2011, The Pesticide Action Network). Zineb är den enda av ovanstående ditiokarbamater som är förbjuden att använda inom EU (Zineb 2012 European Union).

5.1.4.4 Diuron

Diuron är en herbicid som har använts som ogräsmedel ända sedan 1950-talet, men används numera även i bottenfärger för fartyg (Mochida & Fujii 2009b, s. 370). Diuron verkar genom att motverka fotosyntesen hos gröna växter och växtplankton (Mochida & Fujii 2009b, s. 370). Växternas upptag utav koldioxid, CO₂, hämmas på så sätt vilket gör att växternas produktion utav kolhydrater minskar. Detta leder tillslut till att växten eller växtalgen dör. Även om diuron framförallt är giftigt för växtplankton påverkar det även djurlivet. Till exempel är diuron känt för att begränsa tillväxten hos vattenloppor och att orsaka dödlighet hos bland annat fiskarna mört och abborre (Diuron 2011, The Pesticide Action Network). En stor del av diuron i hav, sjöar och vattendrag kommer från användning på land, men även utsläppen från fartygs bottenfärger är troligtvis omfattande (Voulvoulis 2006, s.160).

Diuron har visat sig vara mycket svårnedbrytbart i naturen. I flera undersökningar har diuron visat sig vara nedbrytbart med hjälp av solljus men det är en väldigt långsam process. Enligt en studie av Harino et al (2005, s. 33) där de utsatte diuron och irgarol 1051 för solljus under 17 dagar upptäcktes det knappt någon märkbar minskning utav ämnet. I samma studie studerades nedbrytningen av diuron med hjälp av bakterier. Diuron utsattes för bakterier under 60 dagar men minskningen av diuron efter den tiden var obetydlig.

Diuron har hittats i vatten och i sediment i marinor, hamnar och insjöar i stora delar av Europa men även i asiatiska länder däribland Japan, Vietnam och Thailand (Thomas 2009, s. 529).

5.1.4.5 Irgarol 1051

Irgarol 1051 är den vanligaste utav alla biocider som används för att motverka beväxning på fartygsskrov (Voulvoulis 2006, s.159). Irgarol 1051 har många likheter med diuron. Båda är från början utvecklade som ogräsmiddel för användning på land och båda fungerar genom att motverka fotosyntesen hos gröna växter och alger (Mochida & Fujii 2009b, s.370). Båda bryts dessutom ner väldigt långsamt i naturen. Flera undersökningar har visat att irgarol 1051 är väldigt motståndskraftigt mot biologisk nedbrytning (Harino, Langston 2009, s 401). I en undersökning där man studerade den biologiska nedbrytbarheten av irgarol 1051, med hjälp av bakterier i vatten från Lake Ontario, kunde man inte se någon nedbrytning även efter fem månader (Liu et al 1997 s. 2365). I en annan undersökning av Harino et al (2005, s.37) framkom det att irgarol 1051 fortfarande var stabilt efter 17 dagar efter att ha utsatts för solljus.

Irgarol 1051 och även diuron har visat sig påverka tillväxten av koraller (Mochida & Fujii 2009b, s.379). Koraller lever i symbios med fotosyntetiserande zooxantheller som bistår korallen med näringsämnen bland annat olika sockerarter och aminosyror. I gengäld så ger korallen tillbaka kväve och fosfor till zooxanthellerna. Irgarol 1051 och diuron har ingen större effekt på själva korallerna utan det är fotosyntesen hos zooxanthellerna som påverkas. Detta får till följd att korallerna får avsevärt svårare att ta upp näringsämnen och därmed stannar upp i utvecklingen. Av den här anledningen är irgarol 1051 och diuron helt förbjudna i bottenfärg i Bermuda (Mochida & Fujii 2009b, s.379).

Irgarol 1051 har hittats i vatten, sediment och i makrofytter i bland annat marinor, hamnar, insjöar och floder i stora delar av Europa, Nordamerika, Centralamerika, Asien och Australien (Thomas, K 2009, s. 529; Thomas, Langford 2009, s.333).

5.1.4.6 Klorotalonil

Klorotalonil har framförallt använts som fungicid inom jordbruket men används nuförtiden även i bottenfärger (Mochida & Fujii 2009b, s. 375; Voulvoulis 2006, s.157). Klorotalonil är mycket giftigt för fiskar och vattenlevande invertebrater (Voulvoulis 2006, s.157).

Klorotalonil har hittats i vatten och i sediment i marinor, hamnar och längs kusterna i bland annat Sverige, Grekland, Spanien, Storbritannien och Japan (Thomas 2009, s. 529).

Koncentrationerna av klorotalonil har varit låga förutom i Storbritannien där koncentrationen i flodmynningen av River Blackwater varit något högre än på andra platser (Voulvoulis 2006, s. 164).

Klorotalonil bryts ner relativt snabbt i vatten jämfört med bland annat irgarol 1051 och diuron. En viktig faktor för nedbrytningen av klorotalonil är solljus då det har visat sig att ämnet inte bryts ner under mörker. Enligt Harino & Langston (2009, s. 407) har klorotalonil en halveringstid på mellan 1 till 48 timmar beroende på om ämnet finns i havsvatten, floder eller i sjöar. I sötvatten har klorotalonil enligt Thomas, (2009, s. 539) ha en halveringstid på mellan 4 och 150 timmar.

