

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET
BIOLOŠKI ODSJEK

UTJECAJ PROTUOBRAŠTAJNIH BOJA NA MORSKE ORGANIZME

THE IMPACT OF ANTIFOULING PAINTS ON MARINE ORGANISMS

SEMINARSKI RAD

Korina Ujčić
Preddiplomski studij biologije
(Undergraduate Study od Biology)
Mentor: izv. prof. dr. sc. Petar Kružić

Zagreb, 2017.

SADRŽAJ

1	UVOD	2
2	OBRAŠTAJ.....	3
3	POVIJESNI REGLED PROTUOBRAŠTAJNIH METODA	5
4	UTJECAJ PROTUOBRAŠTAJNIH BOJA NA MORSKE ORGANIZME	7
4.1	Tributil kositar (TBT).....	7
4.2	Bakar (Cu)	9
4.3	'Booster' biocidi	12
5	RAZVOJ NOVIH METODA ZAŠTITE OD OBRAŠTAJA.....	14
6	LITERATURA.....	16
7	SAŽETAK.....	18
8	SUMMARY	19

1 UVOD

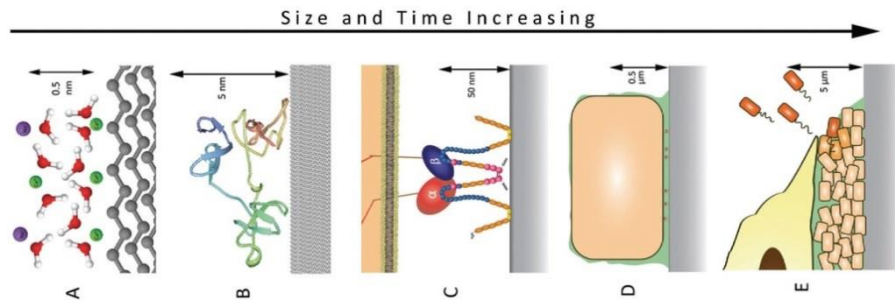
Površine svih tijela uronjenih u vodeni okoliš, kao što su cijevi, kablovi, građevinske konstrukcije, platforme, plovila i ribarski alati, s vremenom postanu mjesto pričvršćivanja, rasta i razmnožavanja organizama te takvo nakupljanje organizama naziva se obraštaj. Čovjeku najveći problem predstavlja obraštaj na plovilima. Zbog nakupljanja organizama nastaje neravna površina koja povećava trenje te tako usporava plovidbu i uzrokuje veću potrošnju goriva i veću koncentraciju ispuštenih štetnih plinova. Osim toga, postoji i opasnost od prijenosa neautohtonih vrsta na nova područja. Problem obraštaja odavno se pokušava riješiti nanošenjem različitih protuobraštajnih kemikalija i premaza na dijelove plovila koji su uronjeni u vodu, no s vremenom se počelo primjećivati da većina tih sredstava nema samo utjecaj na organizme koji se pojavljuju u obraštaju, već imaju i negativan utjecaj na okoliš i organizme u njemu. Uočeno je da u zatvorenim vodama kao što su marine, u kojima je prisutnost i promet plovila izrazito velik, a miješanje vode izrazito mala, dolazi do promjene u sastavu zajednice te smanjenja biomase organizama. Također, uočen je utjecaj na rast, razvoj i reprodukciju mnogih vrsta, utjecaj na druge funkcije organizma te povećanje mortaliteta. Uzrok tome je oslobađanje velike količine štetnih kemikalija iz protuobraštajnih premaza s brodova u okolno more. Dugotrajna izloženost ovakvom utjecaju dovodi do poremećaja prirodne ravnoteže na kontaminiranom području. Kako bi se negativan utjecaj na živi svijet smanjio, ili u potpunosti uklonio, traže se nove metode zaštite brodskih površina koje će isključivo sprječavati pričvršćivanje organizama bez otpuštanja tvari u okoliš. Na taj bi se način spriječila opasnost od gubitka raznolikosti vrsta koja je izuzetno važna za ravnotežu ekosustava.

2 OBRAŠTAJ

Na površine objekata uronjenih u vodeni okoliš s vremenom se pričvršćuju različiti organizmi koji se rastom i razmnožavanjem nagomilaju i tvore obraštaj. Obraštaj uglavnom čine male sedentarne vrste, ali ponekad se nađu i mobilne vrste, kao što su rakovi, zmijače i paraziti. [Chambers i sur. 2006] Najveću štetu čovjeku radi obraštaj na brodovima mijenjajući površinu trupa tako što stvara neravnine i povećava hrapavost. To povećava trenje i uzrokuje veću potrošnju goriva i pojačano ispuštanje štetnih plinova u atmosferu. Procjenjuje se da je nakon nekoliko mjeseci nakupljanja obraštaja potrebno 45% više goriva kako bi se održavala brzina plovidbe. [Magin i sur. 2010] Osim toga, obraštaj na brodovima predstavlja jedan od načina prijenosa novih vrsta sa jednog područja na drugo. Tako donesene alohtone vrste mogu napraviti veliku štetu u ekosustavu sudjelovanjem u kompeticiji za prostorom i hranom, mijenjajući hranidbeni lanac, mijenjajući okolišne uvjete (npr. čistoću vode), ukoliko prerastu postojeće vrste ili slično. Na primjer, *Mytilus galloprovincialis* Lamarck (mediteranska dagnja) je autohtona u Sredozemnom, Crnom i Jadranskom moru, a kroz obraštaj se proširila na ostala područja s umjerenom klimom, uglavnom u blizini marina gdje je učestali promet brodova. Mediteranska dagnja zamjenjuje autohtone vrste školjkaša na tim područjima zbog čega ima utjecaj na čitavu bentičku zajednicu. Drugi primjer je azijska vrsta *Undaria pinnatifida* (Harvey) Suringar (morska trava Wakame) koja je putem obraštaja unesena u Australiju, Novi Zeland, Sjevernu Ameriku i Argentinu. Velika prisutnost ove trave usporava rast školjkaša te prerasta kaveze i konop za uzgoj ribe i školjkaša što ima loš utjecaj na marikulturu. [Jackson 2008] *Carcinus maenas* Linnaeus (bočati rak) autohton je u Europi i sjevernoj Africi, a prenesen je u Australiju, Južnu Afriku i SAD. Veliki je predator te smanjuje biomasu ostalih vrsta rakova i nekih školjkaša na novom području. Ove tri vrste spadaju među 100 najopasnijih invazivnih vrsta unesenih putem obraštaja. [Jackson 2008]

