

Metody przeciwdziałania zjawisku porostania biologicznego kadłubów statków

Prof. dr hab. inż. Wiesław Tarełko
Akademia Morska w Gdyni, Wydział Mechaniczny

Powłoki przeciwpiorostowe mają bardzo duży wkład w zwiększeniu efektywności transportu morskiego poprzez utrzymywanie odpowiedniej gładkości i czystości zanurzonych części kadłubów statków, a tym samym zmniejszeniu ich oporu pływania. Odpowiedni stan powierzchni kadłuba uzyskuje się poprzez 'uwalnianie' odpowiednich aktywnych składników tych powłok (biocydów), które z kolei przeciwdziałają osadzaniu się morskich organizmów porostowych. Powodzenie tego procesu zależy od rodzaju użytego biocydu, mechanizmu jego uwalniania oraz zastosowanej technologii nakładania powłok przeciwpiorostowych. Ponadto, poprzez nakładanie powłok uzyskuje się dodatkowe korzyści, takie jak: zmniejszenie zużycia paliwa, zwiększenie prędkości statku, zmniejszenie emisji szkodliwych substancji do atmosfery poprzez poprawę warunków pracy silni-

ka napędowego, zmniejszenie częstotliwości dokowania a także unikanie transferu niepożądanych organizmów do innych akwenów morskich.

W późnych latach sześćdziesiątych XX wieku jako biocydy zaczęto stosować związki chemiczne zawierające cynę (tributylocyna) ze względu na bardzo dobre ich przeciwpiorostowe właściwości. Obecnie, stosowanie tego rodzaju biocydów w powłokach przeciwpiorostowych jest odpowiednio regulowane. Stosowanie ich w Unii Europejskiej i w Polsce jest ograniczone lub zakazane odpowiednimi przepisami. Międzynarodowa Organizacja Morska podjęła decyzję o międzynarodowym zakazie stosowania farb przeciwpiorostowych zawierających tributyllocynę, wprowadzając w życie 'Międzynarodową konwencję o kontroli szkodliwych systemów przeciwpiorostowych stosowanych

na statkach'. Zaistniała zatem potrzeba znalezienia nowych rozwiązań zapobiegających zjawisku porastania organizmami poroślówymi, które zastąpiłyby te toksyczne substancje. Jako alternatywę zaproponowano czyszczenie mechaniczne strumieniem wody i czyszczenie mechaniczne. Niestety metody te są bardzo pracochłonne i kosztowne. Obecnie, najbardziej ekonomicznymi sposobami oddziaływania na wielkość porastania organizmami poroślówymi jest stosowanie różnorodnych powłok przeciwporostowych niezawierających zakazanych związków cyoorganicznych.

RYS HISTORYCZNY PRZECIWDZIAŁANIA ZJAWISKU PORASTANIA KADŁUBA STATKU

Historia przeciwdziałania zjawisku inwazji organizmów żywych na drewniane elementy kadłubów statku oraz zjawisku porastania ich powierzchni zewnętrznych jest bardzo bogata i znalazła dość szerokie odzwierciedlenie w literaturze przedmiotowej [2, 3, 6, 12, 14, 25,]. W [14] historię tę podzielono na trzy odrębne okresy:

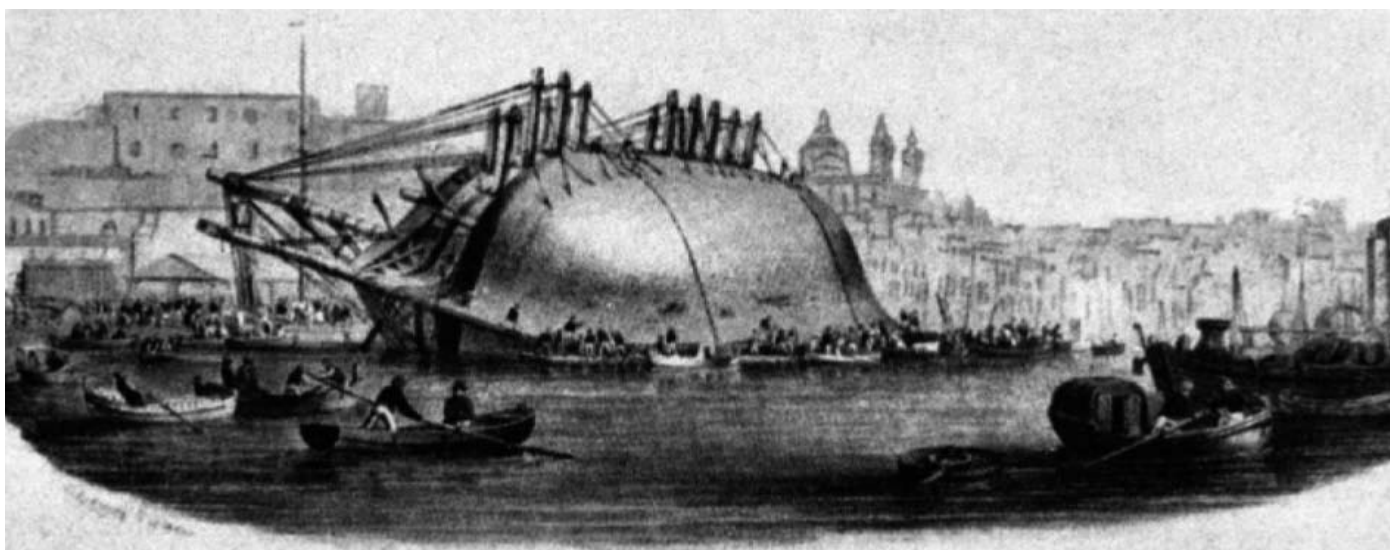
- stosowanie smołowania oraz wciąż ponawiane próby zastosowania pokryć metalowych, uwieńczone zastosowaniem miedzi jako efektywnej przeciwporostowej warstwy na drewnianych kadłubach statków,
- wycofanie się ze stosowania pokryć miedzianych nakładanych na żelazne i stalowe kadłuby statków ze względu na pojawiający się efekt galwaniczny i związaną z tym korozją elektrochemiczną oraz próby zastosowania innych materiałów,
- opracowanie i doskonalenie farb przeciwporostowych, które znalazły zastosowanie jako powłoki przeciwporostowe nanoszone na stalowe kadłuby statków.