5.1.4.7 Sea-Nine 211

Det aktiva ämnet i sea nine 211 kallas för DCOIT, vilket är en förkortning för Dichloro-octyl-isothiazolin (Thomas & Langford 2009, s.337). DCOIT har hittats i marinor, hamnar och längs kusten i flera europeiska länder däribland Sverige, Spanien, Storbritannien, Grekland men också i asiatiska länder som Japan, Vietnam och Thailand men mängden DCOIT har oftast varit liten (Thomas 2009, s. 529; s. 530). Den låga mängden beror antagligen på den korta halveringstid som DCOIT har i havsvatten. DCOIT kan brytas ned genom hydrolys eller genom fotolys men dessa processer sker relativt långsamt. Enligt Harino & Langston (2009, s. 398) är halveringstiden enbart genom hydrolys mellan 216 och 288 timmar beroende på vattnets pH-värde och halveringstiden genom fotolys mellan 131 till 433 timmar. Däremot sker den biologiska nedbrytningen fortare. Enligt Thomas, (2009, s. 537) sker den biologiska nedbrytningen över tvåhundra gånger snabbare än nedbrytningen genom hydrolys eller fotolys.

Sea Nine 211 har visat sig vara effektivt för att minska beväxning av både växt – och djurplankton men är också mycket giftigt och kan även orsaka dödlighet hos bland annat flera arter av fiskarna mört och forell (4,5-dichloro-2-n-octyl-3(2H)-isothiazolone 2011, The Pesticide Action Network).

5.1.4.8 Zinkpyrition och kopparpyrition

Zinkpyrition har hittats i Storbritannien men enbart i mycket små mängder (Thomas, Langford 2009, s. 341; Voulvoulis 2006, s. 161). Detta beror troligtvis på att zinkpyritionet bryts ner snabbt genom fotolys, där halveringstiden enbart är några minuter (Thomas & Langford 2009, s.341). Längre ner i vattnet där solljuset inte är lika starkt och bland sediment är däremot halveringstiden avsevärt längre (Voulvoulis 2006, s.161). Till exempel har det rapporterats att halveringstiden är 200 timmar på djup över 25 meter (Thomas 2009, s.537.) En annan anledning till de låga värdena är antagligen att zinkpyrition är ett kelat som är instabilt i närheten av koppar (Thomas & Langford 2009, s.341). Eftersom koppar är vanligt i bottenfärger reagerar zinkpyritionet med koppararen och bildar kopparpyrition som också är giftigt.

Zinkpyrition är effektivt för att minska beväxningen av växtplankton men ämnet har även visat sig vara skadligt för andra organismer. Zinkpyrition har rapporterats skapa skelettdeformationer hos bland annat zebrafiskar (Mochida & Fujii 2009a, s. 389). Det har också visat sig skapa beteendestörningar hos vitvalar och vara dödligt för vissa arter av mört och vattenloppor (Zinc 2-pyridinethiol-1-oxide 2011, The Pesticide Action Network).

5.1.4.9 Godkända biocider

Kemikalieinspektionen är den myndighet i Sverige som beslutar om vilka bottenfärger som är tillåtna att använda i svenska vatten. Dichlofluanid och zineb är förbjudna att använda inom alla applikationer inom EU men de övriga biocider som nämnts ovan är tillåtna att använda i bottenfärger. I dagsläget är enbart färger som innehåller olika sammansättningar av koppar, sea nine 211 och zinkpyrition godkända att använda i Sverige. Att det inte finns några färger med ditiokarbamater, diuron, irgarol 1051 eller klorotalonil i Sverige betyder inte att ämnena är olagliga utan enbart att kemikalieinspektionen inte har godkänt just de färgblandningar som finns tillgängliga idag. Färger innehållandes irgarol 1051 har tidigare varit godkända men just nu finns ingen färg med det ämnet som är tillåtet i Sverige. (Kemikalieinspektionen 2011b)

5.2 Alternativ till giftiga bottenfärger

Färger med biocider är en av de vanligaste typerna av färger idag men det finns flera alternativ. I och med att färgerna med biocider i olika utsträckning är skadliga för miljön och att lagstiftningen kontinuerligt utvecklas har giftfria färger blivit alltmer intressanta.

5.2.1 Foul release-färger

Foul release-färger är helt fria från biocider och fungerar på ett annat sätt än färgerna med biocider. Foul release-färger har funnits sedan 1970-talet men det är först nu under de senaste åren som de på riktigt slagit igenom och börjat produceras i större skala (Townsin & Andersson 2009, s. 693). Istället för att långsamt släppa ut gift ur färgen fungerar de här färgerna genom att minska biofoulingorganismernas vidhäftningsförmåga (Townsin & Andersson 2009, s.693). De här färgerna försvårar alltså enbart för organismerna att fästa sig vid ytan och de som lyckas med det sitter ändå så löst att de enkelt går att skrapa loss. Detta kan ske med hjälp av den friktion som uppkommer mellan skrovet och vattnet när fartyget förflyttar sig. En annan metod är att ett mindre fartyg lägger till bredvid fartyget och skickar ner en obemannad undervattensfarkost under ytan som spolar rent skrovet med hjälp av vatten under högt tryck (Clean hull 2012).

De vanligaste typerna av foul release-färger innehåller silikon eller fluoropolymer och har en mycket låg ytenergi vilket försvagar organismernas vidhäftning vid ytan (Takahashi 2009, s.6). Ytenergi är den extra energi som molekylerna i färgens ytskikt har jämfört med molekylerna längre in i färgen (Hellio & Yebra 2009, s. 694). Storleken på ytenergin motsvarar ytans förmåga att interagera med andra material, för bottenfärger kan det till exempel vara biofoulingorganismer (Townsin & Andersson 2009, s. 694). Foul release-färger kan ha en betydligt längre livslängd än färger med biocider. De kan fortfarande vara effektiva mot beväxning 10 år efter att de har målats på skrovet (Townsin & Andersson 2009, s. 697).

Ett problem med foul release-färger av silikon eller fluoropolymer är att det bildas en hinna längs skrovet som senare mikroalger fäster vid. Detta tunna lager lossnar inte från skrovet då det är så tunt att det inte påverkas eller enbart påverkas väldigt lite av turbulensen runt skrovet.

