



# CHALMERS

---

## **Bottenfärgers läckage av tungmetaller och effekt mot påväxt** En fältstudie om hur olika geografiska områden influerar påväxtgraden och läckaget av tungmetaller

Examensarbete inom Sjökapstensprogrammet

JOHN MOLÉN  
HAMPUS INGVARSON



RAPPORTNR. SK-15/201

# Bottenfärgers läckage av tungmetaller och effekt mot påväxt

En fältstudie om hur olika geografiska områden influerar  
påväxtgraden och läckaget av tungmetaller

JOHN MOLÉN  
HAMPUS INGVARSON

Institutionen för sjöfart och marin teknik  
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
Göteborg, Sverige, 2015

## **Bottenfärgers läckage av tungmetaller och effekt mot påväxt**

En fältstudie om hur olika geografiska områden influerar påväxtgraden och läckaget av tungmetaller

The leakage rates of heavy metals in antifouling paints and the effect against biofouling

A field study on how different geographical areas affect the degree of fouling and leakage of heavy metals

JOHN MOLÉN

HAMPUS INGVARSON

© JOHN MOLÉN, 2015.

© HAMPUS INGVARSON, 2015.

Rapportnr. SK-15/201

Institutionen för sjöfart och marin teknik

Chalmers tekniska högskola

SE-412 96 Göteborg

Sverige

Telefon + 46 (0)31-772 1000

Tryckt av Chalmers

Göteborg, Sverige, 2016

## **Bottenfärgers läckage av tungmetaller och effekt mot påväxt**

En fältstudie om hur olika geografiska områden influerar påväxtgraden och läckaget av tungmetaller

JOHN MOLÉN

HAMPUS INGVARSON

Institutionen för sjöfart och marin teknik

Chalmers tekniska högskola

## **Sammanfattning**

I århundraden har man använt sig av olika tekniker för att motverka påväxt på fartyg. Idag använder man nästan uteslutande någon typ av bottenfärg för att förhindra påväxt. Dessa bottenfärger innehåller och läcker vanligtvis ämnen som kan vara skadliga för miljön, som exempelvis koppar (Cu) och zink (Zn). Denna studie syftar till att studera hur effektiva olika båtbottnfärger är på att förhindra påväxt samt redogöra för hur påväxten varierar i olika geografiska områden i Sverige och anledningen till detta. Vidare redogör studien för hur vattnets egenskaper påverkar läckagehastigheten av Cu och Zn. I studien har paneler bemålats med fem olika bottenfärger och placerats ut på tre olika lokaler i Sverige. Genom att med ett röntgeninstrument mäta areakoncentrationen av koppar och zink i färgerna på dessa paneler innan och efter sjösättning, har läckagehastigheten av Cu och Zn kunnat fastställas.

Denna studie har analyserat påväxten och sett ett högre påväxttyck på västkusten. Vissa färger i studien har gett ett något förvånande resultat, framför allt i sötvatten, där bottenfärger med höga halter av Cu och Zn hade en relativt dålig effekt mot påväxt. Studiens resultat indikerar också att läckagehastigheten av Cu ökar med en ökad salinitet för samtliga färger. Detta kan man även se för Zn hos fritidsbåtsfärgerna, dock i en mindre utsträckning. För yrkesfartygsfärgerna är resultatet av Zn det motsatta, dvs. att läckagehastigheten ökar med minskad salinitet.

**Nyckelord:** Påväxt, biocid, koppar, zink, läckagehastighet, salinitet.

## Abstract

For centuries, different techniques has been used to prevent fouling on ships. Today, different types of antifouling paints are used almost exclusively to prevent biofouling to attach to the hull. These antifouling paints contain, and leach substances that can be harmful to the environment, such as copper and zinc. This study aims to describe how fouling varies at different locations in Sweden and the reason for this. Furthermore, the study also outlines how water salinity affects the leakage rate of copper and zinc. In the study, panels painted with five different antifouling paints, was placed at three locations in Sweden. By measuring these panels with an XRF-instrument (X-Ray Fluorescence), before and after the launch, the leakage rate of copper and zinc could be determined.

The results from the current study showed the fouling pressure to be higher on the west coast. Some antifouling paints in the study gave a somewhat surprising result, especially in freshwater, where fouling paints with high concentrations of Cu and Zn had a relatively poor effect against fouling. The results also indicate that the leakage rate of Cu increases with increasing salinity. This can also be seen for Zn in antifouling paints for leisure boats, though to a lesser extent. The result for commercial antifouling paints of Zn are the opposite; the leakage rate increases with decreased salinity.

The study is written in Swedish.

**Keywords:** Biofouling, biocide, copper, zinc, leakage rate, salinity.

## **Förord**

Författarna skulle vilja tacka Fiskebäcks båtförening, Uppsala Segelsällskap och Snatra bryggas båtsällskap för nyttjandet av deras bryggor. Ett stort tack riktas även till Chalmers avdelning "Maritime Environment and Energy Systems", Statens Provningsanstalt och forskningsprojektet CHANGE medarbetare, för all den hjälp de har tillhandahållit under studien. Slutligen vill författarna även rikta ett stort tack till vår handledare Erik Ytreberg för all den kunskap och de råd som han tillfört studien.

Hampus Ingvarson och John Molén

Göteborg den 13:e december, 2015

# Innehållsförteckning

<b>Sammanfattning</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>ii</b>
<b>Förord</b> .....	<b>iii</b>
<b>Figurförteckning</b> .....	<b>vi</b>
<b>Tabellförteckning</b> .....	<b>vi</b>
<b>1 Inledning</b> .....	<b>1</b>
1.1 Syfte.....	2
1.2 Frågeställning.....	2
1.3 Avgränsningar .....	2
<b>2 Bakgrund</b> .....	<b>3</b>
2.1 Överblick om påväxt.....	3
2.2 Påväxt och dess stadier .....	4
2.2.1 Faktorer som influerar påväxtens fortplantning och överlevnad .....	4
2.2.2 Metoder för att mäta påväxtgrad .....	6
2.3 Olika verkningssprinciper för bottenfärger.....	6
2.4 Läckage av Cu och Zn i vattnet.....	7
2.4.1 Faktorer som påverkar läckagehastigheten.....	7
2.4.2 Olika metoder för läckagemätning.....	8
2.5 Lagar.....	10
<b>3 Metod</b> .....	<b>10</b>
3.1 Val av metod.....	10
3.2 Materiel och utrustning för genomförandet av fältstudien.....	11
3.2.1 Paneler som använts i fältstudien.....	11
3.2.2 X-ray fluorescence (XRF)- En handhållen röntgenapparat för att mäta metaller i färgen 11	
3.2.3 Färgapplikator- Utrustning som användes för applicering av färg på panelerna .	12
3.2.4 Färger som använts för målning av paneler.....	12
3.3 Utförandet av fältstudien.....	13
3.4 Analys av påväxt och läckage av biocider .....	14
3.4.1 XRF-mätning och analys av XRF-data .....	14
3.4.2 Påväxtanalys.....	14



<b>4</b>	<b>Resultat.....</b>	<b>15</b>
4.1	<i>Effektivitet mot påväxt.....</i>	15
4.1.1	Påväxt på Västkusten .....	16
4.1.2	Påväxt på östkusten .....	17
4.1.3	Påväxt i Mälaren.....	17
4.2	<i>Läckagehastighet av Cu och Zn .....</i>	18
4.2.1	Redovisning av Cu's läckage .....	18
4.2.2	Redovisning av Zn's läckage .....	20
4.2.3	Sammanfattning av resultatet för läckage av Cu och Zn .....	21
<b>5</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>22</b>
5.1	<i>Bottenfärgernas effektivitet mot påväxt .....</i>	22
5.2	<i>Cu- och Zn:s läckagehastighet.....</i>	23
5.3	<i>Metoddiskussion.....</i>	24
<b>6</b>	<b>Slutsatser .....</b>	<b>24</b>
6.1	<i>Påväxt - Rekommendationer av bottenfärgernas användning.....</i>	24
6.2	<i>I vilken utsträckning påverkar saliniteten läckaget av Cu och Zn? .....</i>	25
	<b>Referenser .....</b>	<b>26</b>

## Figurförteckning

Figur 1. Salinitetens variation i Östersjön och västerhavet.....	5
Figur 2. Illustration av hur en självpolerande bottenfärg fungerar. ....	6
Figur 3. Elektronernas reaktion vid röntgenstrålning. ....	9
Figur 4. Variation av Kalpha (Cu). ....	12
Figur 5. Variation av Kalpha (Zn) .....	12
Figur 6. Panelerna illustrerar täckningsgrad för alger.....	15
Figur 7. Panelen illustrerar täckningsgrad 4 av marina djur.....	16
Figur 8. Täckningsgraden av slime, alger och marina djur.....	16
Figur 9. Täckningsgraden av slime och alger på östkusten.....	17
Figur 10. Täckningsgraden av slime och alger i Mälaren.....	17
Figur 11. Läckage av Cu i för de olika lokalerna och färgerna.....	18
Figur 12. Läckage av Zn i för de olika lokalerna och färgerna.....	20

## Tabellförteckning

Tabell 1. Bottenfärgernas koncentration av Cu och Zn.....	13
Tabell 2. Läckagehastigheten av Cu för de olika lokalerna och färgerna. ....	19
Tabell 3. Läckagehastigheten av Zn för de olika lokalerna och färgerna.....	20
Tabell 4. Läckagehastigheten för de olika lokalerna med CEPE-värdena .....	23

## Definitioner och förkortningar

**AF:** Antifouling

**BV:** Biltemas västkustfärg- färg som använts i fältstudien

**BF:** International Lago Racing II- biocidfri färg som använts i fältstudien

**BO:** Biltemas östkustfärg- färg som använts i fältstudien

**Cu:** Koppar

**EPS:** Extracellular Polymeric Substance- substans som utsöndras av mikroorganismer.

**HO:** Hempel Olympic 86951- färg som använts i fältstudien

**IIS:** International Interspeed 5617- färg som använts i fältstudien

**IMO:** International Maritime Organization

**IPPIC:** International paint and printing ink council- internationell organisation med syfte att förbättra färgindustrins policy.

**SP:** Self-Polishing (självpolerande)- en typ av bottenfärg

**TBT:** Tributyltenn- giftig tennorganisk förening

**XRF:** X-Ray Fluorescence, röntgenspektroskop- instrument för att mäta läckage av tungmetaller

**Zn:** Zink

# 1 Inledning

Det finns en mängd olika arter som bidrar till påväxten på ett fartyg. Havstulpaner, musslor, och alger som sätter sig på fartygsskrovet påverkar fartyget negativt, både ekonomiskt och miljömässigt genom att öka fartygets friktion mot vattnet, vilket leder till en högre bunkerförbrukning, större utsläpp och spridning av främmande arter. Vidare kan även värmepåväxlare, ballastvattensystem och fartygssensorer, som exempelvis ekolod få en nedsatt effekt till följd av en omfattande påväxt (Callow och Callow, 2011). Det vanligaste sättet att förhindra påväxt på ett fartygsskrov är att bemåla skrovet med en bottenfärg.

Nästan alla fartyg använder någon typ av antifouling(AF)-färg. AF-färger kan ha olika egenskaper och funktion, men syftet med alla färger är att motverka påväxt på fartygsskrovet. En bra AF-färg skall effektivt motverka påväxt samtidigt som dess inverkan på miljön ska vara så liten som möjligt (Thomas m.fl., 2009).