W pierwszym z wymienionych okresów kadłuby statków były wykonane z drewna. Od najdawniejszych czasów używano różnych środków impregnacyjnych w celu zwiększenia trwałości drewnianych części statku. Głównym zagrożeniem były różnego rodzaju drobnoustroje i organizmy żywe. Pojawiające się narosty drobnoustrojów na burtach statków sprzyjały procesowi

gnilnemu drewna oraz były siedliskiem dla organizmów żywych penetrujących drewno. Najpowszechniejszym z nich był świdrak okrętowiec (*Teredo navalis*) – gatunek powodujący znaczne szkody poprzez niszczenie w krótkim czasie drewnianych elementów statku, a także urządzeń i budowli portowych wykonanych z drewna. W związku z tym trwałość kadłuba zwiększano poprzez stosowanie mocnego i twardego drewna oraz jego smołowania. Z reguły była to smoła pochodząca z destylacji drewna, używana również do uszczelniania poszycia kadłuba.

Pierwsi Fenicjanie i Kartagińczycy (około 1500-300 p.n.e) używali smoły jako uszczelnacza oraz środka przeciwporostowego do den statków. W innych kulturach używano w tym celu wosku i żywicy. W [14] podano, że już w VII wieku p.n.e. wręgi fenickich galer powlekano warstwą ołowiu. Pierwszą piśmienną wzmiankę o zastosowaniu materiałów przeciwporostowych, przywoływaną między innymi w [7, 8, 12], odnotowano na aramejskim papirusie pochodzącym z około 412 roku p.n.e. Wymieniono w nim wykorzystanie arseniku i siarki zmieszanej z olejem. W III wieku p.n.e., Grecy używali dziegciu, wosku oraz blach ołowianych. Wzmiankę o walce z porastaniem kadłubów statków zamieścił Plutarch - jeden z największych pisarzy starożytnej Grecji. W swoim dziele *Moralia* [16] odnotowuje, że skrobanie wodorostów, szlamu i nieczystości z burty sprawia łatwiejsze poruszanie się statku po wodzie. Natomiast w jednym z rozdziałów „Sagi o Eryku Rudym” znalazła się wzmianka o tym, że Wikingowie (X wiek n.e) walcząc ze świdrakami okrętowcami, od czasu do czasu malowali dna statków tzw. „smołą foczą” [5]. Niestety, w „Sadze” nie ma mowy z czego składała się taka substancja. W jednym ze starych skandynawskich słowników sugeruje się, że podstawowym jej składnikiem mógłby być foczy tłuszcz.

Od XIII do XV wieku upowszechniło się stosowanie smoły, którą mieszano z olejem, żywicą lub lojem. Jeszcze innym sposobem stosowanym w XIV wieku było obijanie kadłuba statku skórą. Admirał chiński Zheng He, który w latach 1405-1433 odbył serię podróży do wielu miejsc w Azji i Afryce, pokrywał kadłuby swoich dżonek wapnem wymieszanim z zatrutym olejem. Natomiast Krzysztof Kolumb w swoich zapiskach zanotował, że wszystkie statki były pokryte mieszaniną smoły i łoju w nadziei



Rys. 1. Rycina przedstawiająca przeciąganie kadłuba statku po piaszczystym dnie [12]

zniechęcenia wężonogów i świdraków okrętowców, i co kilka miesięcy statek musiał być wysztrandowany i przeciągnięty po piaszczystym dnie [15]. Rycinę ukazującą przeciąganie kadłuba statku po piaszczystym dnie przedstawiono na rys. 1. Karaki Vasco da Gamy (Sao Gabriel i Sao Rafael), które w 1497 roku zaprojektował i zbudował inny znany podróżnik Bartolomeo Diaz, uszczelniono pakułami z tłuszczem i niegaszonym wapnem, co miało zapobiec penetrowaniu drewna przez świdraki. Od wewnątrz styki planek zabezpieczano listwami, na zewnątrz ołowianą blachą, a dna i burty statków pokryto mieszaniną smoły, łożu i tranu.