Opstanak organizama u obraštaju na potopljenoj površini broda zahtijeva prilagodbe na promjenu temperature i saliniteta te na tok vode prilikom plovidbe koji bi ih isprao s trupa. Formiranje obraštaja najčešće se opisuje u četiri sloja. Organske molekule (polisaharidi, proteini, proteoglikani) i anorganski spojevi se brzo akumuliraju na površinama i stvaraju temeljni sloj. Na njemu se razvijaju bakterije i diatomeje koje tvore mikrobnii biofilm i koje izlučuju ljepljive muko-polisaharide. Temeljni sloj te hrapavost i ljepljivost mikrobnii kolonija olakšavaju hvatanje većih čestica i organizama, kao što su spore alga, gljivice i praživotinje. Zatim slijedi pričvršćivanje i rast većih morskih beskralješnjaka, rakova, crva,

priljepaka, mekušaca, spužvi, mahovnjaka i morskih trava. [Juraga i sur. 2007] [Yebra i sur. 2004] Proces nastanka obraštaja prikazan je na slikama 1a i 1b ispod teksta.



Slika 1a. Proces formiranja obraštaja na potopljenim površinama kroz vrijeme.

[Magin i sur. 2010]

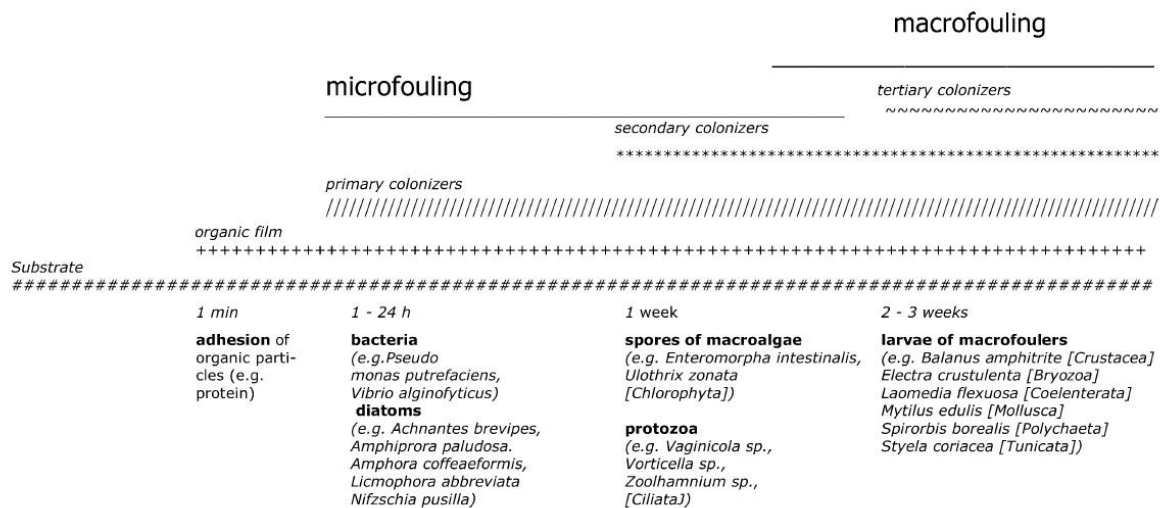


Fig. 4. Temporal structure of settlement (after [35], with permission of Inter-Research Science Publisher).

Slika 1b. Proces formiranja obraštaja na potopljenim površinama kroz vrijeme.

[Yebra i sur. 2004]

Procjenjuje se da je pronađeno više od 4000 vrsta morskih organizama koji stvaraju kolonije u obraštaju i koji su u stalnoj međusobnoj interakciji. Tipične karakteristike makroobraštaja su brza metamorfoza i brza stopa rasta te velika prilagodljivost supstratu i promjenjivim okolišnim uvjetima. [Yebra i sur. 2004]

Kako bi se spriječila kolonizacija organizama, osmišljene su različite metode protiv njihovog nakupljanja. One mogu funkcionirati na način da sprječavaju već prve stadije nastanka obraštaja, odnosno adheziju bakterija i stvaranje biofilma, ali mogu djelovati i na organizme koji se kasnije vežu na biofilm. U mnogim protuobraštajnim sredstvima koriste se biocidi koji najčešće služe za ubijanje organizama dok se drugim sredstvima organizmi ne

ubijaju, već se mijenja kemizam ili struktura površine tako da im se samo onemogućí pričvršćivanje. [Chambers i sur. 2006]

Iako se sredstva nanose na površine kako bi ih se zaštitilo od obraštaja, veliki problem nastaje ako se kemikalije otpuštaju u okoliš i tako počnu nanositi štetu ostalim organizmima izvan obraštaja. U okoliš kemikalije mogu dospjeti otapanjem u morskoj vodi direktno s premazane površine nakon čega ih difuzija i struja mogu prenijeti na područje udaljeno od izvora, a mogu se i oguliti s površine pa u kratkom vremenu potonuti i kontaminirati morsko dno.

3 POVIJESNI REGLED PROTUOBRAŠTAJNIH METODA

Postoje dokazi da je već u 5.st.pr.Kr. primijećeno da na plovilima nastaje obraštaj koji usporava i otežava plovidbu te da se od tada traže sredstva koja će spriječiti pričvršćivanje organizama. Već su stari Grci počeli istraživati čime bi mogli premazati drvo kako bi dobili površinu na koju se organizmi neće prihvatiti. [Yebra i sur. 2004] Prve ideje bile su nanošenje katrana, voska, olovnih oplata, arsena i sumpora miješanih s uljem, katrana s mješavinom loja i smole, bakra te mješavina dobivenih od pčelinjeg voska, pšeničnog alkohola, usitnjenog stakla, vapna, lijevanog kositra, cinka, željeznog sulfida, bubrežnog loja, asfalta, ili ribljeg ulja. Ovi premazi su se koristili do 18. stoljeća, kada su se razvile novije, modernije metode. [Juraga i sur. 2007]

U 18. stoljeću, najbolja poznata zaštita od obraštaja bile su bakrene podloge, ali zbog korozije do koje bi došlo u reakciji bakra i morske vode te korozivnog djelovanja bakra na čelik kada su se počeli proizvoditi čelični brodovi, bilo je nužno pronaći nova, prirodnija sredstva. Od tada su se ideje za zaštitu brodskih površina brzo razvijale te je do 1870. godine bilo poznato više od 300 protuobraštajnih premaza. Iz većine tih premaza su se otpuštale otrovne tvari (biocidi) kojima su se ubijali organizmi. Najčešće su biocidi bili teški metali (olovo, arsen, živa), koji su dodavani kako bi smanjili korozivno djelovanje morske vode na bakar.