De flesta båtbottnfärger som används idag innehåller och läcker någon typ av biocid. Biocider är det aktiva ämnet i färgen och består av en kemisk substans som är hämmande för marina organismer och förhindrar att dessa fäster sig på fartygsskrovet (Guardiola m.fl., 2009). Majoriteten av dessa bottenfärger använder koppar (Cu) som biocid (Pérez, m.fl. 2015). Biociderna kompletteras sedan vanligtvis med andra ämnen som exempelvis zink (Zn) för att erhålla ett bredare spektrum mot olika typer av påväxt (Arai, m.fl., 2009). Låga halter av Cu och Zn finns naturligt i havsvatten, men när dessa ämnen från färgen läcker ut i vattnet kan koncentrationen bli för hög, vilket har en negativ påverkan för marina organismer (Kwok och Leung, 2005).

Det finns en problematik idag med höga kopparkoncentrationer i vattenområden där det är låg genomströmning av vatten. Studier visar på förhöjda koncentrationer av Cu i hamnområden, där båtbottnfärger avsedda för fartyg och fritidsbåtar har visat sig vara den huvudsakliga källan- (Kylín och Haglund, 2010). Även läckage av Zn som är vanligt i dagens bottenfärger kan visa på negativ effekt på miljön (Ytreberg m.fl., 2010).

Antalet påväxtarter varierar med salthalt vilket gör att påväxttrycket är som störst på den svenska västkusten, följt av Östersjön och sedan insjöar (Yebera m.fl., 2004). I dagsläget finns det dock ingen publicerad studie om hur mycket Cu och Zn som behöver läcka från färger för att de ska vara effektiva mot påväxt. En anledning till detta är att det än så länge inte existerar någon kostnadseffektiv metod för att i fält mäta läckagehastigheter av Cu och Zn. En ny teknik som dock har potential att mäta läckagehastigheter är röntgenfluorescensspektroskopi, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF).

## 1.1 Syfte

Syftet med studien är att med ett handhållet XRF-instrument analysera hur mycket koppar och zink en båtottenfärg behöver läcka för att motverka påväxt i olika hamnmiljöer. Vidare är syftet att jämföra hur saliniteten påverkar läckaget av biocider, samt hur påväxten varierar mellan olika saliniteter och färger.

## 1.2 Frågeställning

- Hur omfattande bör läckaget av koppar- och zinkoxid hos båtottenfärger vara för att effektivt motverka påväxt?
- I vilken utsträckning påverkar salthalten läckaget av koppar och zink hos båtottenfärger?
- Hur skiljer sig påväxten i Mälaren, Östersjön och på den svenska västkusten?

## 1.3 Avgränsningar

Avgränsningar i denna studie omfattar geografiska lägen, frånvaron av hydrodynamiska effekter, vatten med en ursprunglig förhöjd koncentration av Cu och Zn, samt den korta exponeringstiden för panelerna.

Studien utfördes på tre olika lokaler med olika egenskaper på vattnet. Således reflekterar resultaten förhållanden på endast tre lokaler, vilket medför att resultatens tillförlitlighet begränsas. Vidare kan resultaten bara kopplas till svenska vatten och regelverk, eftersom att studien utfördes i Sverige.

Panelerna har legat statiskt i hamnar under studien, så därmed bortser studien från hydrodynamiska krafter som annars påverkar ett fartyg. De hydrodynamiska krafterna kan normalt ta bort vissa marina organismer och påskynda läckaget av de aktiva ämnena i färgen.

Studien tar heller ingen hänsyn till de ursprungliga koncentrationer av Cu och Zn som finns i vatten runt båthamnar. Detta kan eventuellt motverka påväxten ytterligare, vilket ger en felaktig bild av hur omfattande påväxten är, i förhållande till vatten utanför dessa hamnar.

Panelernas exponeringstid i vattnet var fyra månader och täcker därmed inte en hel påväxtssäsong. Hade panelerna legat en längre tid i vattnet hade troligtvis påväxten varit mer omfattande. Eftersom yrkestrafikens servicelängd för bottenfärger är avsevärt längre än panelernas exponeringstid begränsas studieresultatet för yrkestrafiken.

## 2 Bakgrund

I detta kapitel får läsaren fördjupad kunskap kring ämnet. Här beskrivs hur påväxt och läckagehastighet påverkas av olika faktorer. Det förklaras även olika analysmetoder för mätning av läckagehastighet och påväxtgrad. Vidare förklaras vilka lagar som reglerar användandet av bottenfärger i svenska vatten. Bakgrundskapitlet har delats in i två huvudsakliga delar, en påväxtdel och en del som beskriver läckagehastighet av biocider och andra ämnen.

### 2.1 Överblick om påväxt

Påväxt på ett fartygsskrov har alltid varit ett problem för sjöfarten. De negativa effekterna av påväxt inkluderar reducerad fart, högre bunkerförbrukning, sämre manövreringsegenskaper och spridning av främmande arter. Detta resulterar i en negativ effekt på miljön och ökade driftskostnader. Ett antal olika system har genom åren använts för att förhindra påväxt och skeppsmask på skroven; alltifrån talg och tjära till kopparplåtar har använts med varierande resultat (Arai m.fl., 2009).

I dagsläget används nästan uteslutande olika typer av bottenfärger för att förhindra att organismer och marina djur fäster sig på fartygsskrovet. Majoriteten av dessa bottenfärger är självpolerande (Self-Polishing-SP). SP-färger innehåller olika typer av biocider, som är det aktiva ämnet i färgen och motverkar att organismer fäster på skrovet (Yebra m.fl., 2004).

Under de senaste decennierna har bottenfärgernas innehåll ändrats flera gånger. Redan på 60–70-talen slog bottenfärgens utveckling igenom. Man började under denna tid använda färger som innehöll Tributyltenn (TBT). TBT är väldigt effektivt mot påväxt, men är samtidigt mycket skadligt för det marina ekosystemet. Man har exempelvis upptäckt att TBT kan orsaka imposex hos vissa ostron, d.v.s. att hon-ostron har utvecklat manliga karaktärsdrag (Yebra, 2004). Till följd av de allvarliga effekter som TBT hade på den marina miljön så beslutade International Maritime Organization (IMO) att förbjuda TBT i bottenfärger genom "The International Convention of the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships" (AFS-konventionen), som antogs 2001. Denna konvention förbjöd 2003 applikation av bottenfärger som innehåller tennorganiska föreningar som exempelvis TBT. Sedan 2008 råder även ett totalförbud mot tennorganiska föreningar som biocider i bottenfärger (Arai m.fl., 2009).

Dagens biocidfärger använder främst Cu som det aktiva ämnet mot påväxt. Cu är en effektiv biocid mot marina djur, men fungerar mindre bra mot alger (Pérez m.fl. 2015). Man använder därför andra ämnen som exempelvis olika Zn-föreningar som komplement till Cu för att utöka effektiviteten mot ett större antal påväxtarter (Arai m.fl., 2009). Problemet med dagens nya SP-färger är att läckaget av biocider och andra ämnen bidrar till förhöjda halter av framförallt Cu och Zn i vattnet, som i för höga halter är skadliga för marina organismer och bidrar bland annat till hämmad fortplantning och kan i vissa fall vara direkt dödligt (Yebra m.fl., 2004).

En studie som gjorts av Kylin och Haglund (2010) visar förhöjda halter av Cu och Zn på vissa platser i Stockholms skärgård som är hårt trafikerade av fritidsbåtar. Cu-värdena på dessa platser är dubbelt så höga som de uppmätta värdena ifrån 1992-1993 och Zn-värdena är upp till sex gånger så höga. De nya mätningarna gjorda av Kylin och Haglund visar att Cu- och Zn-nivåerna under sommarperioden kraftigt överskrider miljökvalitetsnormen för vad som är accepterat för en bra vattenmiljö.

Zn är ett pigment som har fått lite uppmärksamhet jämfört med Cu, trots att Zn antas ha negativ miljöpåverkan (Ytreberg m.fl., 2010). Ytreberg nämner även att fritidsbåtar kan vara en bidragande anledning till förhöjda nivåer av Zn i Östersjöns kustvatten.

## 2.2 Påväxt och dess stadier

Påväxt består av oönskade organismer som växer på fartygsskrov och andra marina konstruktioner. Påväxt innefattar mikroorganismer, växter och små marina djur. Man har hittat upp mot 4000 arter av marina organismer växande på olika föremål i marin miljö (Yebra m.fl., 2004). För att påväxten ska kunna fästa sig på ett fartygsskrov krävs det att arterna klarar av att anpassa sig till nya miljöer som exempelvis ett fartygsskrov. De nya förutsättningarna kräver att påväxtarterna klarar av olika saliniteter, vattenmotstånd och temperatur (Yebra m.fl., 2004).

Man brukar dela in påväxtcykeln i fyra faser, som exemplifieras nedan med ett fartygsskrov som inte är bemalat med en biocidläckande färg. Vid kontakt med vatten så börjar organiska partiklar vidhäfta sig på skrovet. Detta är det första stadiet och sker under första timmen. Det andra stadiet utvecklas under första dygnet då en biofilm av bakterier och kiselalger bildas och detta stadie kallas för "microfouling". I det tredje stadiet utvecklas sporer av makroalger och protozoa (urdjur), dessa arter fäster ofta till skrovet efter första veckan. I vecka två och tre utvecklas "macrofouling" som är det sista stadiet. Exempel på macrofouling-arter är musslor, havstulpaner och sjöping (Yebra m.fl., 2004 och Chambers m.fl., 2006).

### 2.2.1 Faktorer som influerar påväxtens fortplantning och överlevnad

Det finns ett flertal faktorer som influerar påväxtens fortplantningsförmåga, vilket kommer fördjupas i detta avsnitt. Dessa faktorer går inte att ändra för påväxtens skull. Faktorerna ändras bara beroende på vart fartyget är aktivt, geografiskt område och vattenkvaliteten.

#### *Temperaturens inverkan för påväxtgraden*

Temperatur är den faktor som har störst inverkan på påväxten (Yebra m.fl., 2004). Det är vida känt att påväxten trivs bättre vid en högre temperatur som nämns i ovannämnd studie. Vidare sägs det att påväxtrycket skiljer sig mellan säsonger. Problemet med påväxt varierar därmed med stora säsongsskillnader beroende på säsongstemperaturerna. Exempelvis så är påväxten inte lika aktiv i Sverige under vintern, som i tropikerna där det är låga säsongsskillnader. Detta leder till att påväxtens utbredning sannolikt kan fortsätta året om vid områden med låga säsongsskillnader.

#### *Salinitetens inverkan på graden av påväxt*

Salinitet är ytterligare en faktor som påverkar utbredningen av påväxt. Salthalten i havsvatten är ca 3.5 procent (Yebra m.fl., 2004 och Kiil m.fl., 2002). Salthalten varierar dock mycket beroende på djup, geografiskt område och säsongsbundna variationer. Figur 1 visar hur saliniteten förändras i Västerhavet och Östersjön. Västerhavet har en betydligt högre salthalt i jämförelse med Östersjön. Figuren illustrerar även hur antalet påväxtarter varierar och gränsen för arternas existens.



**Figur 1.** Här illustreras salinitetens variation i promille och hur antalet arter varierar runt Sveriges kust (röda siffror). De röda strecken representerar gränsen för arternas existens (Källa: Östersjöcentrum, Stockholms Universitet).