W XVI wieku typowym sposobem było nakładanie drewnianych planek na warstwę smoły wymieszanej z sierścią zwierzęcą. Jednakże, coraz powszechniej zaczęto stosować pokrywanie blachą ołowianą, czego finałem było oficjalne uznanie tego sposobu jako najbardziej skutecznego przez takie potęgi morskie jak Hiszpania, Francja i Anglia. Ten rodzaj ochrony przeciwporostowej przetrwał aż do XVIII wieku. Blacha ołowiana faktycznie chroniła przed pasożytami, ale w błyskawicznym tempie powodowała korozję podwodnych części statku wykonanych z żelaza, np. sterów, śrub oraz nitów. Z tego względu w 1682 roku Admiralicja Brytyjska zakazała stosowania pokryć blachą ołowianą.

Powrócono zatem do nakładania drewnianych planek. Były one pokrywane różnymi mikszturami, np. dziegciem, tłuszczem, różnymi rodzajami siarki oraz smołą, a następnie mocowane za pomocą żelaznych lub miedzianych gwoździ z bardzo dużym łbami. Wbijano je w poszycie blisko obok siebie tak, że ich łby prawie dotykały się, tworząc swoistego rodzaju metalową powłokę. Rdza, która je powoli pokrywała, rozszerzała się na całą powierzchnię kadłuba i w ten sposób była dodatkowym zabezpieczeniem przed organizmami porośłowymi.

Później zaczęto stosować pasy wykonane z blachy miedzianej. Zmniejszyła ona porastanie dna wodorostami, umożliwiając zwiększenie prędkości statków. Najprawdopodobniej Fenicjanie w swoich statkach wojennych używali miedzi jako okuć, zaś starożytni Grecy i Rzymianie do łączenia poszczególnych części poszycia kadłuba. Powracając do czasów Kolumba, wiadomo, że w jednej z pierwszych jego wielkich podróży statki miały powłoki wykonane z blachy miedzianej, chroniące kadłub poniżej lustra wody [11]. Ich funkcją było zabezpieczenie drewnianych kadłubów przed skorupiakami oraz innymi organizmami morskimi. Jedno z pierwszych odnotowanych zastosowań miedzi w podwodnej części statku datuje się na okres panowania duńskiego króla Chrystiana IV Oldenburga [22]. W tym przypadku tylko stępka w okolicach steru była pokryta miedzią. W 1625 roku Wiliam Beale uzyskał pierwszy patent na przepis zastosowania miksztury przeciwporostowej, która opierała się na cemenicie, opiłkach żelaza oraz związkach miedzi [12].

Około sto lat później, w 1728 roku opatentowano metodę walcowania miedzi, mosiądzu, cyny i żelaza. Pierwsze potwierdzone zastosowanie walcowanej miedzi jako pokrycia zapobiegającemu pojawieniu się organizmów poroślowych na burtach statku miało miejsce w 1758 roku na *HMS Alarm* [14]. W jego dzienniku okrętowym odnotowano rekordową prędkość 13 węzłów zaraz po wyjściu z doku z nowym miedzianym poszyciem kadłuba. Sukces tego pomysłu zachęcił do pokrywania miedzią również innych statków. Około 1780 roku miedź znalazła szero-

kie zastosowanie w całej flocie brytyjskiej. Na przełomie XVIII i XIX wieku angielski chemik i fizyk Humphrey Davy, badając proces korozji miedzi, udowodnił, że rozkład miedzi w wodzie morskiej zapobiega zjawisku porastania zanurzanej części statku. Miedź stała się bardzo cenionym i pożądanym materiałem o wielkim strategicznym znaczeniu tak, że w latach osiemnastych XVII wieku Anglia zabroniła eksportu tego rodzaju „materiału wojennego”.

Jeszcze trzy ciekawostki związane z pierwszym wyróżnionym okresem historii przeciwdziałania zjawisku inwazji organizmów żywych do drewnianych elementów kadłubów statku.

Galeon Złota Łania (*Golden Hind*) był okrętem flagowym Francisa Drake’a podczas jego podróży dookoła świata. Spośród pięciu okrętów biorących udział w wyprawie był największy i jako jedyny powrócił cało do Anglii. Ta wspaniała jednostka zakończyła swój żywot nie w bitwie morskiej lub podczas sztormu, ale wskutek poczynań świdraków okrętowców. Po powrocie z wyprawy, w 1581 roku zacumowano ją w porcie Deptford (obecnie dzielnica Londynu) i pozostała tam przez następnych 80 lat zanim zbutwiały kadłub galeonu rozpadł się na kawałki.

Do dzisiaj poszycie drewnianego kadłuba statku walcowanymi pasami miedzi można podziwiać na podwodnej części statku muzeum *Cutty Sark* postawionego w suchym doku w Greenwich. Jest to obecnie jedyny zachowany na świecie dziewiętnastowieczny kliper herbaciany, który pobił wiele rekordów prędkości.

Natomiast świdrak okrętowiec ma się nadal znakomicie. Ten inwazyjny gatunek małża blaszkoskrzelnego preferujący wody ciepłe i o stosunkowo wysokim stopniu zasolenia, zasiedlił się najpierw w wodach morza Północnego, a od końca XX wieku jest obserwowana coraz powszechniejsza jego obecność także w Bałtyku. Jeszcze w 1961 roku słynny szwedzki okręt *Vasa* spoczywający na dnie morza przez 333 lata był praktycznie nienaruszony, bowiem świdrak okrętowiec nie zasiedlił się jeszcze w wodach Bałtyku w owym czasie.