Kroz 19. i 20. stoljeće, razvila su se djelotvornija sredstva za zaštitu od obraštaja. Olovo, koje se koristilo kao biocid i antikorozivno sredstvo, zamijenjeno je cinkom i aluminijem, a sintetizirani su i organokositreni spojevi. Najčešće korišteni organokositreni spojevi su tributil kositar (TBT) i trifenil kositar (TPT). TBT se prvi put koristio 1976. [Jackson 2008] Najčešće korišteni pesticidi su Diuron i Zineb. Već krajem 1990-ih godina, TBT je izbačen iz upotrebe i u mnogim državama zabranjen zbog velike toksičnosti ne samo

prema vrstama u obraštaju, već i prema ne-ciljanim vrstama koje se nalaze u okolišu. [Price i sur. 2013]

Od 1990-ih godina razvijaju se metode koje će biti učinkovite kao protuobraštajna zaštita, a čiji će utjecaj na okoliš biti što manji. Koriste se dvije skupine premaza – biocidni antivegetativni premazi i neobraštajući premazi. Biocidni antivegetativni premazi sadrže biocide koji zbog otpuštanja ipak imaju negativan utjecaj na okoliš. Oni se koriste s razgradivim pojačivačima biocida ('booster' biocidi). [Juraga i sur. 2007] Glavno biocidno sredstvo koje se koristi u premazima je bakar. Spojevi bakrenog oksida postali su popularni nakon zabrane TBT-a.

Neobraštajući premazi ne oslanjaju se na biocide i ne otpuštaju otrovne tvari u okoliš zbog čega su prihvatljiviji s ekološkog gledišta. Koriste se silikonski premazi (na primjer Silic One), fluorirani premazi i hidrogel koji površini premaza daje svojstva poput vode. Glatkoća silikonskih premaza otežava pričvršćivanje organizama, ali ipak zahtjeva i bržu plovidbu koja bi ih ispirala s površine. Na brodovima koji plove sporije, sila nije dovoljna da bi površina ostala čista, već neki organizmi mogu ostati pričvršćeni. Drugi oblik neobraštajućih premaza koji ne sadrže biocide su polimeri koji sadrže fluor, kao što su fluoroakrilatni kopolimeri. Oni djeluju tako da sprječavaju pričvršćivanje temeljnih slojeva obraštaja mijenjajući kemizam površine. Prednost neobraštajućih premaza je u tome što ne sadrže teške metale i druge toksične biocide koji bi se otpustili u okolnu morsku vodu i zbog toga su ekološki prihvatljiviji kao protuobraštajna sredstva. Naravno, takvi premazi su i puno skuplji od ostalih. [Juraga i sur. 2007]

Novije metode koje se razvijaju uključuju nove oblike polimera, biološke boje i površine dobivene po uzoru na morske organizme te elektrovodljive premaze. [Juraga i sur. 2007] Jedan od polimera koji se koriste je polietilen glikol (PEG), koji je hidrofilni polimer. On čvrsto veže molekule vode na sebe i onemogućuje vezanje drugih proteina koji bi stvorili temeljni sloj za prihvaćanje organizama. PEG se može staviti u boju ili se može pričvrstiti na površinu broda pomoću adhezivnih proteina koji su sintetizirani po uzoru na proteine nekih školjkaša. Proučavajući neke morske organizme, na primjer koralje, moguće je identificirati tvari koje sprječavaju nastanak obraštaja na njima te se na temelju toga biocidi iz premaza mogu zamijeniti enzimima i tehnologijama koje će ometati pričvršćivanje organizama. Na primjer, koriste se peptidi koji sprječavaju adheziju organizama i dušikov oksid koji potiče lizu stanica. [Chambers i sur. 2006] Još jedan način oponašanja živog svijeta je stvaranje površina koje su slične epidermi morskih organizama, a na kojima su bitne i strukturne i kemijske osobine. Primjeri mikrostruktura koje onemogućuju prihvaćanje organizama su koža

morskog psa sa plakoidnim ljuskama, sustav izbočina i žljebova u koži kitova te mikrotopografska struktura na ljušturama školjkaša i oklopu rakova. Još jedan primjer je stvaranje Lotus-efekta na površini, koja zbog velike hidrofobnosti odbija prihvaćanje organizama. [Chambers i sur. 2006] Kao zaštitu protiv obraštaja, neki organizmi, na primjer spužve, alge, žarnjaci, bodljikaši, plaštenjaci, mahovnjaci i druge, koriste kemijske spojeve, odnosno sekundarne metabolite. Moguće je sintetizirati tvari koje će oponašati takvu vrstu zaštite. [Chambers i sur. 2006] Osim ovih metoda, mogu se koristiti elektrovodljivi premazi kod kojih prilikom hidrolize morske vode i reakcijom s Cl^- ionima nastaju ClO^- ioni s antivegetativnim djelovanjem. Struja koja prolazi kroz sloj premaza privlači ione koji tada tvore tanak sloj. S obzirom da ne dolazi do otpuštanja čestica, premaz ostaje gladak. Prednost ovakvog premaza je u tome što oni reagiraju s tvarima iz morske vode i ne uzrokuju kontaminaciju mora. [Juraga i sur. 2007]