Påväxtarterna i Östersjön härstammar antingen från söt- eller saltvatten och försöker anpassa sig till Östersjöns bräckta vatten (Karlsson m.fl., 2006). Låg salinitet påverkar tillväxthastigheten, påväxtens storlek och kan orsaka missbildning. Vissa mindre påväxtarter, som slime, alger och bryozoa har klarat av att anpassa sig till lägre saliniteter (Yebara m.fl., 2004). Eftersom saliniteten varierar kraftigt runt om Sveriges kust påverkas arternas fortplantningsförmåga negativt, vilket resulterar i en stor skillnad i artrikedom i de hav som omger Sverige.

#### *Solljusets inverkan för påväxtgraden*

Påväxten influeras även av solljuset och har störst påverkan vid ytan, men avtar sedan med djupet (Yebara m.fl., 2004). Solljuset är en faktor som påverkar fotosyntesen direkt vilket i sin tur ökar näringen till påväxten.

#### *pH-värdets inverkan för graden av påväxt*

Havsvatten är generellt alkaliskt och ligger normalt mellan 8.0 och 8.3 på pH-skalan vid ytan. pH-värdets balans kan dock rubbas till följd av exempelvis algblomning vilket leder till ett ökat pH-värde. Vidare påverkar även temperaturen pH-värdet. Normalt sett så minskar pH-värdet vid en ökad temperatur (Yebara m.fl. 2004). Enligt Fabry m.fl (2008) så har ett minskat



pH-värde en negativ effekt på många marina arter och kan bland annat leda till en försämrad metabolism, långsammare tillväxttakt och en sämre förkalkningsförmåga av skal och skelett.

### 2.2.2 Metoder för att mäta påväxtgrad

Det är viktigt att man har en standardiserad metod för att mäta graden av påväxt; därmed går resultat att jämföras med andra rapporter. International Paint and Printing Ink Council (IPPIC, 2011) har sammanställt ett par alternativ för hur man kan mäta täckning och typ av påväxt. IPPIC är en internationell organisation med syfte att förbättra koordineringen av färgindustrins policy på en internationell nivå.

Bedömningen av panelerna kan göras visuellt, antingen genom fotografering eller direkt på plats. Som nämnts i avsnitt 2.1 *Överblick om påväxt*, finns det fyra stadier av påväxt, dessa stadier kan användas för att göra en bedömning. Man använder dock bara de tre sista stadierna eftersom det första stadiet inte går att se med ögat. De tre stadierna som använts är biofilm, makroalger och marina djur. Stadierna man använder sig av är med andra ord stadie två till fyra.

Man kan även välja att göra en djupare bedömning och ange vilka olika arter som koloniserar panelerna. Själva bedömningen utgörs av hur stor täckning påväxten har på panelen. IPPIC nämner två olika metoder för detta; man kan göra en procentuell uppskattning av täckningen av de olika stadierna eller arterna. Täckningen är den yta som man uppskattar påväxten sitter fast på, det vill säga den yta påväxtens rötter täcker. En alternativ metod för täckningen av påväxt är att man använder sig av en skala 0-4, där 4 är full täckning av påväxt och 0 innebär en frånvaro av påväxt. Fysiska skador av påväxten uppkomna av omgivningen och olyckor bortser man från. Finns det skador på AF-färgen ska det dokumenteras (IPPIC, 2011).

## 2.3 Olika verkningsprinciper för bottenfärger

Bottenfärger har olika verknings sätt, färgerna kan verka både på kemisk och fysikalisk väg. En kemisk verkande färg kan exempelvis använda sig av biocider, medan en fysikalisk färg kan ha en hal yta som gör det svårt för påväxten att få fäste. I detta stycke presenteras de två vanligaste färgtyperna och deras funktion.

SP-färger är den vanligaste typen av bottenfärger. SP-färger innehåller biocider som ska verka mot påväxten. Den vanligaste biociden som används i denna typ av färg är Cu. Färgen fungerar genom att det yttersta färglagret löses upp och biociden läcker från färgen till vatten och verkar därmed aktivt som ett gift mot påväxten som illustreras i figur 2.



Figur 2. Illustration av hur en självpolerande bottenfärg läcker biocider.

Eftersom SP-färgen löses upp i vattnet bidrar det till att biocider och andra farliga ämnen dessvärre läcker ut i närområdet vilket kan skada den marina miljön. Hydrodynamiska krafter bidrar till att det yttersta färglagret löses upp i högre hastighet (Yebrä., m.fl., 2004). Med

hydrodynamiska krafter menas trycket som uppstår mot ett fartygsskrov när fartyget gör fart genom vatten.

Ett alternativ till SP-färger är fysikaliska färger, som även kallas “non-stick fouling release paint”. Den målade ytan av dessa färger kan vara både hård eller mjuk beroende på om färgen är baserad på teflon eller silikon. Färgen får därmed lågt friktionsmotstånd, vilket innebär att man har en extremt slät yta och därmed får påväxten svårt att fästa på skrovet. En annan faktor som bidrar är hydrodynamiska krafter som gör att påväxten lossnar ifrån skrovet (Yebara., m.fl., 2004).

## 2.4 Läckage av Cu och Zn i vattnet

Biocider i bottenfärger börjar att läcka så fort färgen kommer i kontakt med vatten. Under den inledande fasen läcker färgen med en relativt hög hastighet, därefter når den sitt “steady state”, då läckaget stabiliseras och får en kontinuerlig läckagehastighet.

Man anger bottenfärgers innehåll av biocider i viktprocent. Detta behöver inte betyda att en färg med högre halt av biocider är mer miljöfarlig, eftersom det inte är säkert att en färgs läckagehastighet följer biocidhalten i färgen.

### 2.4.1 Faktorer som påverkar läckagehastigheten

Vattnets egenskaper är inte bara av stor betydelse för SP-färgernas effekt mot påväxt utan även för färgernas läckagehastighet (Ytreberg m.fl., 2010 och Yebara m.fl., 2004). SP-färgernas läckagehastighet varierar beroende på en rad faktorer hos vattnet. Salinitet, temperatur, pH-värde och biofilm är de faktorer som har störst inverkan på läckagehastigheten (Ytreberg m.fl., 2010).

#### *Salinitetens påverkan på läckagehastigheten*

Det finns ett fåtal studier om hur läckagehastigheten av Cu påverkas av vattnets salinitet, hur läckagehastigheten av zink påverkas av saliniteten är dock inte lika klarlagt. Enligt Ytreberg m.fl. (2010) och Finnie, (2006) finns det dock en indikation på att läckagehastigheten hos Cu minskar med lägre salinitet.

#### *Temperaturens påverkan på läckagehastigheten*

Hastigheten hos kemiska reaktioner ökar vid en ökad temperatur. Detta medför att vid högre temperaturer så ökar även läckagehastigheten hos A/F-färger (Yebara m.fl., 2004 och Finnie, 2006). Sverige har stora säsongsdifferenser vilket resulterar i olika temperaturer året om. Det är därmed troligt att läckagehastigheten är lägre på vinterhalvåret.

#### *pH-värdets påverkan på läckagehastigheten*

Enligt Ytreberg m.fl., (2010) och Finnie, (2006) så ökar läckagehastigheten av koppar med ett minskat pH-värde i artificiellt havsvatten. Med artificiellt havsvatten menas i detta fall havsvatten utan några organiska substanser. I naturligt havsvatten så har pH troligen en mindre effekt på läckagehastigheter då andra faktorer så som närvaron av en biofilm på skrovet har en större effekt på biocidernas läckagehastighet (Ytreberg m.fl. 2010).

### *Biofilmens påverkan på läckagehastigheten*

Det första påväxtstadiet består av en biofilm av mikroorganismer. För att dessa mikroorganismer ska kunna fästa sig på ett fartygsskrov utsöndrar de ett sekret (Extracellular Polymeric Substance-EPS). EPS fungerar som ett klister och ändrar den kemiska strukturen på ytan, vilket i sin tur gör det möjligt för ytterligare påväxt att fästa sig på skrovet. Denna biofilm bildas inom ett dygn efter att ett fartygsskrov kommer i kontakt med havsvatten (Chambers m.fl. 2006). Enligt Morton m.fl. (1998) visar ett antal laboratoriestudier att biofilmen agerar som en barriär mot biociderna i färgen, vilket gör det svårare för dessa att motverka påväxten. Vidare beskriver Morton att mikroorganismernas effektivitet mot biocider beror, förutom salinitet, temperatur, och pH-värde till stor del på vilka typer av biocider och mikroorganismer som är närvarande i biofilmen.

### **2.4.2 Olika metoder för läckagemätning**

Den metod man använder för att mäta läckagehastigheten har en stor inverkan på resultatet. Enligt Finnie (2006) överskattar majoriteten av de metoder som används idag läckagehastigheten av kopparoxid hos SP-färgerna, vilket ger en felaktig bild av dess miljöpåverkan. Nedan beskrivs några av de vanligaste metoderna för att mäta läckagehastighet.

#### *ASTM/ISO - Laboratiemetod med artificiellt havsvatten*

Metoden bygger på att man sänker ner cylindrar målade med bottenfärger i en lagringstank med specifika värden på vattnets salinitet, temperatur och pH (Finnie, 2006). Man överför sedan cylindrarna till ett mindre kärl där dessa roteras i cirka en timme. När proceduren är klar flyttar man tillbaka cylindrarna till lagringstanken och mäter kopparkoncentrationen i det mindre kärlet. Denna procedur upprepas sedan två gånger veckovis, i minst 45 dagar. När studien är färdig får man fram läckagehastigheten genom att jämföra den målade ytan, kärlets rotationshastighet och kopparkoncentrationen i kärlet.

ASTM-metoden utvecklades som en testmetod för tillverkarnas produktutveckling och inte för att se vilken miljöpåverkan läckagehastigheten har (Finnie, 2006). Metoden överskattar ofta läckagehastigheten hos koppar och är därmed inte särskilt lämplig för att utföra noggranna tester på miljöpåverkan.

#### *CEPE - En uppskattningsmetod med matematiska modeller*

CEPE-metoden är en ren matematisk modell som grundar sig på att mängden biocider som en bottenfärg läcker inte kan överstiga den ursprungliga mängden som finns i färgen från början (Finnie, 2006). Genom att föra in olika värden om färgens egenskaper i en modell får man fram biocidens läckagehastighet. Modellen bygger till stor del på uppskattningar av biocidernas läckagehastighet vilket resulterar i en sämre noggrannhet. Man har observerat att även denna metod överskattar läckagehastigheten, dock inte i lika stor utsträckning som ASTM-metoden (Finnie, 2006).

#### *DOMÉ - Fältmetod som utförs under verkliga förhållanden*

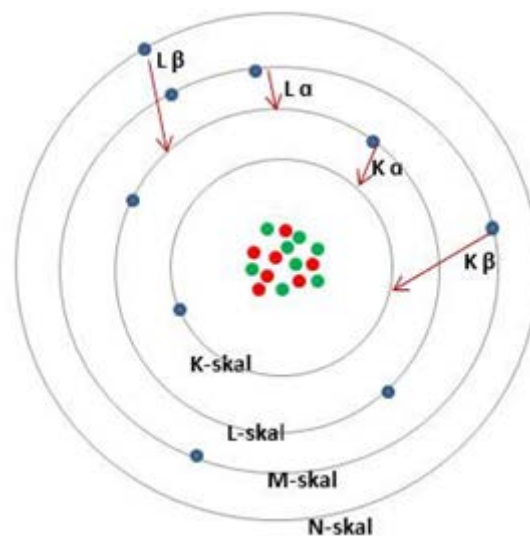
Metoden använder sig av en kupol som monteras på fartygsskrovet med hjälp av dykare. Genom att innesluta det kringliggande vattnet och kontinuerligt ta vattenprover under en period av en timme, kan man sedan analysera dessa prover och få fram biocidernas momentana läckagehastighet (Finnie, 2006). Denna procedur upprepas sedan på ett antal mätpunkter på fartygets skrov för att jämföra de olika hydrodynamiska förhållandena.