W drugim z wymienionych okresów, mniej więcej od połowy XVII wieku, kadłuby statków wykonywano z żelaza, a potem ze stali, co radykalnie rozwiązało problem penetracji kadłubów przez świdraki okrętowce. Wycofano się również ze stosowania miedzianego poszycia z powodu pojawienia się zjawiska korozji galwanicznej. W 1824 roku wymieniany już Humphrey Davy próbował zastosować elektrody stalowe i cynkowe do zabezpieczenia przed korozją miedzianego poszycia statków brytyjskiej floty wojennej [23]. Jednakże metoda ta zwana dzisiaj „ochroną katodową” nie przyjęła się wtedy, ponieważ zahamowanie korozji miedzi i ograniczenie uwalniających się tą drogą trujących związków do wody w znaczący sposób przyspieszyło porastanie kadłubów organizmami porośłowymi, a to z kolei wpłynęło niekorzystnie na sprawność okrętów. Próbowano innych materiałów, włączając w to cynk, ołów, nikiel, arsen, żelazo galwanizowane, stopy antymonu, cynku i cyny, na które nakładano drewniane poszycie pokryte blachą miedzianą. Usiłowano również zastosować pokrycia niemetaliczne, takie jak: filc, brezent, kauczuk, ebonit, korek, papier, szkło, emalię, glazurę i płytki ceramiczne. Do oddzielenia miedzianego poszycia od żelaznego kadłuba jako przekładkę stosowano namoczony filc, a także korek, kauczuk i zwykły szary papier. Najbardziej istotną konsekwencją wprowadzenia metalowych kadłubów statków było

ponowne zainteresowanie się zastosowaniem różnego rodzaju przeciwpiorostowych mikstur do walki z organizmami poroślówymi.

W trzecim z wymienionych okresów najbardziej powszechną metodą przeciwdziałania porastaniu kadłuba statku i innych podwodnych jego części było stosowanie farb. W 1870 roku istniało więcej niż 300 zarejestrowanych farb przeciwpiorostowych. Większość z tych farb zawierała składniki mające na celu „wmywanie” organizmów żywych poprzez proces ich ługowania (wyplukiwanie danej substancji z fazy stałej za pomocą rozpuszczalnika). W celu otrzymania właściwości antykorozyjnych do farb przeciwpiorostowych dodawano wiele różnych metali ciężkich. Głównym tradycyjnym składnikiem była miedź. Z reguły koncentracja miedzi w tych farbach wynosiła od 10% do 30%, a w niektórych przypadkach osiągała nawet 50%. Z zasady stosowano związki chemiczne Cu_2O oraz $CuSCN$, a także czystą miedź. Dodawano również rtęć lub arsenik. Natomiast ołów był dodawany jako stabilizator, pigment oraz czynnik usmiercający organizmy żywe. Zawartość ołowiu w farbach przeciwpiorostowych wynosiła od 1 do 5%. Później ołów był wyparty przez cynk i aluminium [7]. W późnych latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia, tradycyjne związki chemiczne na bazie miedzi zastąpiono związkami chemicznymi zawierającymi cynę ze względu na bardzo dobre ich przeciwpiorostowe właściwości. Zastosowano między innymi związek tributylowy (TBT), których zawartość w farbach przeciwpiorostowych wynosiła od 10% do 15%. TBT zagrażała środowisku morskemu, a przede wszystkim organizmom niższego poziomu sieci troficznej¹, takim jak fauna zamieszkująca osady dennie. Związki TBT są średnio lub bardzo trwałymi organicznymi substancjami zanieczyszczającymi, które podlegają biokoncentracji w łańcuchu pokarmowym morskich drapieżników. Są one również szkodliwe dla wielu organizmów wodnych, łącznie z algami, mięczakami i skorupiakami, rybami i niektórymi bezkręgowcami [10]. Te związki organiczne na bazie cyny zostały zakazane prawie na całym świecie w latach osiemdziesiątych XX wieku dla statków większych niż 25 metrów i zastąpiono je innymi syntetycznymi związkami organicznymi przeznaczonymi do zwalczania szkodliwych organizmów tzw. biocydami. Następnie w farbach przeciwpiorostowych zaczęto stosować winyl lub chlorowane farby z dodatkiem miedzi i biocydów. Niektóre z tych biocydów są bardzo trwałe i gromadzą się w wodzie. Po 1974 roku zabroniono stosowania TBT ze względu na ochronę środowiska.

PRZEPISY PRAWNE REGULUJĄCE STOSOWANIE POWŁOK PRZECIWPOROSTOWYCH

Obecnie, stosowanie tributylowy (TBT) i trifenylocyny (TPhT) w powłokach przeciwpiorostowych jest odpowiednio regulowane, to znaczy stosowanie ich w Unii Europejskiej i w Polsce jest ograniczone lub zakazane odpowiednimi przepisami [20]. Międzynarodowa Organizacja Morska (*International Maritime Organization* – IMO) podjęła decyzję o międzynarodowym zakazie stosowania farb przeciwpiorostowych zawierających związki TBT/TPhT, wprowadzając w życie

¹ Sieć troficzna (sieć pokarmowa) – w ekologii sieć zależności pokarmowych między organizmami różnych gatunków, żyjących w jednym ekosystemie, mających podobne zwyczaje pokarmowe.