5.2.2 Antifoulingfärger i framtiden

Tributyltenn var länge den vanligaste biociden i bottenfärger men numera är den ersatt med andra giftiga ämnen. Färger med biocider är idag mycket vanligt förekommande bland de färgerna som används på fartygsskrov, men eftersom de i många fall påverkar miljön negativt kommer forskningen troligtvis till större del att inriktas på giftfria alternativ. Forskning och utveckling av färger med biocider kommer framförallt att inrikta sig på redan godkända ämnen då registrering av nya biocider hos berörda myndigheter världen över både tar lång tid och kostar mycket pengar (Rittschof 2009, s.732). Utvecklingen går också mot ett större användande av biocider med kortare halveringstider och som enklare bryts ner efter att de lämnat skrovet (Rittschof 2009, s.727). Biocider med lång halveringstid är några av de vanligast förekommande ämnena i bottenfärg och i och med det stora fokus på miljön som finns idag är det troligt att användandet av dem kommer att begränsas. Enligt Rittschof (2009, s.727) är det troligt att snabbt nedbrytbara biocider kommer att börja ersätta metall och långsamt nedbrytbara biocider i bottenfärg inom 20 år.

Giftfria färger finns redan idag i flera varianter vilka har beskrivits ovan. Foul-release-färger av silikon har funnits länge (Townsin & Andersson 2009, s.693) och färger av fluoropolymer har blivit vanligare under den senaste tiden. De här färgerna är redan kommersialiserade och därmed kommer mycket fokus att läggas på att utveckla fler och bättre varianter av dem men det forskas även på helt andra metoder.

Eftersom havstulpanen är den organism som ställer till mest problem för fartyg i nordiska vatten (Mårtensson 2005, s. 6) har det forskats mycket på hur havstulpanernas nervceller fungerar och då har man testat ett ämne som kan användas för att motverka fastsättningen av havstulpaner. Det testade ämnet binder selektivt till havstulpanlarvernas oktopamin-receptorer som ger verkan att larvernas ben börjar sprattla. Detta gör att larverna inte kan fästa sig på fartygsbotten. Ämnet är under utredning för godkännande i EU. I Japan och Korea blev det godkänt för användning 2011.(I-tech 2012 ; Amerikanska flottan till attack mot havstulpanen 2010)

En annan metod handlar om att skapa färger som efterliknar naturliga marina organisms metoder för att motverka beväxning. Sådana djur kan till exempel vara marina däggdjur, skaldjur och tagghudingar (Scardino 2009, s. 677). De här färgerna kan till exempel tillverkas för att imitera strukturen på huden på valar och hajar eller strukturen på skal hos flera olika arter av musslor. Marina arter kan ha både fysiska och kemiska metoder för att skydda sig själva. Fysiska metoder innebär att strukturen på huden eller skalet anpassas så att biofoulingorganismerna får problem med att sätta sig fast. Kemiska metoder kan innebära att organismerna producerar sekundära metaboliter som de sedan utsöndrar och på så vis avskräcker biofoulingorganismerna.

Forskning om naturliga metoder för att motverka biofouling har pågått i över 30 år men än finns det ingen kommersiell produkt på marknaden (Rittschof 2009, s.728, s.733). Det beror bland annat på att naturliga produkter ofta består av en komplicerad kemisk struktur som gör det svårt att integrera dem med andra ämnen i bottenfärger (Rittschof 2009, s.732). Därför är det svårt att kunna genomföra tester i större skala än i laboratorium och därför finns det även problem med att kunna massproducera sådan färg.

Nanoteknik är en annan form av teknologi som har utvecklats mycket de senaste åren, bland annat genom AMBIO-projektet. AMBIO-projektet var ett fem år långt projekt som inleddes år 2005 och var finansierat av den europeiska kommissionen. 31 forskningsorganisationer, universitet, rederier och färgtillverkare samarbetade för att studera och utveckla giftfria bottenfärger med hjälp av nanoteknik (Europeiska kommissionen 2010).

Nanoteknik innebär att färgerna har mycket små ojämnheter som försvårar för organismerna att fästa sig i skrovet. En nanometer är en miljarddel meter och ojämnheter i den här storleken är så små att de enbart går att se genom avancerade mikroskop. Olika organismer påverkas på olika sätt av färgens struktur. Till exempel har studier visat att bakterier mycket enkelt fäster vid nanostrukturer även fast bakterierna är större än ojämnheterna i färgen (Callow & Callow 2009, s. 650). Eftersom andra organismer har svårare att fästa på den här typen av färg antyder det att vidhäftningen beror på en blandning av färgens mönster och typen av molekyler i det s.k. limmet som organismerna utsöndrar (Callow & Callow 2009, s. 650).

Färger baserade på nanoteknik finns redan i dag kommersiellt men marknadsförs enbart av ett fåtal tillverkare. En av de mer vanligt förekommande av dessa färger som också inriktar sig på större fartyg använder en struktur som liknar fjädrar som sticker upp ur färgen (Jotun 2012). Eftersom att fjädrarna är så små som de är påverkar de inte fartygets friktion mot vattnet i någon större utstäckning. Det lim som biofoulingorganismerna utsöndrar vid vidhäftningen trycker ner de här fjädrarna vilket ger upphov till en motkraft som repellerar organismerna.

Hydrogel är även det ett ämne som intresserar forskarna. Det fungerar genom att bilda en hydrofilisk yta längst ut. Liksom färger med nanostruktur finns även den här typen av färg kommersiellt tillgänglig men enbart genom ett fåtal färgproducenter. När de sänks ner i vatten bildas genom hydrolys ett tunt och mjukt lager av hydrogel utanpå färgen. Hydrogel består av kedjeformiga molekyler som är olösliga i vatten. För att få sin mjuka konsistens absorberar hydrogelen istället vatten från omgivningen. Enligt Thorlaksen, Yebra och Catalá (2010) kan hydrogel innehålla mer än 99 % vatten. Den stora mängden vatten i hydrogelen bidrar till att skapa en yta som är mycket lik det omgivande vattnet. Biofoulingorganismerna uppfattar då ej ytan som någonting de kan fästa vid utan tror att det är en del av vattnet.