Mätvärdena jämförs sedan för att få fram läckagehastighetens medelvärde över hela skrovet. Testerna utförs i naturligt havsvatten, under realistiska förhållanden när fartyget ligger stilla och när det är i drift. Därmed anses denna metod vara den mest noggranna i dagsläget (Finnie, 2006). Det anses dock inte praktiskt möjligt att använda denna metod som internationell standard på grund av de praktiska och ekonomiska utmaningar det skulle innebära.

ATSM- och CEPE-metoden är de metoder som används mest i dagsläget. Båda dessa metoder överskattar läckagehastigheten hos bottenfärger. Finnie (2006) anser därför att man bör använda sig av en korrektionsfaktor med DOME-metoden som referens, för att erhålla ett mer realistiskt värde på läckagehastigheten.

#### *X-Ray Fluorescence (XRF) - Mätning av tungmetaller med hjälp av röntgenstrålning*

Detta är en ny metod där man mäter halten av tungmetaller i bottenfärger med hjälp av ett handhållet röntgenspektroskop (XRF) (Ytreberg m.fl. 2015). Metoden bygger på mätningar av energiövergångar som sker i samband med att tungmetallernas atomer bestrålas. Atomens elektroner befinner sig i olika skal runt atomen. Skalerna som befinner sig längre bort från atomens kärna är energirikare än de som är närmare kärnan. När röntgenstrålarna från XRF:en träffar atomen kommer dessa elektroner flytta sig till ett skal som är närmare kärnan (se figur 3). Man kan då mäta våglängden på den energi som avges när detta sker med XRF:en. Denna våglängd är unik för varje ämne, vilket medför att man kan bestämma vilka ämnen en färg innehåller. Vidare kan man genom att mäta våglängdens intensitet specificera halterna av ämnet i färgen. Elektronövergångar från L-skal till K-skal, även kallat  $K\alpha$ , eller  $K\alpha$ , används för att kvantifiera metaller i båtbottnfärger (E. Ytreberg, personlig kommunikation, 30 november 2015).



Figur 3. Figuren illustrerar hur elektronerna byter elektronbana(skal) när de träffas av röntgenstrålning.

## 2.5 Lagar

Regelverken för vilka bottenfärger som är tillåtna kan delas in i tre olika kategorier.

Den första kategorin hanterar fartyg med en bruttodräktighet på 400 ton eller mer. Dessa fartyg skall besiktas och certifieras med ett antifoulingcertifikat. Besiktningen utförs av transportstyrelsen eller av organisationer som transportstyrelsen har godkänt. För att erhålla ett antifoulingcertifikat bör fartyget uppfylla kraven i IMO:s resolution MEPC. 195(61) "2010 Guidelines for survey and certification of anti-fouling systems on ships" (<https://www.transportstyrelsen.se/sv/sjofart/Miljo-och-halsa/Antifouling-pavaxthindrande-system-for-fartyg-/Besiktning-certifiering-och-forsakran>).

Den andra kategorin omfattar fartyg på 24 meter eller mer, med en bruttodräktighet under 400 ton. Dessa fartyg behöver inte ha något antifoulingcertifikat. Däremot skall fartygsägaren fylla i en försäkran om att det inte förekommer några tennorganiska föreningar i bottenfärgen. Denna försäkran skall även kunna styrkas, exempelvis med hjälp av kvitton (<https://www.transportstyrelsen.se/sv/sjofart/Miljo-och-halsa/Antifouling-pavaxthindrande-system-for-fartyg-/Besiktning-certifiering-och-forsakran>).

Den sista kategorin omfattar fartyg med en längd under 24 meter. Fartyg i denna kategori behöver inte heller ha något antifoulingcertifikat. Dessa fartyg skall däremot använda bottenfärger som är godkända av den svenska kemikalieinspektionen (<https://www.transportstyrelsen.se/sv/sjofart/Fritidsbatar/Batlivets-miljofragor/Ren-batbotten>).

Kemikalieinspektionen har delat in de godkända färgerna i två huvudområden; västkustfärger och östkustfärger. Västkustfärgernas användningsområde sträcker sig från Trelleborg till den norska gränsen och östkustfärgerna från Örskär till Trelleborg. Vilket användningsområde ett fartyg tillhör beror på vart fartyget har sin hemmahamn.

När kemikalieinspektionen skall godkänna en bottenfärg tas hänsyn till påväxttrycket och hur miljön påverkas. Särskild hänsyn vid bedömningen tas till Östersjön, då detta räknas som ett synnerligen känsligt hav. Från Bottenhavet ner till Örskär och i insjöar finns det inga godkända bottenfärger. Här får man endast använda sådana färger som inte kräver något godkännande, dvs. biocidfria färger (<http://www.kemi.se/hitta-direkt/bekämpningsmedel/biocidprodukter/regler-for-nagra-vanliga-typer-av-biocidprodukter/regler-for-batbottenfarger>).

## 3 Metod

I detta kapitel beskrivs studiens metod och hur informationssökningen gick till. Här redovisas även fältstudiens förlopp och vilket material som användes.

### 3.1 Val av metod

Detta arbete grundar sig på observationer och litteraturstudier. Fältstudierna har utgjort observationerna i arbetet, dels genom okulära observationer men även genom laboriestudier som XRF-mätningar. De skriftliga källorna kan kopplas till relevant litteratur, mestadels bestående av vetenskapliga artiklar men även utdrag ur böcker. För att få svar på frågeställningen användes observationer, eftersom det inte tidigare har utförts

utförliga studier kring salinitetens påverkan på läckahastigheten och hur effektiva färgerna är mot påväxt.

Litteratursökningen har utgjort en del av denna studie och har framförallt använts till att få en mer grundläggande förståelse för hur olika bottenfärger fungerar, men även för att ge en bild av hur dessa färger påverkar miljön. Majoriteten av den litteratur som har använts i arbetet består av vetenskapliga artiklar. För att hitta relevant litteratur användes Chalmers biblioteks sökmotor och sciencedirect.com, som är en hemsida där vetenskapliga artiklar publiceras. De huvudsakliga sökord som har använts inkluderar fouling, antifouling, copper, zink, TBT, environmental effect, leakage period, ships, SP-paint, salinity, temperature och pH-value.

### **3.2 Materiel och utrustning för genomförandet av fältstudien**

I följande avsnitt kommer materiel och utrustning som används för att genomföra studien presenteras.

#### **3.2.1 Paneler som använts i fältstudien**

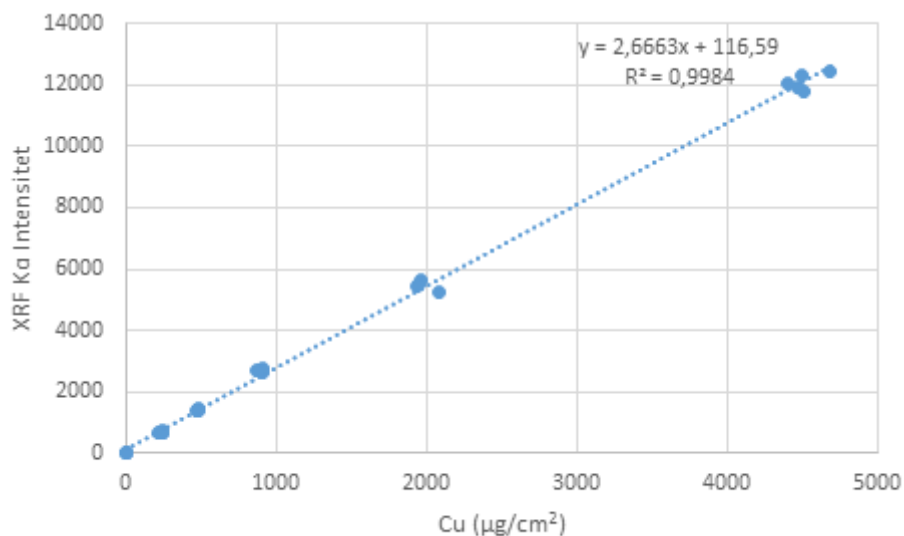
I denna studie har vi använt oss av 108 stycken paneler, som är 10x10 cm stora och tillverkade av plexiglas. Ytan på panelerna ruggades för att ge färgen en bättre yta att fästa på. Panelerna målades först med ett lager grundlager, tjocklek 100 $\mu$ m våtfilm. Därpå applicerades ett toppskikt som även det hade en tjocklek på 100 $\mu$ m våtfilm.

#### **3.2.2 X-ray fluorescence (XRF)- En handhållen röntgenapparat för att mäta metaller i färgen**

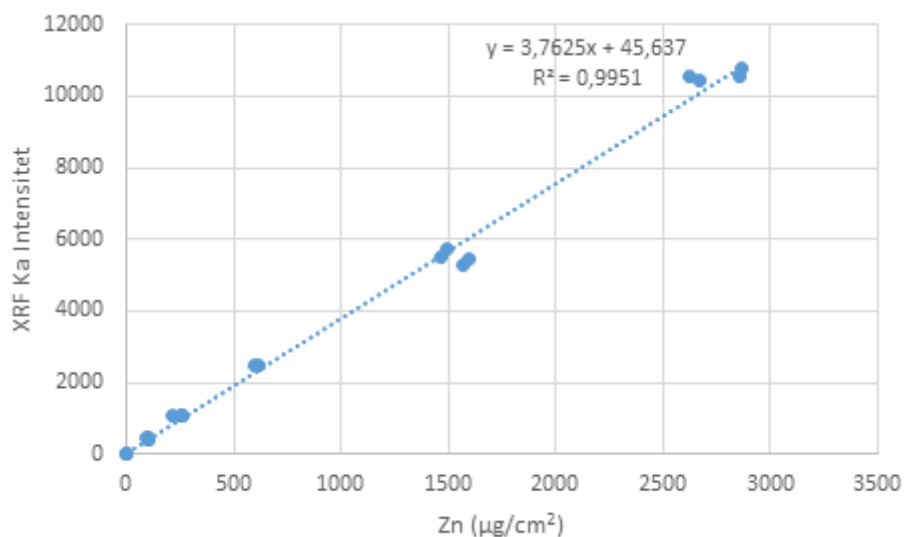
För att analysera hur mycket Cu och Zn som har läckt från färgerna användes ett XRF-spektroskop, modell DELTA-50, Innov-X, tillverkad av Olympus.

Ytreberg m.fl. (2015) har gjort en studie på hur XRF-metoden fungerar och dess tillförlitlighet. I rapporten beskrivs det hur man kan använda en XRF för se innehållet av olika tungmetaller på exempelvis båtbottnfärgsbemålade paneler. XRF:en kan därmed indirekt definiera läckaghastigheten av tungmetaller, i detta fall Cu samt Zn från de testade färgerna. Inledande studier har visat att färgfilmens tjocklek inte påverkar resultatet när det torra färgskiktet är mindre än 40  $\mu$ m vilket motsvarar ca 200  $\mu$ m våt filmtjocklek. (E. Ytreberg, personlig kommunikation, 30 november 2015).