4 UTJECAJ PROTUOBRAŠTAJNIH BOJA NA MORSKE ORGANIZME

Široko rasprostranjena upotreba toksičnih biocida u protuobraštajnim bojama dovela je do visoke razine kontaminacije okoliša i velikog utjecaja na ne-ciljane morske zajednice. S obzirom da morski organizmi na nižim trofičkim razinama akumuliraju toksične tvari, one se preko hranidbenog lanca prenose i na više trofičke razine. Različite vrste organizama mogu podnijeti različitu koncentraciju tvari u organizmu prije nego one počnu imati negativno djelovanje. Ukoliko koncentracija toksičnih tvari unesenih u organizam premaši koncentraciju koju određena vrsta može detoksificirati i izlučiti, dolazi do redukcije metaboličkih funkcija. Dostupnost tvari ovisi o okolišnim uvjetima, kao što su temperatura i pH, te o sposobnosti tih tvari da se vežu za sediment. Remobilizacija iz sedimenta zbog prirodnih ili antropogenih utjecaja, kao što su bioturbacije i povlačenje mreža, dovodi do ponovnog oslobađanja biocida u vodeni stupac. Nekada su se sredstva protiv obraštaja birala prema učinkovitosti i cijeni, a danas se posebno pazi i na ekološki utjecaj. Neki od spojeva koji rade velike štete u okolišu i čija bi se upotreba trebala maksimalno smanjiti su tributil kositar (TBT), bakar i biocidi koji se otpuštaju u morsku vodu. [Chambers i sur. 2006]

4.1 Tributil kositar (TBT)

Tributil kositar (tri butyltin, TBT) je grupa organokositrenih spojeva koji sadrže $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$ skupinu. Ti su spojevi slabo topljivi u vodi i zbog svoje težine se brzo talože na

morsko dno. U sedimentu im životni vijek može biti do 30 godina zbog čega mogu vršiti utjecaj na organizme kroz dugo vrijeme. Toksičnost TBT spojeva je jako velika te je primijećeno da na neke organizme utječe već i koncentracija od 1ngL^{-1} morske vode. Kada se otpusti iz premaza, TBT brzo apsorbiraju bakterije i alge, ili se adsorbira na raspršene čestice u vodi. Posljedica toga je i brza ugradnja u tkiva zooplanktona koji se hrani filtriranjem te se hranidbenim lancem prenosi do viših organizama, riba, sisavaca i morskih ptica. [Antizar-Ladislao 2008]

TBT dokazano utječe na rast, razvoj, reprodukciju i preživljavanje mnogih morskih organizama od bakterija do riba i sisavaca. Primjerice, jako visoke koncentracije TBT-a u okolišu uzrokuju inhibiciju kalcifikacije kod kamenica te redukciju rasta (npr. *Crassostera gigas* Thunberg). [Alzieu 2000] Također, primijećena je redukcija zajednica nekih mekušaca. TBT, za razliku od anorganskog kositra, ima veliku mogućnost otapanja masti, što im omogućuje transport kroz biomembrane i djelovanje unutar stanice. Područja najviše ugrožena TBT-om su marine u kojima je veliki promet plovila, a koncentracije TBT-a u površinskim vodama i sedimentu koreliraju sa intenzivnošću prometa. Zbog pasivnog transporta, uočen je utjecaj i na organizme koji nisu nastanjeni na području gdje je izvor (vruća točka) zagađenja pa je tako koncentracija TBT-a pronađena u ribama sa 1000 do 1800 metara dubine slična koncentraciji u ribama obalnih voda. Osim pasivnim transportom kroz okoliš, TBT se prenosi i na više trofičke razine kroz hranidbenu mrežu, a prisutnost je uočena i u sisavcima i morskim pticama. TBT se taloži u sedimentu gdje mu je životni vijek znatno dulji nego u stupcu vode. Kada se 1980-ih primijetilo da je koncentracija TBT-a u moru izuzetno velika, neke su države zabranile upotrebu na brodovima manjim do 25 metara, a 2003. je zabranjena upotreba i za veće brodove u EU. [Dafforn i sur. 2011] [Jackson 2008]

Kada TBT dospije u morsku vodu, vrlo brzo se taloži u sedimentu. Primjećuje se da uzrokuje promjene u strukturi zajednica makrofaune (mnogočetinaši, rakovi, mekušci, bodljikaši) i meiofaune (oblići, veslonošci) te mikrobnih zajednica sedimenta. Uzrokuje smanjivanje biomase već pri koncentracijama od $30\text{-}137\mu\text{mol TBT/m}^2$ sedimenta. Također utječe na brojnost i raznolikost vrsta, smanjujući ih u odnosu na nezagađena područja. Različite vrste različito reagiraju na TBT. Istraživanje je pokazalo da su najotpornije vrste one koje u životnom ciklusu imaju presvlačenje, a najosjetljivije vrste bodljikaši. TBT također ima utjecaj na tok pojedinačnih nutrijenata iz sedimenta mijenjajući njihovu dostupnost organizmima. [Antizar-Ladislao 2007]

Na morskom dnu živi puno organizama (školjkaši, puževi, rakovi, spužve) te su svi oni izloženi utjecaju TBT-a koji se taloži u sedimentu. Na primjer, primijećene su promjene u

reprodukciji školjkaša pri koncentraciji TBT-a preko 20ngL^{-1} . Izloženost TBT-u povisuje koncentraciju testosterona u ženjkama školjkaša. Pretpostavlja se da TBT inhibira pretvorbu testosterona u 17E estradiol. Čak i manja izloženost TBT-u može uzrokovati deformacije školjaka i imposeks kod puževa. Pri koncentraciji od približno 1ngL^{-1} uočene su značajne promjene spolnosti kod Gastropoda. Dolazi do imposeksa (npr. kod vrste *Nucella lapillus* Linnaeus pri koncentraciji od $7\text{-}12\text{ngL}^{-1}$), odnosno pojave muških spolnih osobina kod ženki: formira se vas deferens, naraste penis, dolazi do sterilizacije i blokiranja jajovoda i akumulacije jaja te posljedično i pada novačenja populacije. [Abidli i sur. 2009] TBT ima utjecaj i na embriogenezu i rast larvi te je primijećena inhibicija fertilizacije pri koncentraciji od $100\ \mu\text{gL}^{-1}$ i potpuna smrtnost ličinki nakon 12 dana izloženosti koncentraciji od 200ngL^{-1} . TBT pokazuje veću toksičnost za puževe u moru nego u slatkim vodama. [Antizar-Ladislao 2007]