„Międzynarodową konwencją o kontroli szkodliwych systemów przeciwpiorostowych stosowanych na statkach” [1] (zwana dalej konwencją AFS). Zgodnie z zapisami konwencji AFS, właściciele statków nie będą nakładali na kadłub lub uzupełniali powłok zawierających związki cynoorganiczne, które działają jako biocydy w systemach przeciwpiorostowych statków od 1 stycznia 2003 roku. Ponadto, zgodnie z zapisami tej konwencji:

- statki powyżej 400 ton pojemności brutto statku (GT) muszą podlegać nadzorowi przed wprowadzeniem ich do eksploatacji w przypadku zmiany rodzaju powłoki przeciwpiorostowej oraz powinny mieć międzynarodowy certyfikat zgodności dotyczący systemu przeciwpiorostowego,
- przeglądy systemu zabezpieczającego przeprowadzają towarzystwa klasyfikacyjne.

W konwencji AFS użyto pojęcia „system przeciwpiorostowy”. W rozumieniu tej konwencji system przeciwpiorostowy to m.in. przygotowanie powierzchni lub urządzenie stosowane na statku do kontroli lub zapobiegania osadzaniu się niepożądanych organizmów.

W Polsce nadzór nad systemami przeciwpiorostowymi sprawuje Polski Rejestr Statków (PRS). W celu realizacji swoich zadań w tym zakresie PRS opracował stosowne regulacje prawne. W szczególności:

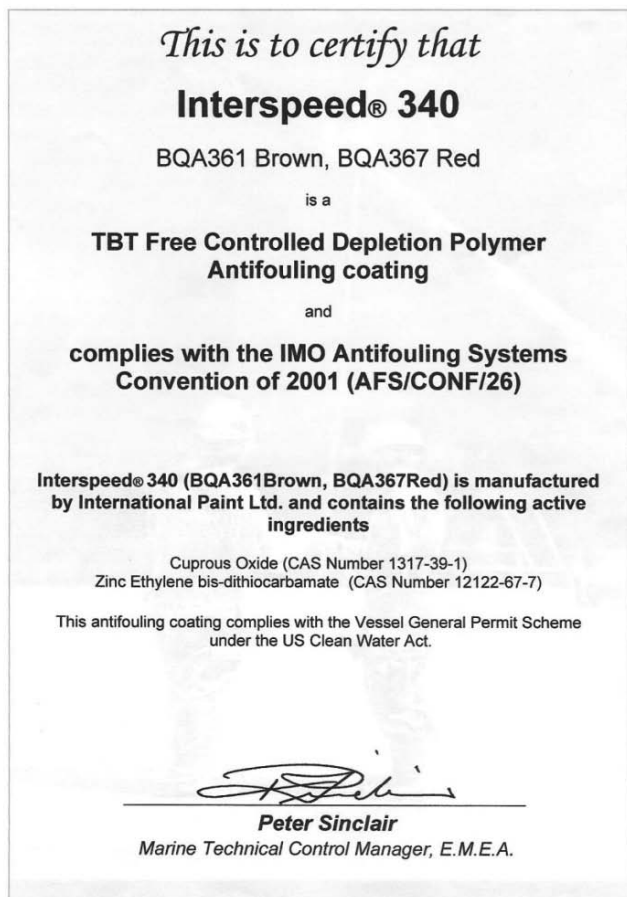
- w zakresie projektowania i budowy statków dodano podrozdział 2.6 pt. „Systemy przeciwpiorostowe” do „Przepisów klasyfikacji i budowy statków morskich - część II: Kadłub” [17],
- w zakresie eksploatacji statków - stosowne przepisy zwarte w „Publikacji nr 55/P” pt. „Nadzór nad systemami ochrony przed korozją i systemami przeciwpiorostowymi” [18].

W pierwszej z wymienionych regulacji zwraca się uwagę na kwestie prawidłowego kształtowania postaci konstrukcyjnej wybranych rejonów zanurzonej części statku (wszelkiego rodzaju powierzchni nieosłoniętych, wnęk, szczelin, itp.), które mogą być podatne na rozrost niepożądanych organizmów. W drugiej regulacji określa się zasady przeprowadzania przeglądów systemów przeciwpiorostowych oraz ich weryfikacji. Weryfikacja systemów przeciwpiorostowych przeprowadzana jest na podstawie dostarczonej dokumentacji, która powinna zawierać następujące dane:

- rodzaj systemu przeciwpiorostowego,
- nazwę producenta,
- nazwę systemu i kolory powłok,
- czynniki aktywne i ich numery CAS (*Chemical Abstract Service Registry Number*).

Przykład takiego dokumentu wystawionego przez towarzystwo klasyfikacyjne Polski Rejestr Statków przedstawiono na rys. 2.