I figur 4 och 5 redovisas sambandet mellan ökade koncentrationer av koppar, zink och intensiteten av Kalpha.  $R^2$ -värdet beskriver hur stor variation i Kalpha som kan förklaras av en ökad metallkoncentration. Detta värde ligger på 0,998 (koppar) och 0,995 (zink). Vilket betyder att XRF-analysvärdet (Kalpha) till 99,8% kan förklaras av ökad metallkoncentration. För zink är motsvarande siffra 99,5%- (E. Ytreberg, personlig kommunikation, 30 november 2015).



Figur 4. Beskriver hur stor variation i Kalpha (Cu) som kan förklaras av ökad metallkoncentration.



Figur 5. Beskriver hur stor variation i Kalpha (Zn) som kan förklaras av ökad metallkoncentration.

### 3.2.3 Färgapplikator- Utrusning som användes för applicering av färg på panelerna

För att applicera färgen på panelerna i studien användes en “Elcometer 4340 Automatic Film Applicator”. Denna färgapplikator användes för att ge en väldigt exakt tjocklek av färglagren på panelerna. Färgappliceringen utfördes genom att lägga panelerna på applikatorn; därefter lades en behållare över panelerna. I denna behållare ligger färgen och på undersidan av den finns det en öppning med en tjocklek på 100µm, där färgen kan läcka ut över panelerna. För att få ett jämt färglager lades en vikt på toppen av behållaren som pressar behållaren mot panelerna.

### 3.2.4 Färger som använts för målning av paneler

För att utföra studien användes fem olika bottenfärger. Två av dessa är ämnade för handelsflottan och de resterande tre för fritidsbåtar, varav en av dessa är en insjöfärg utan några tungmetalls-biocider. Insjöfärgen har en hård yta och är den enda färgen i studien som inte är en SP-färg. Den innehåller ämnet benzisotiazol, som har en konserverande effekt och används för att motverka bakterier. Tabell 1 beskriver vilka färger som användes i studien.

**Tabell 1.** Här redovisas de olika färgerna som använts i studien, halt av koppar- och zinkoxid samt deras användningsområde. Data i tabell 1 är hämtad från respektive färgs säkerhetsdatablad.

Färg	Kopparoxid (viktprocent)	Zinkoxid (viktprocent)	Användningsområde
Hempel Olympic 86951	39%	2,5-25%	Handelsflottan
International Interspeed 5617	40%	2,5-25%	Handelsflottan
Biltema Antifouling	13%	15-20%	Fritidsbåtar Västkusten
Biltema Antifouling BS (Baltic Sea)	7,50%	20-25%	Fritidsbåtar Östkusten
International Lago Racing II	0%	0%	Insjöar

Till varje lokal målades åtta stycken paneler med vardera färg, förutom den biocidfria Lago Racing II, som endast hade fyra paneler vid varje lokal på grund av att det inte skulle analyseras någon läckageperiod på dessa paneler, utan bara observera effekten mot påväxt. I studien användes åtta replikat av varje färg per lokal. Fyra av dessa paneler togs upp efter en månad och resterande efter fyra månader. Anledningen till att flera replikat av samma färg användes var för att erhålla en större tillförlitlighet.

### 3.3 Utförandet av fältstudien

Studien utfördes på tre olika geografiska lokaler med olika marina miljöer. Dessa lokaler var Fiskebäck (Göteborg), Uppsala (norra Mälaren) samt Karlholmsbruk (strax syd om Gävle). Lokalerna har olika miljöer som påverkar panelerna på olika sätt. Fiskebäck är en stor fritidsbåtshamn med ett fåtal större fiskefartyg. Lokalen Mälaren är en medelstor fritidsbåtshamn och Karlholmsbruk är en mindre fritidsbåtshamn. Anledningen till valet av dessa lokaler var framför allt på grund av att saliniteten på dessa platser skiljer sig relativt mycket från varandra, vilket påverkar omfattningen av påväxt i stor utsträckning. Vidare tros även saliniteten ha en effekt på läckagehastigheten av biocider.

Panelerna sattes fast på linor med 20 cm mellanrum. Två linor med totalt 36 paneler placerades sedan ut vid varje lokal där de fick hänga fritt i vattnet på cirka 1-1,5m djup. För att öka tillförlitligheten i studien slumpades panelernas position på linorna. Sjösättningen av panelerna skedde en vecka innan midsommar eftersom att många påväxtarter har sin fortplantningsperiod efter denna tid. Panelerna togs sedan upp i två omgångar. Hälften togs upp en månad efter sjösättning för att kunna mäta den initiala läckageperioden. Resterande paneler togs upp i mitten av oktober efter fyra månader i fältet, delvis för att simulera hur påväxten ser ut efter en vanlig svensk påväxtsäsong, men även för att kunna jämföra det totala läckaget av Cu och Zn med det initiala och se hur läckagehastigheten avtar med tiden. De biocidfria panelerna fick ligga i under hela fältstudien eftersom de inte läcker några biocider och därmed endast skulle analyseras ur ett påväxtperspektiv. Syftet med dessa paneler är att de ska fungera som referens till de biocidbaserade färgerna.



Innan panelerna sänktes ner i vattnet mättes mängden koppar och zink (i enheten  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) med hjälp av en XRF för att få fram den ursprungliga mängden av dessa ämnen på panelerna innan fältstudien. När panelerna väl tagits upp igen fördes de ner i en hink med vatten för att avlägsna lösa partiklar som exempelvis lera och sand. Analysen av panelerna skedde ur två olika perspektiv. Först fotograferades panelerna för att kunna jämföra påväxtgrad, dels mellan de geografiska områdena, men även mellan de olika färgerna. Sedan mättes mängden av koppar och zink en andra gång, för att kunna jämföra dessa värden med de ursprungliga och på så vis få fram läckagemängden, dels efter en månad men även det totala värdet.

### **3.4 Analys av påväxt och läckage av biocider**

I kommande avsnitt förklaras hur den insamlade data har analyserats och hur den presenteras.

#### ***3.4.1 XRF-mätning och analys av XRF-data***

Panelerna som innehåller biocider mättes med en XRF för att få fram mängden Cu och Zn på de målade panelerna. Mätningarna av panelerna utfördes på tre olika mätpunkter per panel för att få ökad tillförlitlighet i studien. Panelerna sköljdes sedan av innan de analyserades för att avlägsna lera, sand och andra löst sittande partiklar. Detta gjordes med försiktighet för att färgen på panelerna inte skulle ta skada och ge missvisande resultat för läckaget av Cu och Zn.

Läckagedata har sedan sammanställts i diagram och beskriver det totala läckaget efter 4 och 16 veckor. Läckagehastigheten har redovisats per dag och i  $\mu\text{g}$  per  $\text{cm}^2$ , data har tagits ifrån läckaget efter 4 veckor och efter 16 veckor. Därefter har skillnaden tagits mellan dessa tidpunkter, detta för att få läckagehastigheten vid ett stabilare läckage.

För redovisning av läckagedata har ett medelvärde använts och ett 95-procentigt konfidensintervall för att få en indikation på tillförlitligheten för det angivna medelvärdet. Med ett 95-procentigt konfidensintervall menas att data med 95-procents sannolikhet är inom det givna intervallet. Värdet har räknats ut med hjälp av Excel.

#### ***3.4.2 Påväxtanalys***

Metoden som har valts att användas är den enklare av de som är förklarade i avsnitt 2.2.2 *Metoder för att mäta grad av påväxt*. Bilderna som tagits på panelerna har bedömts på en skala med tre stadier av påväxt och för bedömning av täckningsgraden av påväxten har en skala på 0-4 använts där 4 är full täckning och 0 är avsaknad av påväxt. Panelerna har sköljts av innan fotografering. Skador på panelerna dokumenteras ifall de har skett på AF-färgen, alternativt ifall de skadat påväxten har man valt att bortse från det. Denna metod har valts utifrån deltagarnas erfarenhet av fältstudier och metoden anses vara lättare för att få en rättvis bedömning.

Vid redovisning av påväxtdata har ett medelvärde tagits fram och en standardavvikelse för att se tillförlitligheten av medelvärdet.

## 4 Resultat

Resultaten från denna studie presenteras ur två olika perspektiv; det första har granskat hur effektivt de olika färgerna motverkade påväxt, medan det andra fokuserade på färgernas läckagehastighet av Cu och Zn.

### 4.1 Effektivitet mot påväxt

Resultaten i detta avsnitt utgår från de paneler som legat i vattnet under 16 veckor. Det gjordes alltså ingen analys på de paneler som togs upp efter fyra veckor, eftersom att påväxten på dessa paneler var så pass liten att någon jämförelse inte var genomförbar. Studiens resultat varierade dels mellan de olika färgerna i samma lokal men även mellan lokalerna i sig. Påväxten visade dessutom stor variation av arter mellan de olika lokalerna. Närvaron av alger var påtaglig på samtliga lokaler, även om de specifika arterna skiljde sig något mellan lokalerna. Marina djur som havstulpaner och musslor förekom däremot bara på västkusten och då endast på de biocidfria panelerna. Påväxten på de paneler som låg i saltvatten visade ett bättre genomsnittligt resultat än de paneler som låg i sötvatten. Figur 6 illustrerar täckningsgraden av alger, medan figur 7 illustrerar täckningsgraden av marina djur på en biocidfri panel vid västkusten. Täckningsgraden utgår från den procentuella täckningen av panelen. Således tar bilderna ingen hänsyn till mängden påväxt.



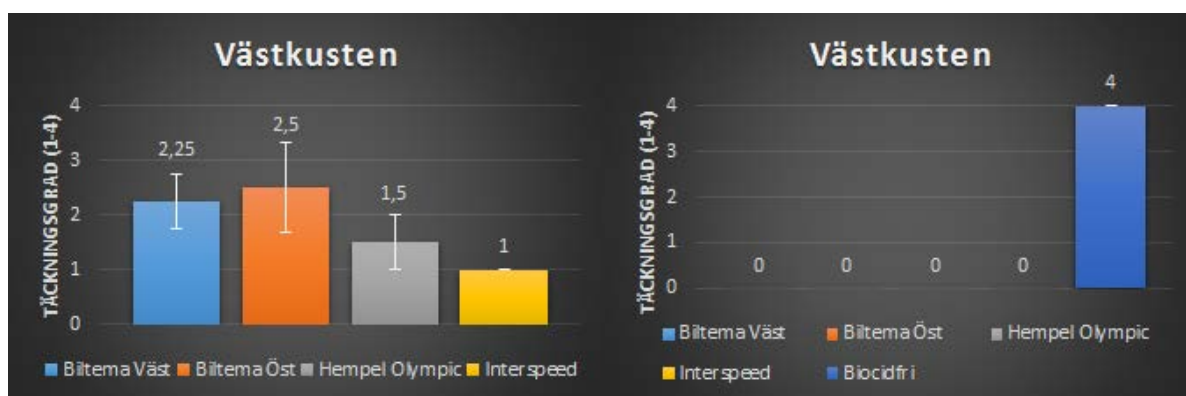
**Figur 6.** Panelerna illustrerar täckningsgrad 1-4 för alger. Täckningsgrad 1 är uppe till vänster och 4 nere till höger.