TBT utječe i na ribe i sisavce koji su izloženi direktno TBT-u iz vode, kao i kroz kontaminiranu hranu. Često su pronađene velike koncentracije u tuni te u većim koncentracijama u morskim sisavcima, pticama pa i čovjeku. Visoke koncentracije TBT-a remete rast i razvoj ribe i sisavaca te im oslabljuje imunološki sustav zbog čega postaju podložne infekcijama. Posebno se primjećuje utjecaj na funkcioniranje jetre. Jaja kalifornijske pastrve ubija izloženost koncentracijama od 5ppb već nakon 10 do 12 dana. Čak i manje koncentracije remete rast i razvoj mladih pastrvi, a učinci su uočeni i na jetri, kao i na rožnicama očiju. TBT može poremetiti koncentracije hormona i imunološki sustav kod sisavaca pa tako i kod čovjeka. Kod laboratorijskih miševa je uočeno i karcinogeno djelovanje. [Antizar-Ladislao 2007]

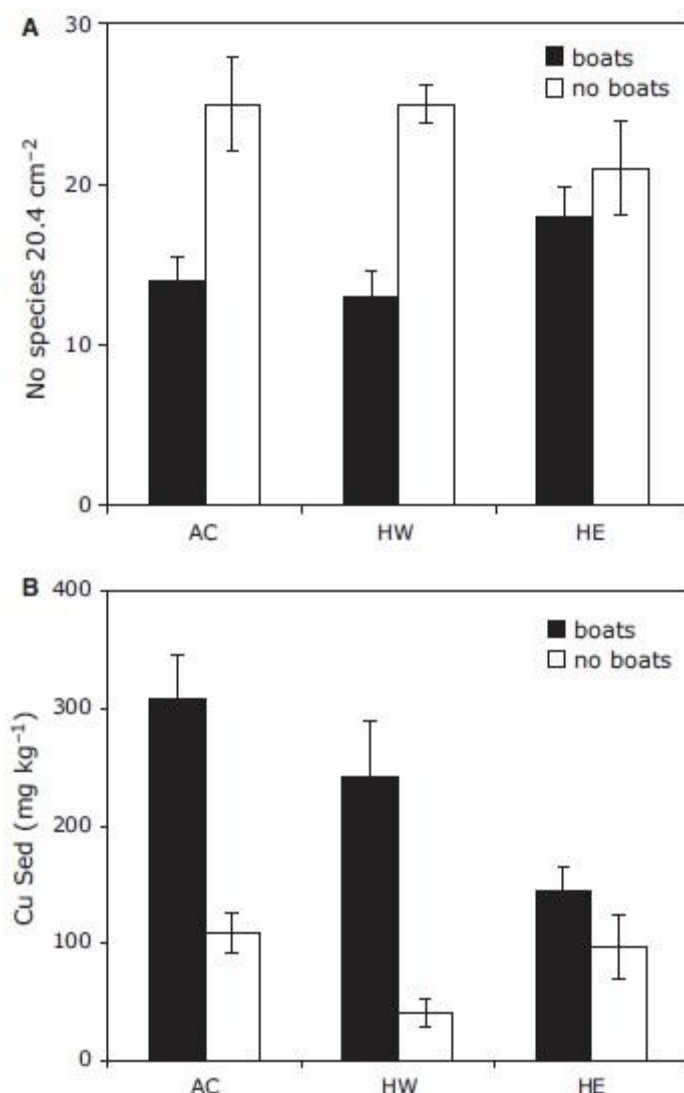
4.2 Bakar (Cu)

Bakar se kao biocid u protuobraštajnim sredstvima koristio već u 18. i 19. stoljeću te se pokazao kao vrlo efikasan biocid, ali kratkog trajanja te je trebalo često čistiti brod. Nakon zabrane TBT-a, bakar se uz cink i organske spojeve, počeo sve više upotrebljavati. Iako je esencijalan element u prirodi, otpuštanjem s plovila u morski okoliš i taloženjem u sedimentu povećava se njegova koncentracija iznad granice koju organizmi mogu podnijeti. Najveći utjecaj bakra, kao i ostalih protuobraštajnih spojeva, je u marinama zbog puno brodova sa kojih se spojevi otpuštaju u more te zbog slabijih struja koje ne miješaju vodeni stupac. Normalne koncentracije bakra u morskom okolišu variraju između $0,5$ i $3\ \mu\text{gL}^{-1}$ morske vode, dok u kontaminiranom području može porasti i do $21\ \mu\text{gL}^{-1}$. S obzirom da se bakar taloži u

sedimentu, ima veliki utjecaj na bentičke zajednice kojima je sediment važan za život. Povećane koncentracije bakra u sedimentu uzrokuju manju raznolikost vrsta i biomasu, te veću dominaciju pojedinih vrsta u odnosu na druge. Proučavanjem zajednica na područjima s različitim intenzitetom prometa i sa različitim intenzitetom morskih struja, odnosno različitom koncentracijom bakra koji će dospjeti u sediment, može se primijetiti razlika u sastavu zajednica, promjene u dominaciji vrsta te promjene u rastu i razvoju organizama. [Neira i sur. 2014]

Najveći utjecaj bakra javlja se u zatvorenim vodama, kao što su marine, gdje su prisutnost i promet plovila intenzivni, a struja i miješanje mora slabi. Zbog toga se bakar, nakon što se otpusti s površine broda, lako taloži u sedimentu te se tamo dugo zadržava. Na taj način ima veliki utjecaj na mikrofaunu i makrofaunu bentosa. Studije su pokazale da se na područjima gdje je koncentracija bakra visoka javlja manji broj vrsta, odnosno manja raznolikost organizama, što se vidi i na primjeru situacije u San Diegu na slici 2. Može se primijetiti da je na područjima s brodovima znatno veća koncentracija bakra u sedimentu te da je u skladu s time prisutan manji broj vrsta, dok područje bez brodova i s manjom kontaminacijom bakrom pokazuje veću raznolikost vrsta. [Neira i sur. 2014]