Zagadnienia związane z systemami przeciwpiorostowymi znalazły również swoje odzwierciedlenie w dyrektywach i przepisach Unii Europejskiej [20]. Rozporządzenie EC 782/2003 zakazało używania farb przeciwpiorostowych zawierających organiczne związki cyny w systemach przeciwpiorostowych na statkach zarejestrowanych w Unii Europejskiej od 1 lipca 2003



Marine Coatings

All products supplied and technical advice or recommendations given are subject to our standard Conditions of Sale.
Registered in England No. 63604
Registered Office 26th Floor, Portland House, Bressenden Place, London SW1E 9BG



Rys. 2. Międzynarodowy certyfikat zgodności dotyczący systemu przeciwporostowego statku żaglowego Pogoria

roku, a od 1 stycznia 2008 roku w stosunku do dowolnego statku wpływającego na wody Unii Europejskiej. Obecnie, zakaz stosowania organicznych związków cyny zapisano w Załączniku XVII do przepisów Unii Europejskiej (EC) 1907/2006 na temat rejestracji, oceny i autoryzacji środków chemicznych (REACH), które są stosowane we wszystkich Państwach Członkowskich w sposób bezpośredni. Zgodnie z tymi zapisami, związków organicznych cyny nie można stosować jako biocydów w farbach w postaci niezwiązanej. Ponadto, nie można ich wprowadzać na rynek lub stosować jako substancji przeciwporostowych na wszelkich statkach, niezależnie od ich długości, przeznaczonych do wykorzystania na drogach żeglugi morskiej, przybrzeżnej, w estuariach, śródlądowych drogach wodnych i jeziorach.

Aktualnie w Unii Europejskiej opracowuje nowe rozporządzenie dotyczące pozostałych biocydów [9]. Umożliwi ono uzyskanie zezwolenia obowiązującego na terenie całej Unii. Aby zarejestrować produkt, powinien on mieć podobne zastosowanie na terenie całej Unii Europejskiej oraz nie może zawierać substancji rakotwórczych, mutagennych lub działających szkodliwie na rozrodczość. Dodatkowo wyłączono pewne rodzaje produktów przeciwporostowych.

NOWOCZESNE POWŁOKI PRZECIWPOROSTOWE

Porastanie biologiczne zanurzonych części urządzeń oceanotechnicznych oraz jednostek pływających niepożądanymi organizmami w dalszym ciągu stanowi poważny problem w różnych dziedzinach gospodarki morskiej. Pewnym sposobem zapobiegania temu zjawisku było stosowanie powłok przeciwporostowych z toksyczną zawartością, np. TBT lub miedzi. Jak już wspomniano, zgodnie z konwencją AFS od 1 stycznia 2008 roku wszystkie poszycia kadłubów statków pomalowane farbą przeciwporostową zawierającą TBT/TPHT usunięto i nie są już nakładane powłoki zawierające biocydy w postaci związków cynoorganicznych. Zaistniała zatem potrzeba znalezienia nowych rozwiązań zapobiegających zjawisku porastania organizmami poroślowymi, które zmniejszyłyby poziomy metali i tlenków metali w farbach przeciwporostowych lub całkowicie zastąpiły te toksyczne substancje.

Jako alternatywę zaproponowano czyszczenie mechaniczne strumieniem wody i czyszczenie mechaniczne szczotkami. Większość z tym metod jest bardzo pracochłonna, a zatem i bardzo kosztowna. Obecnie, najbardziej ekonomicznymi sposobami oddziaływania na wielkość porastania biologicznego jest stosowanie różnorodnych powłok przeciwporostowych niezawierających zakazanych związków cynoorganicznych. Stosowane są dwie zasadnicze grupy powłok przeciwporostowych:

- zawierające substancje toksyczne w postaci biocydów innych niż związki cynoorganiczne,
- bez substancji toksycznych.

W stosowaniu powłok przeciwporostowych pierwszej grupy pod uwagę brane są dwa bardzo istotne czynniki:

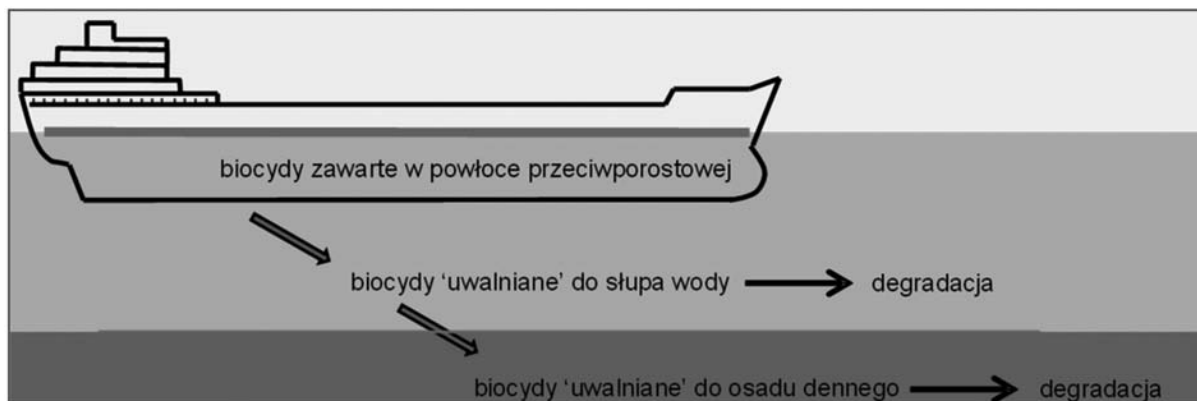
- jakie rodzaje i w jakiej ilości powinny być użyte biocydy,
- w jaki sposób biocydy powinny być „uwalniane” w wodzie morskiej.