**Figur 7.** Panelen illustrerar täckningsgrad 4 av marina djur.

#### 4.1.1 Påväxt på Västkusten

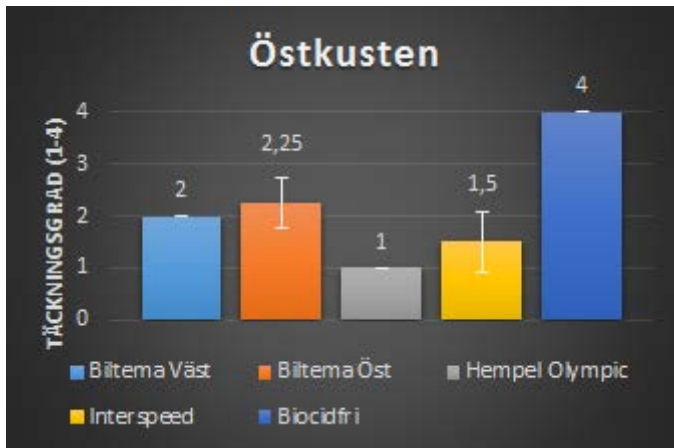
Påväxten på västkusten bestod till stor del av slime och alger, förutom på de biocidfria panelerna, där stora mängder havstulpaner och musslor koloniserade panelerna. Bland färgerna som innehåller biocider visade International Interspeed (IIS) och Hempel Olympic (HO) bäst resultat. Skillnaden mellan Biltemas bottenfärger var marginell; västkustfärgen visade endast något bättre resultat än östkustfärgen, detta trots att den innehåller nästan dubbelt så mycket kopparoxid.



**Figur 8.** Täckningsgraden av slime och alger (till vänster) och marina djur (till höger) på västkusten. Den vänstra figuren saknar data för alger på de biocidfria panelerna på grund av att täckningsgraden av marina djur gjorde att det inte var möjligt att observera dessa.

### 4.1.2 Påväxt på östkusten

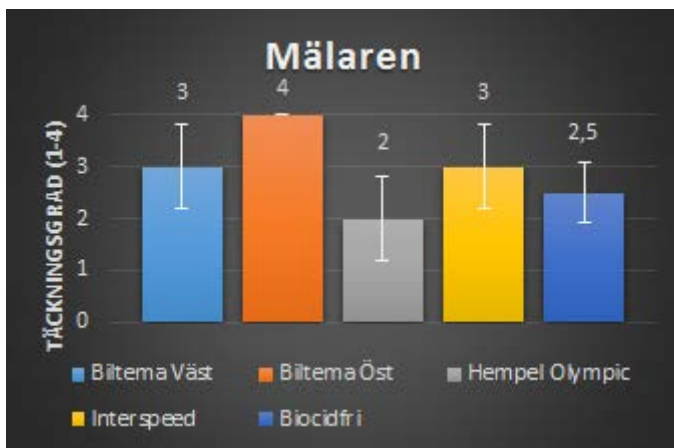
Panelerna på östkusten visade liknande resultat som panelerna på västkusten. Biltemas färger hade något mindre påväxt än på västkusten. Det märktes även en liten skillnad på fartygsfärgerna, där HO visade bättre resultat än IIS. Täckningsgraden på de biocidfria panelerna var oförändrad; däremot så bestod påväxten uteslutande av slime och alger på denna lokal.



Figur 9. Täckningsgraden av slime och alger på östkusten.

### 4.1.3 Påväxt i Mälaren

Resultaten från Mälaren visade en omfattande påväxt av slime och alger på de biocidbaserade färgerna. Täckningsgraden på Biltemas färger var generellt sett väldigt hög, i synnerhet på Biltemas östkustfärg. Fartygsfärgerna klarade sig något bättre men visade ändå det sämsta resultatet i jämförelse med de andra lokalerna. Den biocidfria färgen visade däremot sitt klart bästa resultat på denna lokal där täckningsgraden låg på samma nivå som fartygsfärgerna.



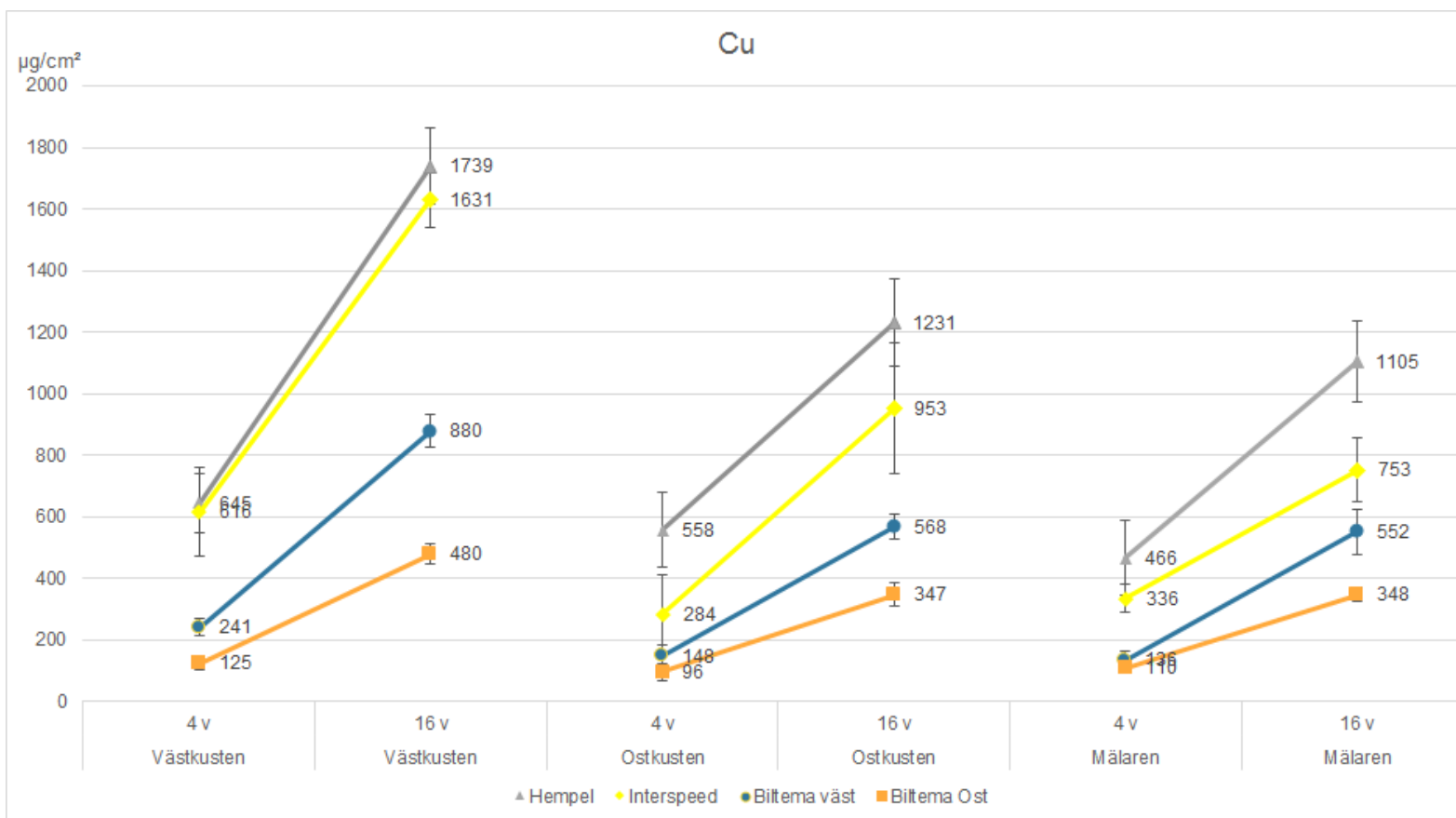
Figur 10. Täckningsgraden av slime och alger i Mälaren.

## 4.2 Läckagehastighet av Cu och Zn

I detta avsnitt kommer resultat av läckaget från de olika färgerna presenteras och förklaras. Resultatet kommer sorteras efter Cu och Zn. I avsnitt 4.2.1 och 4.2.2 kommer det totala läckaget redovisas. Studiens syfte vad gäller läckaget av Cu och Zn är att se hur bottenfärgers läckagehastighet varierar mellan geografiska områden. Fokus har därmed legat på att se skillnader för en specifik färg och hur läckagehastigheten för den färgen har varierat vid de olika lokalerna.

### 4.2.1 Redovisning av Cu's läckage

Figur 11 illustrerar läckaget efter fyra veckor och efter 16 veckor. Den vertikala axeln anger det totala läckaget av Cu i  $\mu\text{g}$ . Från vänster till höger är lokalerna i ordningen västkusten, ostkusten och Mälaren. Felstaplarna är ett 95-procentiga konfidensintervall (3.3 Analys av påväxt och läckage av biocider).



**Figur 11.** Figuren visar läckaget av Cu för de olika lokalerna och färgerna.

Tabell 2 visar läckaget i  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$  vid förmodat stabilt läckage, det vill säga när läckaget är konstant vilket man kan anta efter fyra veckor. Värdena är tagna mellan vecka 4 och vecka 16. Figuren visar en indikering på läckagehastighet, dock utan hänsyn till det 95 procentiga konfidensintervallet.

**Tabell 2.** Läckagehastigheter av Cu för de olika lokalerna och färgerna.

v4-v16	HO	IIS	BV	BO	
Västkusten	13,3	12,4	7,8	4,3	µg/cm <sup>2</sup> /dag
Ostkusten	8,2	8,2	5,1	3,1	
Mälaren	7,8	5,1	5,1	2,9	

*Hempel Olympic - HO*

Läckaget för HO är klart störst på västkusten, följt av ostkusten och tätt efter Mälaren. Vad man kan konstatera är att ostkustens och Mälarens läckagehastighet har marginella skillnader, runt 8 µg/cm<sup>2</sup> per dag. Medan västkustens läckagehastighet är större, drygt 13 µg/cm<sup>2</sup> per dag.

*International Interspeed 5617 - IIS*

Läckaget av Cu för IIS är klart störst på västkusten med en läckagehastighet på 12,4 µg/cm<sup>2</sup> per dag. Ostkusten och Mälaren har ett läckage på drygt 8 µg/cm<sup>2</sup> respektive 5 µg/cm<sup>2</sup>.