Benthic communities associated with Cu contamination



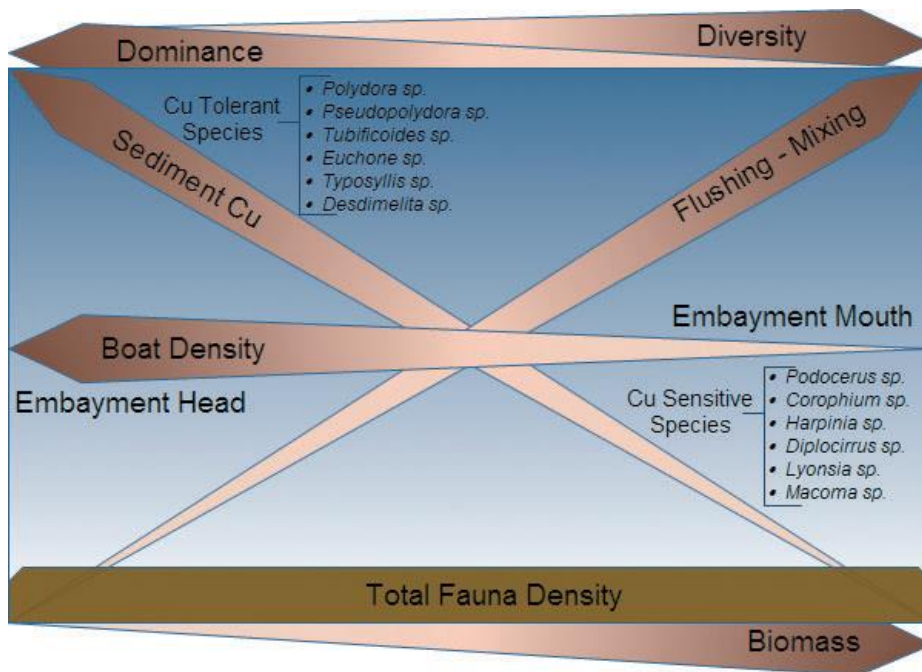
Slika 2. Broj vrsta makrofaune (graf A) i koncentracija bakra u sedimentu (graf B) na područjima sa (crno) i bez (bijelo) brodova na tri lokacije u San Diego (California).

[Neira i sur. 2014]

Važno je napomenuti da različite vrste organizama imaju različite granične vrijednosti za koncentraciju bakra u okolišu prije nego počne štetno djelovati na njihov organizam. Pokazalo se da koncentracija bakra koja prelazi graničnu vrijednost kod pojedine vrste inhibira aktivnosti probavnih proteaza, esteraza, lipaza te alfa- i beta-glukozidaza. Najosjetljiviji na utjecaj bakra su organizmi sa malom enzimatskom aktivnošću, niskom koncentracijom aminokiselina i visokim pH vrijednostima. Prema tome, pokazalo se da su, na primjer, bodljikaši podložniji utjecaju kontaminacije bakrom nego mnogočestinaši. [Chen i sur.

2002] Također, povećana koncentracija bakra može spriječiti prihvaćanje ličinki koralja, reducirati rast i uzrokovati abnormalnosti stanica diatomeja.

Utjecaj bakra na sastav zajednice u područjima s velikom gustoćom brodova prikazan je na slici 3. Zatvorene vode, kao što su marine, karakterizira veća gustoća brodova i slabije miješanje vodenog stupca što omogućuje taloženje veće koncentracije bakra iz protuobraštajnih boja u sediment, dok područja izvan marine, gdje je promet brodova manji i gdje su struje i miješanje vodenog stupca veći, karakterizira manja koncentracija bakra u sedimentu. Zbog toga, u marinama se javlja manja raznolikost vrsta, manja biomasa i veća dominacija, dok se izvan marina raznolikost vrsta i biomasa povećavaju, a dominacija se smanjuje. Promatrajući zajednice unutar i izvan marine moguće je izdvojiti neke vrste koje su tolerantne ili osjetljive na povećanu koncentraciju bakra. [Neira i sur. 2014]



Slika 3. Shematski prikaz utjecaja bakra u okolišu.

[Neira i sur. 2014]

4.3 'Booster' biocidi

'Booster' biocidi su skupina spojeva koji djeluju drugačije od biocida koji sadrže teške metale. Umjesto da ometaju endokrine sustave kod životinja, 'booster' biocidi imaju herbicidno djelovanje. Na primjer, biocidi Diurion i Irgarol 1051 ometaju primarne fotokemijske reakcije fotosinteze na način da ometa QB mjesto vezanja na proteinu D1. [Price i sur. 2013] Ta sekvenca aminokiselina za mjesto vezanja na proteinu D1 je prisutna kod 98%

viših biljaka te kod 85-90% vrsta koje imaju fotosustav II (PSII) (alge, morske cvjetnice) što znači da će prisutnost 'booster' biocida u morskom okolišu imati utjecaj na organizme koji stvaraju uvjete za život pod morem. S obzirom da tako 'booster' biocidi sprječavaju osnovnu funkciju primarnih producenata koji su na dnu hranidbene mreže, to utječe na sve ostale organizme i cijeli ekosustav. Jedan od primjera širokog utjecaja 'booster' biocida je sprječavanje fotosinteze kod zooksantela, algi koje žive u simbiozi sa koraljima. Posljedica toga je umiranje koralja zbog manjka kisika te još brže propadanje osjetljivih koraljnih grebena. Drugi booster biocidi su pokazali djelovanje na široki raspon bakterija, diatomeja, gljiva i alga. [Yebra i sur. 2004] Među 'booster' biocidima još spadaju bakrov piriton, benzmetilamid, fluorofolpel, polyphase, pyridone-triphenylborane, TCMS, TCMTB, tolyfluanid.