Oznacza to, że tego rodzaju powłoka przeciwporostowa musi być kombinacją zarówno związków toksycznych w postaci biocydów, jak i substancji umożliwiających ich uwalnianie w wodzie morskiej.

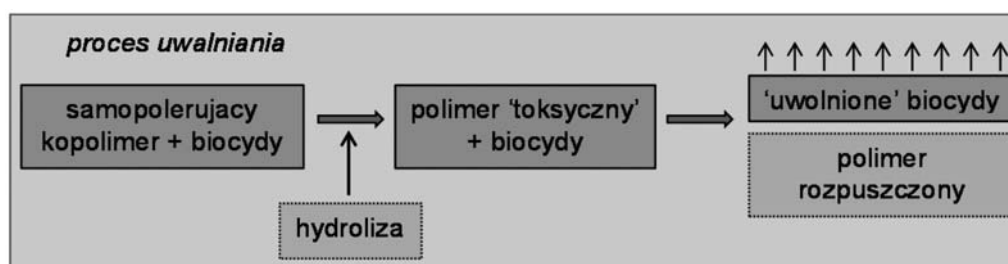
Z powodu istniejących przepisów prawnych, jako związki toksyczne stosowanych jest tylko kilka dostępnych na rynku środków zawierających biocydy. W zależności od reprezentowanej nomenklatury chemicznej można wyróżnić trzy rodzaje związków:

- metaliczne, głównie na bazie miedzi, np. miedź pierwiastkowa (Cu), tlenek miedzi (Cu_2O), rodanek miedzi (CuSCN),
- metaloorganiczne, głównie pochodne kwasu dwumetylodwutiokarbaminowego, tzw. tiokarbaminiany, np. Ziram, Zineb oraz pyritiony, np. pyrition cynku, piriton miedzi,
- organiczne, głównie algicydy nie zawierające metali ciężkich, np. Seanine [21], Irgarol [13], Econeal [24].

Mechanizm „uwalniania” biocydów z powłok przeciwporostowych do wody morskiej musi być efektywny, a zatem substancja umożliwiająca ich uwalnianie powinna charakteryzować się następującymi właściwościami:



Rys. 3. Schemat degradacji biocydów zawartych w powłoce przeciwpiorostowej (opracowano według [4])



Rys. 4. Schemat ideowy procesu uwalniania biocydów według [4]

- dużą podatnością na degradację biologiczną,
- małą toksycznością dla organizmów, które nie są przeznaczone do zniszczenia,
- niską potencjalną akumulacją biologiczną (gromadzenie się substancji i zwiększanie ich koncentracji w kolejnych ogniwach łańcucha pokarmowego).

Ogólny schemat degradacji biocydów zawartych w powłoce przeciwpiorostowej przedstawiono na rys. 3.

Obecnie stosowane są trzy różne rodzaje substancji (wypełniaczy) umożliwiających uwalnianie biocydów w wodzie morskiej [4]:

- samopolerujący kopolimer (*Self-polishing Copolymer* – SPC),
- hybrydowy samopolerujący kopolimer SPC,
- polimer ze sterowaniem zubożenia (*Controlled Depletion Polymer* – CDP).

Samopolerujący kopolimer SPC podlega chemicznej reakcji (hydrolizie) w wodzie morskiej, tworząc toksyczny polimer, który następnie rozpuszcza się w wodzie morskiej. W wyniku tego powstają cienkie „wypłukane” warstwy umożliwiające „uwalnianie” biocydów. Istotę tego procesu przedstawiono na rys. 4.

Obecnie dostępne są następujące technologie samopolerującego kopolimera SPC: akrylady (gotowa masa wypełniaczy na bazie akrylu) miedzi, cynku oraz silylu.

Samopolerujący kopolimer SPC odznacza się następującymi cechami:

- rozpuszczanie warstwy farby jest kontrolowane chemicznie, co umożliwia dość długie okresy między kolejnymi dokowaniami (aż do 60 miesięcy) oraz zapewnia dużą gładkość powierzchni kadłuba statku,

- przewidywalna wartość „wypolerowania” umożliwiająca jego wyspecyfikowanie w zależności od rodzaju eksploatacji statku,
- niezbyt duża grubość warstwy „uwalnianej”, co umożliwia łatwe czyszczenie i ponowne nanoszenie pokrycia podczas dokowania.

Ponadto, samopolerujący kopolimer SPC jest bardzo dobry do nowobudowanych statków, ponieważ odznacza się bardzo dobrą odpornością na zmienne warunki pogodowe, umożliwia sterowanie wielkością porostania kadłuba oraz bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi (duża wytrzymałość na ściskanie).

Hybrydowy samopolerujący kopolimer SPC bazuje na mechanizmach hydrolizy i hydratacji², łącząc polimery akryliczne SPC z określoną ilością żywicy. Jako biocyd najczęściej stosowany jest pyriton miedzi. Hybrydowy samopolerujący kopolimer SPC odznacza się m.in. następującymi cechami:

- duża objętość składników w postaci ciał stałych,
- możliwość kontrolowania wygładzania,
- możliwość sterowania procesem „uwalniania” biocydów.