*Biltema västkust - BV*

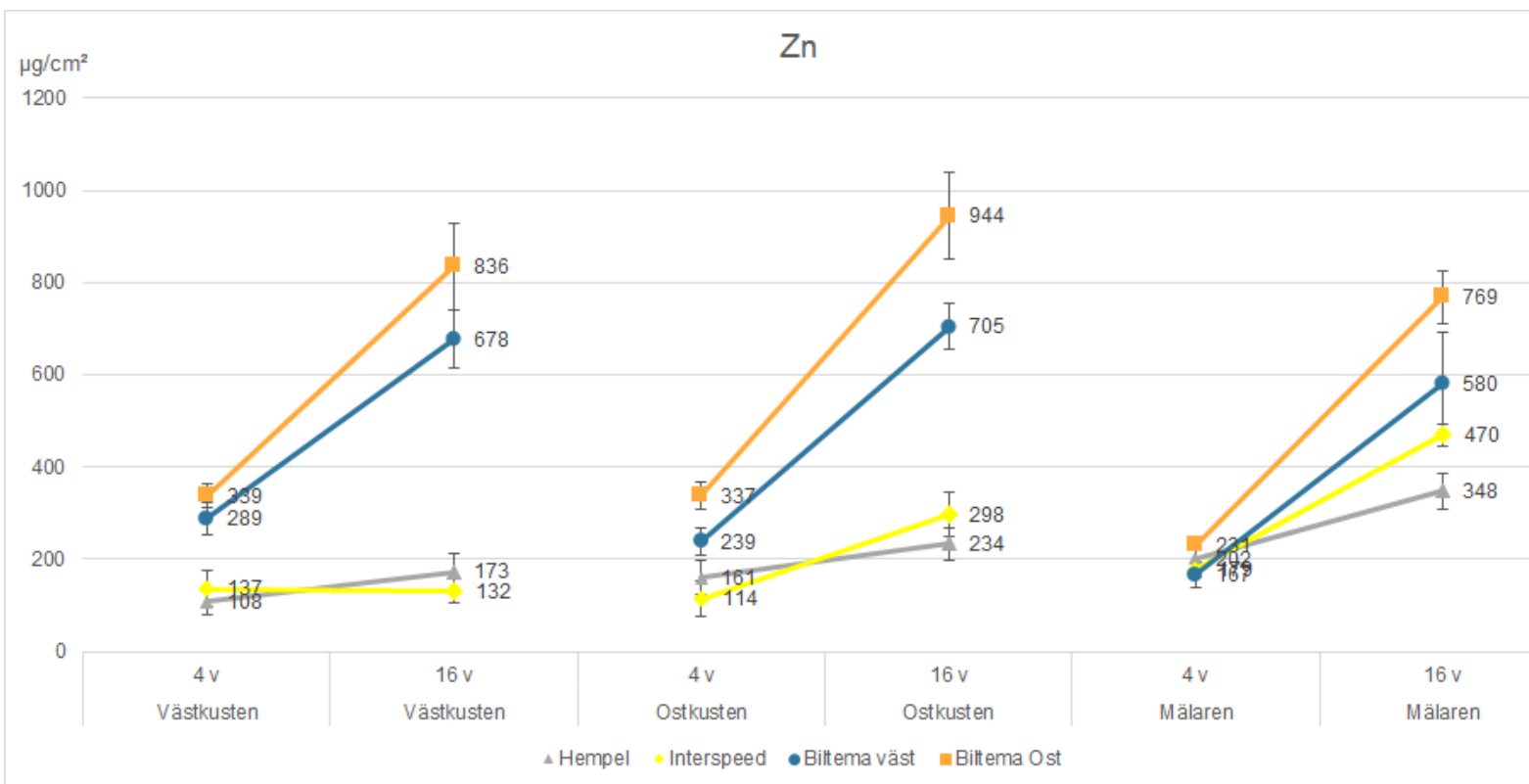
Läckaget för BV på västkusten är markant större än på de övriga lokalerna. Ostkusten och Mälaren har marginella skillnader i både läckage och läckagehastighet som ligger på 5,1 µg/cm<sup>2</sup> per dag. Läckagehastigheten för västkusten är 7,8 µg/cm<sup>2</sup> per dag.

*Biltema ostkust - BO*

BO:s läckage för västkusten efter 16 veckor är större än de övriga lokalerna, dock inte efter 4 veckor där läckaget är lika för samtliga lokaler. Läckagehastigheten är runt 3 µg/cm<sup>2</sup> per dag för ostkusten och Mälaren medan för Västkusten drygt 4 µg/cm<sup>2</sup> per dag.

#### 4.2.2 Redovisning av Zn's läckage

Figur 12 och tabell 3 illustrerar läckaget av Zn. Resultatet har redovisats på samma sätt som i avsnitt 4.2.1 Redovisning av Cu's läckage.



Figur 12. Figuren visar läckaget av Zn för de olika lokalerna och färgerna.

Tabell 3. Tabellen visar läckagehastigheten av Zn för de olika lokalerna och färgerna.

v4-v16	HO	IIS	BV	BO	
Västkusten	0,8	-0,1	4,7	6,1	$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dag}$
Ostkusten	0,9	2,2	5,7	7,4	
Mälaren	1,8	3,5	5	6,6	

#### Hempel Olympic - HO

Mälaren har klart högst läckage av Zn följt av östkusten och därefter västkusten. Läckaget mellan lokalerna visar skillnader, dock överlappar konfidensintervallen varandra för ostkusten och västkusten, vilket gör att ingen säker slutsats om skillnad i Zn-läckage kan dras mellan dessa två lokaler.

Läckagehastighet är knappt  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag för ostkusten och västkusten medan för Mälaren är hastigheten den dubbla,  $1,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag.

#### International Interspeed 5617 - IIS

Läckaget för IIS är störst i Mälaren följt av ostkusten, dock avviker läckaget för västkusten kraftigt vilket är anmärkningsvärt och ger en läckagehastighet på  $-0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag. Respektive  $2,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag för ostkusten och  $3,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag för Mälaren.

#### *Biltema västkust - BV*

Västkusten och ostkusten har marginella skillnader i läckage medan Mälaren har ett synbart lägre läckage, dock med större konfidensintervall. Läckagehastigheten för västkusten är något mindre än för Mälaren,  $4,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag respektive  $5,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag medan ostkusten ligger på  $5,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag.

#### *Biltema ostkust - BO*

Läckage för BO är något otydligare, speciellt efter 16 veckor då konfidensintervallerna överlappar varandra. Störst läckage är det för ostkusten, följt av västkusten och sedan Mälaren som har liknande skillnader mellan läckaget. Man kan däremot se skillnader på läckagehastigheten som ligger på  $7,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag för ostkusten följt av  $6,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag för Mälaren samt  $6,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  per dag för västkusten.

### **4.2.3 Sammanfattning av resultatet för läckage av Cu och Zn**

I kommande avsnitt beskrivs generella mönster och avvikelser i läckaget av Cu och Zn.

#### *Cu-*

Läckaget av Cu för samtliga färger är klart störst på västkusten och har även en klar tendens att ha större läckagehastighet i förhållande till de övriga lokalerna. Gemensamt för läckage av Cu i lokalerna är att ostkusten och Mälaren har små till knappt märkbara skillnader.

Skillnaden i läckagehastighet för Mälaren och ostkusten är marginell, framförallt för HO, BV, BO. Man kan däremot se en större skillnad i läckagehastighet för ISS.

#### *Zn-*

Läckaget av Zn visar inte samma tendens som Cu. Ser man till HO och IIS är läckaget större i Mälaren än de övriga lokalerna, vilket är ett rakt motsatt resultat om man jämför med läckaget av Cu för samtliga färger. Detta gäller också för Zn hos färgerna BV och BO, även om skillnaderna för dessa färger är mindre.

Läckaget av Zn för IIS på västkusten har avstannat mellan vecka 4 och vecka 16. Detta resultat har valts att ta bort på grund av låg tillförlitlighet i studien, eftersom det endast är 4 replikat per tidpunkt samt att resultatet avviker ifrån de tendenser som setts i de övriga resultaten.



## 5 Diskussion

I detta kapitel diskuteras bottenfärgernas effekt mot påväxt och läckagehastigheten av Cu och Zn. Här presenteras även för- och nackdelar med studiens metod samt andra problem som rör fältstudien.

### 5.1 Bottenfärgernas effektivitet mot påväxt

Bottenfärgernas förmåga att motverka påväxt varierade beroende på färg och lokal. I stort sett så speglade dock resultaten de användningsområde som de är utvecklade för. HO och IIS som är framtagna för handelssjöfarten och innehåller höga halter av kopparoxid visade de bästa resultaten både på östkusten och västkusten, följt av BV och BO som innehåller en lägre halt av kopparoxid och en något högre halt av zinkoxid. Den biocidfria färgen (BF) visade sämst resultat på båda dessa lokaler. Resultaten från lokalen Mälaren visade dock något förvånande resultat. I denna lokal var täckningsgraden relativt lika mellan färgerna, med undantag för BV, som visade sämst resultat på denna lokal.

En teori till att mönstret i resultaten från lokalen Mälaren skiljer sig från de övriga lokalerna kan bero på att vissa påväxtarter reagerar olika på olika typer av biocider och andra ämnen. Påväxtarterna varierar mellan de olika geografiska lokalerna, vilket leder till att vissa biocider klarar av att motverka vissa typer av påväxt, medan de kan vara mindre effektiva mot andra typer av arter. Resultaten från Mälaren är dock intressant, där HO och BF var bäst på att motverka påväxt, trots att dessa färger har väldigt olika egenskaper. Det är således möjligt att insjöfärgens innehåll och egenskaper motverkar Mälarens påväxtarter lika effektivt som en hög koncentration av koppar- och zinkoxid. Pérez m.fl. (2015) beskriver hur Cu motverkar marina djur bättre än alger, vilket även vi till viss del kunnat se i denna studie, där Biltemas färger som innehåller en högre Zn-halt, fungerade bra mot alger på östkusten.

Som nämndes i kapitel 2.2 så är det inte viktprocenten av koppar- och zinkoxider som påverkar färgernas effektivitet mot påväxt, utan med vilken hastighet dessa ämnen läcker. Denna studie ger dock indikationer på att en högre ursprunglig halt av koppar- och zinkoxid medför ett större läckage, i synnerhet av kopparoxid.

I kapitel 2 beskrivs hur vattnets temperatur, salinitet och pH-värde kan inverka på både läckagehastighet och påväxt. Salthalten är den faktor som varierar mest mellan de olika lokalerna i studien. Det är därför troligt att det är salthalten som har haft störst inverkan på läckagehastigheten. Påväxten styrs av bottenfärgernas läckagehastighet av biocider och andra giftiga ämnen, detta medför troligtvis att saliniteten även blir den största faktorn som påverkar graden av påväxt. Enligt en studie av Kiil m.fl. (2002) så krävs det relativt stora skillnader i salinitet för att se en märkbar skillnad i läckagehastighet, vilket man även kan relatera till denna studie, där läckagehastigheten av framförallt Cu visar stora skillnader mellan ost- och västkusten. Kiil beskriver även att läckagehastigheten i bräckt- och sötvatten kan antas vara väldigt liten eller helt avta. Detta överensstämmer dock inte med resultaten från denna studie, som visar ett relativt omfattande läckage av Cu och Zn även i dessa vatten.

## 5.2 Cu- och Zn's läckagehastighet

Studien visar att läckaget av Cu och Zn generellt sett varierar mellan de olika lokalerna. I avsnitt 2.2.1 *Faktorer som influerar på läckagehastigheten* nämns att det finns ett antal faktorer som påverkar läckaget av Cu och Zn. Salinitet är den faktor som varierar mest vid de undersökta lokalerna medan pH-värde, temperatur och biofilm tros ha mindre en mindre påverkan av läckagehastigheten. Eftersom saliniteten är den faktor som varierar mest hos lokalerna kan man därmed anta att denna faktor står för den största skillnaden i läckaget.

Läckaget av Cu för samtliga färger visar tydliga skillnader hos de olika lokalerna. I Mälaren och på ostkusten var läckageskillnaden mindre men för läckaget på västkusten kan man se en större skillnad. Dessa skillnader följer troligtvis variationen i salinitet. Mälaren har sötvatten och ostkusten en salinitet runt 6 promille, medan västkusten har en salinitet på 25 promille. Detta är troligtvis en anledning till ett markant större läckage på västkusten. För BV och BO är skillnaderna märkbart mindre, troligtvis på grund av den lägre grundkoncentrationen av Cu i färgerna.