6 Diskussion

Biofouling innebär beväxning av marina organismer på bland annat fartygsskrov.

Beväxningen sker i flera steg men förenklat kan det sägas att det först bildas en tunn hinna av proteiner och polysackaridmolekyler där mikroorganismer sätter sig på.

Mikroorganismerna bildar i sin tur en ny hinna, biofilm. Denna biofilm utgör sen grunden för beväxning av större organismer, framförallt makroalger, havstulpaner och musslor.

Beväxning är icke önskvärt då det avsevärt ökar fartygens bränsleförbrukning.

Eftersom organiska tennföreningar inte längre är tillåtna att använda i bottenfärger har flera andra ämnen därför börjat användas. Dessa ämnen benämns biocider eller booster-biocider och används framförallt tillsammans med koppar för att döda de organismer som fäster på skroven. Förutom dessa färger finns även giftfria färger som motverkar beväxning genom att ha en så låg ytenergi att biofoulingorganismerna inte klarar av att sätta sig tillräckligt hårt och på så sätt lätt lossnar.

De ämnen som har börjat användas i bottenfärger istället för tributyltenn är mindre giftiga och påverkar inte miljön i samma utsträckning men de är ändå skadliga för ett stort antal marina organismer. Anledningen till det är framförallt att biociderna i färgerna kan föras långt bort från skrovet av vattenströmmar eller lagras i sediment på havsbotten eller vid stränder och på så sätt även påverka djur och växter som inte bidrar till beväxningen. Flera av dem, speciellt irgarol 1051 och diuron, bryts ner mycket långsamt i naturen vilket gör att de påverkar marint liv under mycket lång tid. En del andra biocider, exempelvis klorotalonil och zinkpyrition, bryts ner mycket snabbare men kan ändå skada marina organismer eftersom att de är starkt beroende av solljus för att brytas ner. Att nedbrytningen är så beroende av solljus gör att de lätt kan lagras i sediment eller finnas kvar länge djupt ner i vattnet där solljuset inte når.

Giftfria färger kan se ut på olika sätt och fungerar framförallt genom att försvåra för organismerna att fästa vid skroven. De påverkar inte marint liv men har i många fall inte visat sig vara lika effektiva mot beväxning som övriga färger. Det satsas mycket resurser på forskning kring dessa typer av färger och flera nya varianter har dykt upp på marknaden under de senaste åren. Exempel på sådana färger är färger baserade på fluoropolymer och färger som har nanostruktur eller bildar hydrogel vid kontakt med vatten. Hur effektiva dessa färger är låter vi vara osagt i detta arbete eftersom att de är ganska nya på marknaden och att den information som finns tillgänglig enbart kommer från färgtillverkarna. Om färgerna i verkligheten är så effektiva som tillverkarna påstår kan giftfria färger mycket väl bli ännu vanligare i framtiden samtidigt som nya och förbättrade varianter utvecklas och börjar marknadsföras.

Foul release-färger, som de giftfria färgerna kallas, är mer anpassade för fartyg som ofta förflyttar sig då de är beroende av fartygets friktion mot vattnet för att organismerna ska lossna. För att de överhuvudtaget ska lossna krävs ofta att fartyget dessutom håller en hög hastighet genom vattnet, vilket medför att de flesta av de här färgerna inte är tillräckligt effektiva på långsamtgående fartyg. En annan nackdel med de här färgerna är att det lätt bildas en tunn biofilm av bakterier och mikroorganismer längs skrovet som inte lossnar genom fartygets friktion mot vattnet. Även fast de större organismer som fäster på den här typen av färg gör det väldigt löst så påverkar de ändå till viss del fartygen. Eftersom att biofilmen utgör grunden för att de större organismerna ska fästa sig på fartygsskrovet kan man inse att det är viktigt att få bort de mikroorganismer snabbt från fartygsskrovet vilket färger med biocider hittills har visat sig vara bättre på.

Det man med detta kan se är att det verkar vara svårt att få fram giftfria färger som även motverkar beväxningen av mikroorganismer. Men det ämne som skulle kunna tänkas förhindra att mikroorganismerna fäster sig är hydrogel eftersom den skapar en yta som liknar det omgivande vattnet. Mikroorganismerna strävar hela tiden efter att hitta en lämplig yta i havet och om de då inte uppfattar denna yta som ett fartygsskrov kanske de inte fäster sig där.

Exakt hur bottenfärger kommer se ut i framtiden går enbart att spekulera om men det går att dra några kvalificerade antaganden om hur det kan komma att se ut. Giftfria bottenfärger kommer antagligen bli alltmer vanliga, framförallt beroende på hårdare miljölagstiftningar men även för att medvetandegraden om biociders påverkan på miljön förmodligen kommer bli större i och med det stora fokus på miljö som redan idag finns i stora delar av samhället. Utöver det är det troligt att färger i framtiden i större utsträckning kommer vara vidareutvecklingar av redan existerande färger då det är enklare att förbättra färger som finns idag än att ta fram helt nya varianter.

Metoder som efterliknar större marina organisms funktioner för att motverka beväxning är också av intresse för forskarna. Troligtvis kommer det dröja innan de här typerna av färg blir tillgängliga på marknaden då de är komplicerade att producera i större kvantiteter samt att deras kemiska struktur försvårar interaktion med övriga ämnen i bottenfärg. En annan typ av metod som det forskas på är ett ämne som påverkar nervcellerna hos havstulpanlarver vilket medför att de får svårare att sätta sig på fartygsskrovet. De tester som gjorts visar att detta ämne är effektivt och eftersom ämnet redan är godkänt i Japan så är det troligt att det kommer bli godkänt även i resten av världen inom några år.

7 Slutsats

- Hur fungerar de vanligast förekommande typerna av bottenfärg som är tillåtna att använda idag för att motverka beväxning på fartygsskrov och hur påverkar de växter och djur i haven?