Degradacija Irgarola 1051 u sedimentu je sporo (u anaerobnim uvjetima je još i sporije), zbog čega se dugo zadržava i dugo utječe na okolinu. Učinak booster biocida je reverzibilan, što znači da je moguće smanjiti njihov utjecaj i povratiti kvalitetu vode i ekosustava ukoliko se uklone iz okoliša. Primjerice, 2001. godine u Ujedinjenom Kraljevstvu su, zbog velikih šteta koje su nanijeli Irgarol i Diuron, ograničili upotrebu tvari koje se smiju koristiti u protuobraštajnim bojama za manje brodove (brodove do 25m) na 3 spoja: diklorofluanid, cink piriton i zineb. Kontrola kvalitete vode pokazala je da se koncentracija Irgarola smanjila, što znači da je ovakvo ograničenje učinkovito i poželjno. Upotreba biocida je regulirana u mnogim državama, ali te regulacije variraju od države do države. Na slici 4 je prikazana regulacija korištenja različitih biocida na brodovima manjim od 25m u nekim europskim državama iz 2002. godine. [Price i sur. 2013]

	United Kingdom	France (*)	Greece (*)	Spain (*)	Sweden	Denmark (b)	Netherlands (b)
Copper(I) oxide	+	+	+	+	+	+	+
Copper thiocyanate	+	+	-	-	+	+	+
Cu powder	-	-	-	-	+	+	-
Chromium trioxide	-	-	-	-	-	-	+
Diuron	-	+	+	+	-	-	+
Irgarol 1051	-	+	+	+	+	-	+
Zinc pyrrithione	+	+	+	+	-	+	-
Dichlofluanid	+	+	+	+	-	-	+
TCMTB	-	-	-	-	-	-	-
Chlorothalonil	-	+	+	-	-	-	-
TCMS pyridine	-	-	-	-	-	-	-
SeaNine 211	-	-	-	+	-	+	-
Ziram	-	-	+	-	-	-	+
Zineb	+	-	-	-	-	-	+
Folpet	-	-	+	-	-	-	-
Total (booster biocides)	3	5 (*)	7 (*)	5 (*)	1	2	5

Slika 4. Regulacija korištenja biocida na brodovima manjim od 25 metara u nekim europskim državama (2002. godina).

[Price i sur. 2013]

2008. godine, Međunarodna pomorska organizacija (IMO) je stavila na snagu konvenciju o protuobraštajnim sredstvima kojima je zabranjeno nanošenje i prisutnost TBT-a na svim brodovima te uplovljavanje brodova premazanih TBT-om u marine država Europske Unije. Tada je i u Hrvatskoj prihvaćena zabrana korištenja TBT-a. TBT su zabranili i Japan, Australija, Novi Zeland i Kanada. [16] U Europskoj Uniji je uvedena nova regulacija koja nalaže da do 1. siječnja 2018. godine svi proizvođači moraju zatražiti odobrenje za sve protuobraštajne proizvode koje sadrže bakar. U budućnosti će se odobrenje morati zatražiti i za proizvode koji sadrže cinkov pirition. Također, svaka država će morati odobriti prodaju i korištenje ovih proizvoda. [15]

5 RAZVOJ NOVIH METODA ZAŠTITE OD OBRAŠTAJA

U novije vrijeme, sve se više pažnje posvećuje traženju novih metoda zaštite od obraštaja koje će biti učinkovite, a istovremeno neće štetiti okolišu. Zato su se, umjesto sredstava koja otpuštaju biocide, počeli koristiti premazi bez biocida ili graditi drugačije površine broskog trupa čije će mikro/nano strukture otežavati prihvaćanje organizama. S obzirom da tada ne dolazi do otpuštanja kemikalija i toksina u okoliš, nema utjecaja na okolno more i organizme u njemu. Prirodne protuobraštajne površine imaju i kemijske i fizičke attribute koji sprječavaju prihvaćanje organizama. Tu se ubrajaju hidrodinamika tekućine, kemijska svojstva površine, hrapavost površine te fizičko odstranjivanje već pričvršćenih organizama. Te su metode inspirirane površinama morskih organizama koji imaju prirodnu zaštitu od obraštaja i još nisu dovoljno istražene.

Pričvršćivanje (mikro)organizama na površine ovisi o pronalasku odgovarajuće podloge za koju će se moći prihvatiti. Organizmi u prirodi su razvili površine sa složenim nanostrukturama koje drugim organizmima nisu pogodne za prihvaćanje. Takve površine imaju složene uzorke i mogu imati nekoliko slojeva različitih mikro/nano-neravnina, kao i određene proteinske omotače koji daju hidrofobna svojstva površini. Hidrofobnost površine ometa pričvršćivanje organizama i omogućuje samočišćenje površine prilikom prolaza kroz vodu što dodatno uklanja organizme koji su se uspjeli uhvatiti. Mnoge vrste organizama (morske trave, meduze, ribe, morski psi, kitovi) koriste ovakve metode da bi spriječili stvaranje obraštaja na svojoj površini. [Almeide i sur. 2007]

Uzori prema kojima se izrađuju površine na koje se neće hvatati obraštaj su, primjerice, koža morskog psa i koža kitova, ljuštore školjkaša i oklopi rakova te površine drugih organizama koji obitavaju u moru, a na kojima se ne pričvršćuje obraštaj. Koža

morskog psa prekrivena je mikronskim plakoidnim ljuskama sa sitnim zubićima koji stvaraju turbulenciju vode uz samu površinu životinje dok pliva i time otežavaju čvrsto prihvaćanje organizama. [Yan-lei i sur. 2009] Kožu kitova izgrađuje sustav grebena i žljebova veličine 0,3-0,4mm. Na ljušturama školjkaša mogu se uočiti sitne strukture široke 1-2 μ m i duboke 1,5 μ m. [Jackson 2008]

Koriste se samostalno formirani monomeri i polimeri (SAMs) kojima se upravlja energijom površine. SAMs su hidrofilni i električki neutralni te se njima može smanjiti apsorpcija proteina na koje bi se prihvatili organizmi. Sve češće se za izgradnju površina koriste zwitterionski materijali koji su pokazali dobra protuobraštajna svojstva. Zwitterionski materijali imaju pozitivno i negativno nabijenu skupinu te zadržavaju električnu neutralnost i odbijaju adsorpciju proteina. [Magin i sur. 2010] Koriste se polietilen glikol (PEG) koji također povećava otpornost na adsorpciju proteina i formiranje obraštaja, zatim hidrogelovi, pogotovo oni sa hidroksi (-OH) i sulfo-skupinom (-SO₃H) koji pokazuju odlična protuobraštajna svojstva (npr. protiv vitičara) te prirodno sintetizirani enzimi. [Magin i sur. 2010]

Ove metode zaštite od obraštaja se još uvijek istražuju, a već postoje i nove ideje kojima bi se spriječio nastanak obraštaja bez utjecaja na okoliš. No, većina ih je do sada isprobana samo na istraživačkoj ili eksperimentalnoj razini. Mnoge od njih još uvijek nisu dovoljno praktične ili ekonomski pristupačne da bi konkurirale metodama koje su trenutno u upotrebi. Ipak, povećani interes za zaštitu mora u zapadnim zemljama i zemljama u razvoju obećava daljnja istraživanja i razvoj novih metoda te njihovo populariziranje i zamjena starijih, toksičnijih metoda u budućnosti.