Läckaget av Zn är anmärkningsvärt, där olika färger visar olika resultat. Generellt sett är läckageskillnaden mindre för Zn mellan lokalerna jämfört med Cu, vilket kan betyda att de faktorer som påverkar läckaget har mindre inverkan för Zn. För BV och BO kan man se en liknande tendens på vad som nämnts för Cu, det vill säga att läckaget ökar med ökad salinitet. HO och IIS visar däremot motsatt resultat, här ökar läckaget med minskad salinitet. Man kan även se ökade och överlappande konfidensintervall för Zn, vilket sänker tillförlitligheten för dessa resultat.

### *Är CEPE metoden överskattande med hänsyn till salinitet?*

Enligt CEPE-metoden som nämnts i avsnitt 2.4.2 *Olika metoder för läckagemätning*, kan man med hjälp av en matematisk modell få ett värde för läckagehastigheten. Eftersom denna metod inte tar hänsyn till vattnets egenskaper, utan enbart bygger på uppskattningar, kan denna metod vara missvisande. I tabell 4 kan man se hur läckagehastigheten av Cu skiljer sig i förhållande till CEPE-metoden (E. Ytreberg, personlig kommunikation, 30 november 2015). CEPE-värdet för HO ligger relativt nära den med XRF-uppmätta läckagehastigheten för ostkusten, medan det för ISS överstiger värdet på västkusten. För BV och BO är däremot CEPE-värdena betydligt lägre på samtliga lokaler. Resultaten från denna studie visar en nedåtgående trend av Cu-läckaget från HO till BO för samtliga bottenfärger. CEPE-metoden visar en tämligen liknande kontinuitet, dock inte för IIS, som sticker ut markant. Jämförelsen mellan XRF- och CEPE-värdena visar generellt en större skillnad för fritidsbåtsfärgerna än fartygsfärgerna. Detta kan bero på den matematiska modellen av läckageberäkning för fartygsfärgerna är mer utvecklad alternativt att metoden är mer tillförlitlig för färger med högre grundkoncentration. Med stöd av resultaten från denna studie kan man således ifrågasätta om CEPE-metoden bör användas vid analys av en fartygsfärgs läckagehastighet.

Tabell 4. Här jämförs Cu-läckaget för de tre lokalerna med CEPE-värdena.

v4-v16	HO	IIS	BV	BO	
Västkusten	13,3	12,4	7,8	4,36	µg/cm <sup>2</sup> /dag
Ostkusten	8,2	8,2	5,1	3,1	
Mälaren	7,8	5,1	5,1	2,9	
CEPE	8,9	14,6	2,4	0,76	

### 5.3 Metoddiskussion

Metoden för att mäta påväxt som har använts i denna studie är framtagen av IPPIC och bygger på uppskattningar som gjorts med hjälp av bilder på panelerna, där skalan 1-4 använts för att beskriva påväxtens täckningsgrad. Det är därmed möjligt att påväxtanalysens resultat skulle sett annorlunda ut om man hade utökat skalan för bedömning av påväxt graden eller om påväxtens uppskattning hade utförts av en person med professionell kunskap.

Att mäta halten av tungmetaller i bottenfärger med hjälp av en XRF är en relativt ny metod. Mätningar av panelerna skedde innan sjösättning samt efter att panelerna tagits upp. Vid mätningarna placerades panelerna enligt ett mönster i XRF:en för kunna bestrålas på exakt samma punkt vid den andra mätningen. Det är dock möjligt att panelernas position vid den andra mätningen inte alltid överensstämde, utan skiftade någon millimeter, jämfört med den första mätningen. Detta kan ha bidragit till att vissa paneler fick ett något felaktigt resultat av Cu- och Zn-koncentrationer.

## 6 Slutsatser

I detta kapitel presenteras de slutsatser som studien har kommit fram till och vilka åtgärder som anses nödvändiga för att minska bottenfärgernas negativa miljöpåverkan. Här presenteras även förslag på ytterligare forskning som är nödvändig för att få en bättre förståelse för bottenfärgernas effektivitet och miljöpåverkan.

### 6.1 Påväxt - Rekommendationer av bottenfärgernas användning

Enligt resultaten från denna studie är det möjligt att använda samtliga biocidfärger på västkusten för att motverka påväxt. Påväxtens skillnad mellan Biltemas färger på denna lokal var relativt liten. Man kan därmed ifrågasätta om BVs kopparkoncentration på 13,5% verkligen är nödvändig för att motverka påväxten under en vanlig svensk fritidsbåtssäsong. Ur ett miljöperspektiv vore det därför bättre att använda BO på västkusten. Även på östkusten är BO till synes det bästa valet av bottenfärg eftersom att BF presterade väldigt dåligt på denna lokal och BV inte är tillåten. BF kan anses vara det naturliga valet av fritidsbåtsfärg i Mälaren då denna färg inte bara visade bäst resultat av dessa färger, utan även har den minsta miljöpåverkan.

Yrkesfärgerna HO och IIS får användas på fartyg på samtliga tre lokaler i studien, men man kan dock ifrågasätta om det är nödvändigt för fartyg som endast går i Östersjötrafik att använda färger med så pass höga halter av Cu och Zn. Fartygen som använder HO och IIS har dock en servicetid på flera år. De ges alltså inte samma möjlighet att avlägsna påväxt med hjälp av skrovrengöring på större fartyg som på fritidsbåtar. Påväxten på dessa fartyg blir därmed mer omfattande för varje år som går. Mer forskning behövs göras på detta område för att undersöka hur väl bottenfärger med en lägre halt av Cu och Zn som exempelvis BO och BV klarar av att motverka flerårig påväxt.

## 6.2 I vilken utsträckning påverkar saliniteten läckaget av Cu och Zn?

Studiens resultat för läckagehastigheten av Cu och Zn ger indikationer på att vattnets olika egenskaper påverkar läckaget. Vattnets salinitet har troligtvis den största inverkan på hur läckaget varierar mellan lokalerna. Detta är rimligt att anta eftersom att denna faktor varierar kraftigt mellan de olika lokalerna. Cu har visat relativt stora variationer mellan lokalerna och stödjer teorin om att läckaget ökar med ökad salinitet. Läckaget av Zn är svårare att tolka på grund av mindre variation mellan lokalerna och större konfidensintervall. Zn-läckaget för HO och IIS stödjer dock inte teorin om att läckaget ökar med ökad salinitet, utan har gett motsatt resultat. Det är därmed möjligt att salinitetens påverkan av läckaget för Cu är större än för Zn. I studien har man inte kommit fram till någon hypotes varför just dessa färger påverkas på detta vis. Fler studier som undersöker vilka faktorer som påverkar läckagehastigheten av Zn är därmed nödvändiga. Genom laborativa studier under mer kontrollerande förhållanden vad gäller pH-värde, temperatur och biofilm skulle man kunna få fram mer tillförlitlig data på vad som påverkar läckagehastigheten hos Zn.

Studiens resultat tyder på en tämligen bra tillförlitlighet för XRF-mätningarna jämfört med CEPE-metoden. Enligt Finnie, (2006) så överskattar CEPE-metoden läckagehastigheten av Cu. Detta stämmer till viss del överens med resultaten från denna studie. BO och BV visar emellertid att CEPE-metoden kraftigt underskattar läckagehastigheten, vilket till viss del urholkar CEPE-metodens tillförlitlighet. XRF- och CEPE-värdena skiljer sig relativt mycket i studien, framför allt hos fritidsbåtsfärgerna. Eftersom att CEPE-metoden är en matematisk modell som till stor del bygger på antaganden och XRF-metoden mäter reella värden hos tungmetallernas elektroner, är det rimligt att anta att XRF-värdena är mer tillförlitliga. XRF-metoden är dock relativt ny och mer forskning på dess tillförlitlighet behövs. En jämförelse mellan XRF- och DOME-metoden skulle troligtvis ge mer tillförlitlig data. I förhållande till CEPE-metoden är det dock troligt att XRF-metoden ger ett resultat som är närmare verkligheten.

## Referenser

- Arai, T., Harino, H., Ohji, M., Langston, W.J. (2009), "Exotoxicology of Antifouling Biocides". Tokyo: Springer Japan
- Callow, James A., Callow, Maureen E. (2011) "Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings". Nature Communications, March 11 2011, pp. 244.
- Chambers, L.D. Stokes, K.R. Walsh, F.C. Wood, R.J.K. (2006) "Modern approaches to marine antifouling coatings". Surface and Coatings Technology, Volume 210, Issue 6, 4 December 2006, pp. 3642–3652.
- Fabry, V.J., Seibel, B.A., Feely, R.A., Orr, J.C. (2008) "Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes". ICES Journal of Marine Science, Volume 65, Number 3, pp. 414-432.
- Finnie, Alistair.A. (2006) "Improved estimates of environmental copper release rates from antifouling products". Biofouling, 22:5, pp. 279-291.
- Guardiola, F. A., Cuesta, A., Meseguer, J., Esteban, M.A. (2012) "Risks of Using Antifouling Biocides in Aquaculture". International Journal of Molecular Sciences, Volume 13, Issue 2, pp. 1541-1560.
- International Print and Printing Ink Council, (2011) "Efficacy Evaluation of Antifouling Products"
- Karlsson, J., Breitholtz, M., Eklund, B. (2006) "A practical ranking system to compare toxicity of anti-fouling paints". Marine Pollution Bulletin 52, 2006, pp. 1661-1667.
- Kiil, S., Weinell, C.E., Pedersen, M.S., Dam-Johansen, K. (2002) "Mathematical modelling of a self-polishing antifouling paint exposed to seawater: A parameter study". Trans IChemE, Volume 80, Part A, January 2002, pp. 45-52.
- Kylin H., Haglund K. (2010) "Screening of Antifouling Biocides Around a Pleasure Boat Marina in the Baltic Sea After Legal Restrictions". Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, October 2010, Volume 85, Issue 4, pp. 402-406.
- Kwok, K.W.H., Leung, K.M.Y (2005) "Toxicity of antifouling biocides to the intertidal harpacticoid copepod *Tigriopus japonicus* (Crustacea, Copepoda): Effects of temperature and salinity". Marine Pollution Bulletin 51, 2005, pp. 830-837.
- Morton, L.H.G., Greenway D.L.A., Gaylarde C.C., Surman S.B. (1998) "Consideration of some implications of the resistance of biofilms to biocides". International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 41, Number 3, 1 April 1998, pp. 247-259(13)
- Pérez, M., García, M., Blustein, G. (2015) "Evaluation of low copper content antifouling paints containing natural phenolic compounds as bioactive additives". Marine Environmental Research, Volume 109, August 2015, pp. 177-184.
- Thomas K.V., Brooks S. (2009) "The environmental fate and effects of antifouling paint biocides". Biofouling, 26:1, pages 73-88.
- Yebra, Diego. M. Kiil, S. Dam-Johansen, K. (2004) "Antifouling technology - past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings". Progress in Organic Coatings, Volume 50, Issue 2, July 2004, pp. 75–104.

Ytreberg E., Karlsson, J. Eklund, B (2010) “Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater”. *Science of The Total Environment*, Volume 408, Issue 12, 15 May 2010, pp. 2459–2466.

Ytreberg, E., Lundgren L., Bighiu, M.A., Eklund, B. (2015) “New analytical application for metal determination in antifouling”. *Talanta*, Volume 143, pp. 121-126.