Beväxning på fartygsskrov motverkas idag genom att bottenfärg målas på skrovet. Tributyltenn i bottenfärger är inte längre tillåtet att använda men det har blivit ersatt av andra tungmetaller, vanligtvis koppar. Koppar används tillsammans med en eller flera biocider för att färgen ska kunna motverka beväxning av så många organismer som möjligt. Färgerna fungerar genom att kopparen tillsammans med biociderna långsamt frigörs från färgen och på så sätt avlivar eller skadar organismerna och får dem att lossna från skrovet. Biociderna kan föras långt bort från fartyget med hjälp av vattenströmmar och eftersom att de är giftiga för marina organismer så kan de även påverka djur och växter som inte bidrar till beväxningen.

Det finns även andra typer av färger kommersiellt tillgängliga som inte använder sig av tungmetaller eller biocider för att motverka beväxning. Dessa färger är baserade på silikon eller fluoropolymer och motverkar organismernas vidhäftningsförmåga genom att ha en mycket låg ytenergi. Organismerna som sätter sig på skrovet kommer då att sitta så löst att det räcker med att fartyget förflyttar sig i vattnet för att de ska sköljas bort.

- Hur ser biofoulingprocessen ut på fartygsskrovet? Vilka slags organismer fäster på skroven, hur gör de det och varför?

Biofoulingprocessen sker i olika steg. I första steget bildas det en tunn hinna bestående av proteiner och polysackaridmolekyler. På denna hinna fäster sig sedan mikroorganismer såsom mikroalger och bakterier. Dessa organismer bildar tillsammans en ny hinna, kallad biofilm, där de större organismerna sedan sätter sig på.

De vanligaste av dessa organismer är havstulpaner, musslor och makroalger. Havstulpaner, musslor och makroalger lever nästan hela sina liv fastsittande på en och samma yta och anledningen till att de just väljer att kolonisera fartygsskrov beror helt enkelt på att det är stor brist på liknande ytor i haven. För att kolonisera en yta skapar de först en kontakt med den och väljer ut en lämplig plats på ytan. Därefter utsöndrar de ett slags slemliknande substans som fäster vid ytan.

- Hur ser aktuell forskning ut och hur kommer troligtvis antifoulingfärger se ut i framtiden?

Bottenfärger kommer i framtiden antagligen till en större del utgöras av giftfria färger. Detta beror framförallt på att miljölagstiftningarna runt om i världen blir allt hårdare samt även att stora resurser redan nu satsas på att utveckla och förbättra sådana färger. Färger med biocider kommer fortfarande finnas kvar under en lång tid, men forskningen kommer mera inriktas på de biocider som redan finns tillgängliga. Detta beror på att det tar mycket lång tid och kostar stora summor pengar att få en ny biocid godkänd för användning i olika delar av världen. Det har även länge forskats på hur större marina däggdjur gör för att inte bli beväxta av biofoulingorganismer. Än så länge finns det ingen färg baserad på deras metoder tillgänglig men forskning pågår och sådana färger kan dyka upp i framtiden.

Förslag till vidare studier

Möjlighet för vidare och mer djupgående studier finns inom samtliga delar inom vårt arbete. Målet med arbetet har varit att skapa en text som på ett grundläggande och enkelt sätt beskriver problematiken och lösningarna med beväxning på fartygsskrov. Därför finns det för de som är intresserade möjlighet att välja ut en del som ni finner intressant och studera det ytterligare. Nya och förbättrade bottenfärger baserade på olika tekniker utvecklas kontinuerligt samtidigt som lagstiftningar angående bottenfärger också förändras. Av den anledningen kan det vara intressant att inom några år bygga vidare på det här arbetet baserat på hur situationen ser ut då.

Ordlista

Ord

Betydelse

ABSORPTION

Process där vätska, gas eller en energiform tränger in i ett ämne och upptas på så sätt av ämnet. Kan till exempel vara när en gas löser sig i en vätska.

ANTIFOULING

Metoder för att motverka beväxning av levande organismer på strukturer nedsänkta i vatten.

BIOACKUMULATION

Bioackumulation innebär att halten av ett visst ämne inne i en organism ökar genom att upptagningen utav ämnet sker i högre takt än nedbrytningen, och att det senare även leder till att ämnet transporteras högre upp i näringskedjan.

BIOCID

Bekämpningsmedel mot skadliga organismer i flera olika sammanhang. Används i många bottenfärger för att motverka beväxning på fartygsskrov.

BIOFOULING

Beväxning av levande organismer på strukturer nedsänkta i vatten.

BIOFILM

Skikt utav mikroorganismer som lever på en solid yta som är nedsänkt i vatten. Biofilmen består förutom av mikroorganismerna även av de komplexa kolhydrater som organismerna bildar. Biofilmer kan variera i tjocklek men blir som mest några centimeter tjock. De flesta av alla mikroorganismer i världen lever i biofilmer.

Ord

Betydelse

BIOGEOKEMISKT KRETSLOPP

Global omsättning av grundämnen i de biotiska och abiotiska delarna av ett ekosystem inkluderat deras tillstånd och förändringar genom kretsloppet.

CYANOBAKTERIE

Fotosyntetiserande bakterier som förr även kallades för blågröna alger. De flesta arter lever i vatten men det finns även en del arter som lever på land. De är trådformiga och växer ofta i stora grupper.

FLAGELL

Spiralvriden tråd av protein fäst i cellväggarna hos bakterier. Fungerar ungefär som en propeller och används av bakterierna vid förflyttning. Flageller finns även hos eukaryota organismer till exempel protister och används även av dem för att underlätta vid förflyttningar.

FN-KONVENTION

Internationell överenskommelse bland FN:s medlemsländer. För att en konvention ska träda i kraft krävs det att ett på förhand bestämt antal medlemsländer har ratificerat den.