6 LITERATURA

- [1] Abidli, S., Lahbib, Y., El Menif, N.T., 2009. Effects of TBT on the imposex development, reproduction and mortality in *Hexaplex trunculus* (Gastropoda: Muricidae). *Journal of the Marine Biological Association of the UK* **89**, 139-146.
- [2] Alzieu, C., 2000. Environmental impact of TBT: the French experience. *The Science of the Total Environment* **258**, 99-102.
- [3] Almeida, E., Diamantino, T.C., de Sousa, O., 2007. Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings* **59**, 2-20.
- [4] Antizar-Ladislao, B., 2008. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environment International* **34**, 292-308.
- [5] Chambers, L.D., Stokes, K.R., Walsh, F.C., Wood, R.J.K., 2006. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface & Coatings Technology* **201**, 3642-3652.
- [6] Chen Z, Mayer L.M., Weston D.P., Bock M.J., Jumars P.A., 2002. Inhibition of digestive enzyme activities by copper in the guts of various marine benthic invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **21**, 1243-1248.
- [7] Dafforn, K.A., Lewis, J.A., Johnston, E.L., 2011. Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin* **62**, 453-465.
- [8] Global Invasive Species Programme (GISP). 2008. *Marine Biofouling: An Assessment of Risks and Management Initiatives*. Compiled by Lynn Jackson on behalf of the Global Invasive Species Programme and the UNEP Regional Seas Programme. 68pp.
- [9] Juraga, I., Stojanović, I., Noršić, T., 2007. Zaštita brodske trupa od korozije i obraštanja. *Brodogradnja* **58**, 278-283.
- [10] Magin, Chelsea M., Cooper, Scott P., Brennan, Anthony B., 2010. Non-toxic antifouling strategies. *Materials Today* **13**, 36-44.
- [11] Neira, C., Levin, L.A., Mendoza, G., Zirino, A., 2014. Alteration of benthic communities associated with copper contamination linked to boat moorings. *Marine Ecology-an Evolutionary Perspective* **35**, 46-66.
- [12] Price, A.R.G., Readman, J.W., 2013. *Booster biocide antifoulants: is history repeating itself? Late lessons from early warnings: science, precaution, innovation. Part B – Emerging lessons from ecosystems*. The European Environment Agency. Publications office of the European Union, Luxemburg. Part 12, 297-310.

- [13] Yan-lei, P., Cun-guo L., Li, W., 2009. The Preliminary Study on Antifouling Mechanism of Shark Skin. *Advanced Materials Research*, **79-82**, 977-980.
- [14] 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 Coatings* **50**, 75-104.
- [15] <http://flagpaints.co.uk/news-blog/2016/8/8/eu-antifouling-approval-for-copper-compounds>
- [16] <http://www.yachtpaint.com/LiteratureCentre/legislative-position-by-country-eng.pdf>

7 SAŽETAK

Od trenutka kada se neki objekt uroni u vodu, na njemu se počinju nakupljati razni organizmi i stvarati obraštaj. Najveći problem čovjeku predstavlja obraštaj na plovilima. Odavno se primijetilo da obraštaj uzrokuje sporiju plovidbu i veću potrošnju goriva te otežava održavanje brodova. Zbog toga su tokom godina isprobavali i koristili razne premaze kojima bi spriječili prihvaćanje organizama. U početku su se, primjerice, koristili katran, vosak i olovo, dok su se kasnije sve više koristili organokositreni spojevi, bakar i drugi spojevi s biocidima. S vremenom su ljudi shvatili da takvi premazi nemaju samo utjecaj na organizme koji se nalaze u obraštaju na brodovima, već im je utjecaj puno širi te djeluju na organizme koji se nalaze u sedimentu i vodenom stupcu. Veliki utjecaj pokazuju promjene u ponašanju, rastu, razvoju i reprodukciji mnogih organizama, kao i izostanak kalcifikacije te pojava imposeksa. S obzirom da se na taj način ugrožava i narušava prirodna ravnoteža ekosustava, počele su se tražiti nove metode kojima bi se brodski trup zaštitio bez utjecaja na okoliš i ne-ciljane vrste. Većina novijih metoda je nastala oponašanjem površina organizama koji žive u vodi i koji raznim prirodnim metodama sprječavaju prihvaćanje obraštaja na svoje tijelo. To se postiže nano/mikro strukturama ili kemijskim sastavom na površini koji organizmima otežava pričvršćivanje. Ove metode su još uvijek u razvoju i nisu još ekonomski pristupačne da bi zamijenile postojeće metode, ali u budućnosti bi mogle postati popularne kao protuobraštajna sredstva bez utjecaja na okoliš.

8 SUMMARY

When objects are submerged in water, organisms adhere to their surfaces and form a biofouling layer. The biggest concern for people is biofouling on ship hulls. It was noticed long ago that biofouling causes slower sailing and higher gas consumption, as well as more complicated and expensive boat maintain. Because of this people have attempted using various coatings to prevent the attachment of organisms. People began by using materials such as tar, wax and lead, while later organotin compounds, copper and other biocides became more popular. With time people noticed that those coatings don't only affect biofouling organisms on ship hulls, but also have a major impact on organisms that live in sediments and in the water column nearby. Major impacts were observed, such as change of behaviour, growth, development and reproduction of many organisms, as well as lack of calcification and the presentation of imposex characteristics in molluscs. Given these environmental impacts, new methods are being sought for protecting ship hulls from biofouling which won't have any impact on the environment and non-targeted species. Most of these methods revolve around mimicing organisms that live in the aquatic environment and have natural protection against attachment of foreign organisms to their bodies. This is achieved by different nano/micro structures or chemical structures on the surface which makes attachment more difficult. These new methods are still in their developmental stages and are not yet economical to replace current commercial methods, however they show promise in prevention of biofouling while minimizing environmental impact.