FOTOLYS

Nedbrytning genom en fotokemisk reaktion. Namnet kommer ifrån att det krävs solenergi för att starta reaktionen.

Ord

Betydelse

FOTOSYNTES

Process där växter, alger och fototrofa bakterier bildar kolhydrater och syre utav koldioxid och vatten. Denna process sker med hjälp av energi från solljus som tas upp utav klorofyll som finns i växterna. Ett annat vanligt namn på fotosyntes är kolsyreassimilation.

FOTOSYNTETISKA ZONEN

Kallas även för den eufotiska zonen och är det övre skiktet i en vattenmassa så långt ner som solljuset kan tränga ner och där fotosyntes är möjlig. Vanligtvis så beräknas den fotosyntetiska zonen vara ner till det djup där den fotosyntetiska verkan är 1 % av vad den är vid ytan.

FUNGICID

Kemiskt ämne som används för bekämpning utav svampar. Används ofta inom jordbruket för att motverka svampangrepp på grödor.

HALVERINGSTID

Hastighetsmått som indikerar hur lång tid det tar för ett ämne att minska med hälften.

HARTSER

Organiska ämnen som finns i både naturliga och konstgjorda varianter. Harts är olösligt i vatten men det går att lösa med organiska lösningsmedel. I naturen finns harts bland annat i barrträd.

HERBICID

Kemiskt medel som använd för bekämpning av ogräs.

HYDROFIL

Term som beskriver ämnen som lätt växelverkar med vatten. Hydrofila ämnen är ofta vattenlösliga men behöver inte vara det.

Ord

Betydelse

HYDROFOB

Motsatsen till hydrofil. Term som beskriver ämnen som repelleras av vatten. Hydrofoba ämnen är ofta olösliga i vatten men behöver inte vara det.

HYDROFOBICITET

Ett mått på hur väl ett ämne löser sig i vatten. Ju högre hydrofobicitet ett ämne har desto mer vattenavstötande är det.

HYDROLYS

Kemisk reaktion där en bindning spjälkats genom en reaktion med vatten.

INVERTEBRAT

Ryggradslöst djur.

KARCINOGEN

Cancerframkallande

KELAT

Metallkomplex där en metalljon är bunden till minst en fleratomig ligand och på det sättet formar en ringstruktur.

LIGAND

Jon alternativt en molekyl som är bunden till en centralatom i en komplex kemisk förening

MAKROFYT

Storvuxen vattenväxt

MUTAGEN

Mutationsframkallande (Förändring av DNA)

OORGANISKA FÖRENINGAR

Kemiska föreningar som inte är uppbyggda utav kolatomer.

Ord

Betydelse

ORGANISKA FÖRENINGAR

Kemiska föreningar som är uppbyggda utav kolatomer.

POLYMER

Oftast ett organiskt ämne bestående av kedjeformiga molekyler sammanbundna med kovalenta bindningar.

POLYSACKARIDER

Makromolekylära kolhydrater uppbyggda av ett stort antal enklare sockerarter.

RESOLUTION

Text som är antagna utav medlemmar i en organisation och som innehåller rekommendationer eller principer angående hur saker borde genomföras eller hur situationer borde hanteras.

SEKUNDÄR METABOLIT

En metabolit är ett ämne som uppstår genom en kemisk reaktion inne i kroppen hos organismer. Det kan ske både genom kroppsegna och tillförda substanser. Primära metaboliter är direkt involverade i organismens normala tillväxt och reproduktion. En sekundär metabolit är inte kopplad till dessa processer men har oftast en annan viktig ekologisk funktion.

TUNGMETALLER

Metall eller legering som har en densitet som är högre än 4 500-5 000 kg/m³

ZOOXANTHELL

Fotosyntetiserande encellig organism som lever i andra organismer, till exempel i koraller. Dinoflagellater är den vanligaste typen av zooxantheller.

Källförteckning

4,5-dichloro-2-n-octyl-3(2H)-isothiazolone (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-23), <http://www.pesticideinfo.org/>

AFS 2001. *International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling on Ships*, (2001), London. International Maritime Organization

Almeida, E, Diamantino, T C & de Sousa, O (2007), Marine paints: the particular case of antifouling paints, *Progress in Organic Coatings*, vol. 59, s.2-20

Alvarez-Fernandez, R (2012), *Herbicides – Environmental Impact Studies and Management Approaches*, InTech, Rijeka.

Amerikanska flottan till attack mot havstulpanen (2010) Stiftelsen för miljöstrategisk forskning, Nyhetsbrev nr 5 från MISTRA (Hämtad 2012-05-02)
<http://www.mistra.org/download/18.1ede21135cb11a2272ac4/Mistra-NB-2010-05.pdf>

Anderson, C (2008), *The science of antifouling*, (hämtad 2012-02-24),
http://research.ncl.ac.uk/cavitation/archive/P1_CDA_2008%20UNEW%20Lectures.pdf

Bakterier (1990) *Nationalencyklopedin andra bandet*, Bokförlaget Bra Böcker AB, Höganäs, s.222

Brooks, S.J & Waldock, M (2009a), Copper Biocides in the Marine Environment. In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.413-430.

Brooks, S & Waldock, M (2009b), The use of copper as a biocide in marine antifouling paints. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.492-521.

Callow, J.A & Callow, M E (2009), Advanced nanostructured surfaces for the control of marine biofouling: the AMBIO project. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.645-663.

Callow, M & Callow, J (2002), *Marine biofouling: a sticky problem*, (hämtad 2012-02-01) <http://www.thegreenblue.org.uk/>

Camps, M, Briand, J F, Guentas-Dombrowsky, L, Culioli, G, Bazire, A & Blache, Y (2011), Antifouling activity of commercial biocides vs. natural and natural-derived products assessed by marine bacteria adhesion bioassay, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, s.1032-1040.

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, s.3642-3652.

Chlorothalonil (2012), European Union, (hämtad 2012-04-05), http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm

Chlorothalonil (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-23), <http://www.pesticideinfo.org/>

Clare, A.S, Aldred, N (2009), Surface colonisation by marine organisms and its impact on antifouling research. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.46-79.

Clean hull (2012) Environmentally Friendly Hull Cleaning, (hämtad 2012-05-10), <http://www.cleanhull.no/>

Copper 2-pyridinethio-1-oxide (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-23), <http://www.pesticideinfo.org/>

Cybutryne (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-22), <http://www.pesticideinfo.org/>

Dichlofluanid (2012), European Union, (hämtad 2012-04-05),
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm

Dichlofluanid (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-21),
<http://www.pesticideinfo.org/>

Diuron (2012), European Union, (hämtad 2012-04-05),
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm

Diuron (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-22),
<http://www.pesticideinfo.org/>

Eagon, R G (1961) *Pseudomonas natriegens*, a marine bacterium with a generation time of less than 10 minutes, *Journal of Bacteriology*, vol.83, nr.4, s.736-737

Eklund, B & Karlsson, J (2010) Assessing Chemical Risks: Evaluating Products Rather than Substances, and the Case of Anti-fouling Paints. In Eriksson, J, Gilek, M, Ruden, C (eds) *Regulating Chemical Risks European and Global Challenges*, Springer Verlag, s.163-176

European Maritime Safety Agency (2011), *Anti Fouling Systems Overview*, (hämtad 2012-03-28) <http://www.emsa.europa.eu/index.php>

Europeiska kommissionen (1998) *Europaparlamentets och rådets direktiv 98/8/EG av den 16 februari 1998 om utsläppande av biocidproducter på marknaden*, (hämtad 2012-03-28) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:123:0001:0063:SV:PDF>

Europeiska kommissionen (2010), *AMBIO project final report*, (hämtad 2012-04-22)
<http://www.birmingham.ac.uk/generic/ambio/index.aspx>

Georgia Strait Alliance (2008), *Alternative fouling control systems (Environmental options for bottom painting)*, (hämtad 2012-02-12) <http://www.georgiastrait.org/>

Giacomazzi, S & Cochet, N (2004), Environmental impact of diuron transformation: a review, *Chemosphere*, vol. 56, s.1021-1032.

Hansson, S O & Rudén, C (2010) REACH: What Has Been Achieved and What Needs To Be Done? In Eriksson, J, Gilek, M, Ruden, C (eds) *Regulating Chemical Risks European and Global Challenges*, Springer Verlag, s.71-83

Harder, T, Yee, L H (2009) Bacterial adhesion and marine fouling. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.113-131.

Harino, H, Arai, T, Ohji, M & Miyazaki, N (2009), Asia. In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.345-364.

Harino, H, Kitano, M, Mori, Y, Mochida, K, Kakuno, A & Arima, S (2005), Degradation of antifouling booster biocides in water, *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, s.33-38.

Harino, H, Langston, W J (2009), Degradation of Alternative Biocides in the Aquatic Environment. In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.397-412.

Haselkorn, R (2009), Cyanobacteria, *Current Biology*, vol.19, nr.7, s. 277-278.

Havet.nu, *Försök att stoppa ovälkomna gäster*, (hämtad 2012-03-01)
<http://www.havet.nu/>

Havstulpan (2012) Folkoflora (Hämtad 2012-05-02)
<http://folkoflora.jalbum.net/Filer,%20digitala%20inskick/slides/Nikon%205450%20x1024%20r%C3%A4fflad%20havstulpan%20%28Semibalanus%20balanoides%29.html>

Hellio, C & Yebra, D (2009), Introduction. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.1-15.

Hempel (2012), *Hempasil X3*, (hämtad 2012-04-15)
<http://www.hempel.com/>

Interlux (2012), *Antifouling 101 A comprehensive guide from Interlux*, (hämtad 2012-02-01) <http://www.yachtpaint.com>

International Maritime Organization (2011a), *Introduction to IMO*, (hämtad 2012-03-26) <http://www.imo.org/Pages/home.aspx>

International Maritime Organization (2011b), *Member states, IGOs & NGOs*, (hämtad 2012-03-26) <http://www.imo.org/Pages/home.aspx>

International Maritime Organization (2011c), *International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships* (hämtad 2012-03-26) <http://www.imo.org/Pages/home.aspx>

Jones, G (2009) The battle against marine biofouling: a historical review. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.17-45.

Jotun (2012), *Sea lion repulse*, (hämtad 2012-04-15) <http://www.jotun.com/>

Kannan, K & Tanabe, S D (2009), Global Contamination by Organotin Compounds In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.39-60.

Kemikalieinspektionen (2011a), *Båtbottenfärger*, (hämtad 2012-02-25) <http://www.kemi.se>

Kemikalieinspektionen (2011b), *Godkända preparat 2012-03-01, samt preparat vars godkännande upphörde efter 1986-12-31*, hämtad 2012-03-01 <http://apps.kemi.se/bkmregoff/ResultatAnv.cfm?ProdTyp=12&bkmty2=0&bkmty3=0&klass=k12&soktext=&datum=1986-12-31&endgodk=nej&biokem=0&special=&visatext=ja&visa=amnen>

Kemikalieinspektionen (2012), *KemI anser att ytmjuka båtbottenfärger med höga halter zinkoxid behöver godkännande*, (hämtad 2012-02-25) <http://www.kemi.se>

Konstantinou, I & Albanis, T (2007), Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review, *Environment International*, vol. 30, s.235-248.

Korallrev.se, *Korallers biologi*, (hämtad 2012-03-22)
<http://korallrev.se/>

Langston, J W, Harino, H & Pope, N D (2009), Behaviour of Organotins in the Coastal Environment In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.75-94.

Lebret, K, Thabard, M, Hellio, C (2009), Algae as marine fouling organisms: adhesion damage and prevention. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.80-112.

Lewis, J A (2009). Non-silicone biocide-free antifouling solutions. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.709-724.

Liu, D, Maguire, R J, Lau, Y L, Pacepavicius, G J, Okamura, H & Aoyama, I (1997), Transformation of the new antifouling compound irgarol 1051 by phanerochaete chrysosporium, *Elsevier Science*, vol. 31. Nr.9, s.2363-2369.

Lorite, G, Rodrigues, C M, de Souza, A A, Kranz, C, Mizaikoff, B & Cotta, M A (2011), The role of conditioning film formation and surface chemical changes on *Xylella fastidiosa* adhesion and biofilm evolution, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 359, s.289-295.

Länsstyrelsen och skärgårdsstiftelsen i Stockholms län (2012), *Här undersöks havstulpanernas liv* (Hämtad 2012-04-22)
<http://www.giftfrimiljo.nu/documents/Kampanjer-och-aktiviteter/Giftfrimiljo/Batbottentvatt/Havstulpaner.pdf>

Maneb (2012), European Union, (hämtad 2012-04-05),
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm

- Maneb (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-21),
<http://www.pesticideinfo.org/>
- Marine Paint (2012) Marine Paint Final Report (Hämtad 2012-05-11)
<http://www.marinepaint.se/download/18.1ede21135cb11a2273636/Marine+Paint+final+report+2003-2011.pdf>
- Mineur, F, Johnson, M P, Maggs, C A & Stegenga, H (2007), Hull fouling on commercial ships as a vector of macroalgal introduction, *Marine Biology*, vol. 151, nr. 4, s. 1299-1307.
- Mochida, K & Fujii, K (2009a), Further Effects of Alternative Biocides on Aquatic Organisms. In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.383-396.
- Mochida, K & Fujii, K (2009b), Toxicity in Plankton and Fish. In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.365-382.
- Musslor (1994) *Nationalencyklopedin trettande bandet*, Bokförlaget Bra Böcker AB, Höganäs, s.529
- Mårtensson, L (2005), Marin påväxt – ett svårlöst problem eller Konsten att limma i havsvatten, *Bioscience Explained*, vol. 2. 2.
- Pereira, M & Ankjaergaard, C (2009), Legislation affecting antifouling products. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.240-260.
- Rittschof, D (2009), Trends in marine biofouling research. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.725-748.
- Roberts, D, Rittschof, D, Holm, E & Schmidt, A R (1991), Factors influencing initial larval settlement: temporal, spatial and surface molecular components, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, vol.150, nr. 2, s. 203-221.

- Scardino, A J (2009), Surface modification approaches to control marine biofouling. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.664-692.
- Selektepe (2012) I-tech (Hämtad 2012-05-02)
http://itech.se/en/technology_and_product.aspx
- Senda, T (2009), Release International Trends in Regulatory Aspects. In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.23-34.
- Shan, C, JiaDao, W, HaoSheng, C & DaRong, C (2010), Progress of marine biofouling and antifouling technologies, *Chinese Science Bulletin*, vol. 56 , s.598-612.
- Shikuma, N J, Hadfield, M G (2010), Marine biofilms on submerged surfaces are a reservoir for *Escherichia coli* and *Vibrio cholera*, *Biofouling*, vol.26, nr.1, s.39-46.
- Takahashi, K (2009), Release Rate of Biocides from Antifouling Paints. In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.3-22.
- Thiram (2012), European Union, (hämtad 2012-04-05),
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm
- Thiram (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-21),
<http://www.pesticideinfo.org/>
- Thomas, K V, Langford, K H (2009), Europe and USA. In Arai, T, Haino, H, Ohji, M & Langston W.J (eds), *Ecotoxicology of antifouling biocides*, Springer, Tokyo, s.331-344.
- Thomas, K (2009), The use of broad-spectrum organic biocides in marine antifouling paints. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.522-553.
- Thorlaksen, P. Yebra, D M & Catalá, P (2010), *Hydro-gel based third generation fouling release coatings*, Royal Belgian Institute of Marine Engineers, (hämtad 2012-04-15)
http://www.gallois.be/ggmagazine_2010/gg_05_09_2010_218.pdf

- Townsin, R.L, Andersson, C D (2009), Fouling control coatings using low surface energy, foul release technology. In Hellio, C. Yebra, D (eds) *Advances in marine antifouling coatings and technologies*, Woodhead Publishing Limited, Oxford, s.693-708.
- Voulvoulis, N (2006), Antifouling Paint Booster Biocides: Occurrence and Partitioning in Water and Sediments. In Hutzinger, O. Konstantinou, K (eds) *The handbook of environmental chemistry volume 5*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, s.155-170.
- Xie, L, Hong, F, He, C, Ma, C, Liu & J, Zhang, G (2011), Coatings with a self-generating hydrogel surface for antifouling, *The International Journal for the Science and Technology of Polymers*, s.3738-3744
- Yamada, H (2006), Toxicity and Preliminary Risk Assessment of Alternative Antifouling Biocides to Aquatic Organisms. In Hutzinger, O. Konstantinou, K (eds) *The handbook of environmental chemistry volume 5*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, s.213-226.
- Yebra, D M, Kiil, S & Dam-Johansen, K (2004), Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, *Progress in Organic Coating*, vol. 50, s.75-104.
- Zebra mussel info* (2012) Slocounty (Hämtad 2012-05-02)
http://www.slocounty.ca.gov/PW/NacWP/Quagga-Zebra_Mussel_Info.htm
- Zinc 2-pyridinethiol-1-oxide* (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-23),
<http://www.pesticideinfo.org/>
- Zineb* (2012), European Union, (hämtad 2012-04-05),
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm
- Zineb* (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-21),
<http://www.pesticideinfo.org/>
- Ziram* (2012), European Union, (hämtad 2012-04-05),
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm
- Ziram* (2011), The Pesticide Action Network, (hämtad 2012-03-21),
<http://www.pesticideinfo.org/>