Polimer ze sterowaniem zubożenia CDP opiera się na żywicy (~90%). W tej technologii, pojawia się wolno zachodzące rozpuszczanie warstwy farby w wodzie morskiej (podobnie jak to ma miejsce z kostką mydła, którą wyjęto z wody). Proces rozpuszczania zmniejsza się stopniowo w czasie z powodu powstawania na powierzchni materiałów nierozpuszczalnych.

² Hydratacja, uwodnienie – ogół procesów chemicznych lub fizycznych, w których związkiem chemicznym przyłączanym do innej substancji jest woda, przy czym woda ta jest przyłączana w całości (nie powstają dodatkowo produkty uboczne).

Efektywna trwałość pokrycia wynosi około 36 miesięcy. Uwalnianie warstwy mogą stawać się coraz cieńsze, blokując uwalnianie biocydów oraz zwiększać nierówności warstwy przeciwporostowej. W języku angielskim do opisu systemów CDP używa się następujących zwrotów: *hydration, ablative, eroding, polishing, self-polishing, iron exchange*.

Polimer ze sterowaniem zubożenia CDP ma pewne wady:

- jest to materiał kruchy i może przyczynić się do pęknięć oraz pojawiania się szczelin,
- reaguje z tlenem i dlatego pokryty kadłub statku musi być szybko zanurzony,
- nie przeciwdziała głębokiej penetracji warstwy farby przeciwporostowej.

Druga zasadnicza grupa technologii umożliwiających kontrolę warstw przeciwporostowych to powłoki niezawierające biocydów. Głównie bazują one na silikonach i fluropolimerach. Istota ich działania polega na minimalizowaniu siły adhezji przytwierdzanych organizmów poroślowych. Organizmy te są usuwane przez opływającą wodę poruszającego się statku lub za pomocą specjalnych procedur czyszczących. Istotne jest uzyskanie informacji o sile, z jaką wąsonogi przyczepiają się do silikonu, która z kolei pozwala określić warunki wymagane do samooczyszczenia kadłuba statku. Mikroalgi i twarde porosty, takie jak wąsonogi, oddzielają się stosunkowo łatwo od powierzchni. Natomiast śluz okrzemkowy, ostrygi itp. przytwierdzają się trwale i ich usuwanie jest utrudnione nawet przy dużych prędkościach ruchu statku.

Elastomery silikonowe są również bardzo drogie oraz skłonne do pęknięcia. Z tego powodu są one obecnie stosowane w niektórych rodzajach jednostek pływających, takich jak np. jednostki szybkie (*high speed crafts*), gdzie uwalnianie od porostania jest bardzo skuteczne. Ponadto, stosuje się je w rejonach żeglugowych, gdzie stosowanie farb toksycznych zawierających biocydy jest zabronione.

Obecnie stosowane są:

- powłoki bez biocydów,
- powłoki metaliczne,
- fizyczne, chemiczne i elektroniczne środki odstrasżające (powstrzymujące).

Wyróżnia się następujące rodzaje technologii powłok przeciwporostowych niezawierających biocydów: powłoki uwalniające organizmy porostowe, powłoki włókniste oraz powłoki samopolerujące wolne od biocydów.

Powłoki uwalniające organizmy porostowe opierają się na polimerze polidimetylosiloksan PDMS z grupy siloksanów. Zapewniają bardzo dużą gładkość powierzchni oraz małe tarcie powierzchniowe, zaś przytwierdzone organizmy porostowe są stosunkowo łatwo usuwane.

Nakładane pionowo elektrostatycznie naładowane powłoki włókniste „odstrasżają” algi oraz wąsonogi. Jednakże, powłoki te zwiększają porastanie innymi organizmami poroślowymi.

Do powłok samopolerujących wolnych od biocydów używa się takich samych technologii jak samopolerującego kopolimera SPC, w których toksyczne biocydy zastąpiono substancjami nietoksycznymi.

W powłokach metalicznych farba przewodząca prąd elektryczny jest odizolowała od podłoża. Jako produkt pośredni ge-

nerowany jest chlor. Wzrost morskich organizmów poroślowych jest powstrzymywany wówczas, kiedy koncentracja jonów chłorowych będzie większa niż 0,1 ppm.

Fizyczne, chemiczne i elektroniczne środki odstrasżające (powstrzymujące) opierają się na różnych zjawiskach, takich jak np.: dostarczanie strumienia energii akustycznej lub elektrycznej, blokowanie neuroprzekaźników itp.

W różnych ośrodkach naukowych są prowadzone badania dotyczące powłok przeciwporostowych (niezawierających biocydów) mające na celu:

- wyjaśnienie wzajemnego oddziaływania pomiędzy właściwościami przyczepnymi organizmów żywych (klejami biologicznymi) a właściwościami powierzchni do uwalniania się od porostu,
- zwiększenie ich skuteczności i trwałości.

Opracowywane są zupełnie nowatorskie powłoki przeciwporostowe opierające się na produktach naturalnych pozyskanych z drzew i roślin lądowych (olejek drzewa herbacianego, alkaloid kapsaicyna odpowiedzialna za ostry, piekący smak papryki chili) oraz organizmów morskich (kwas zosterowy).

Wiele nowatorskich technologii inspirowanych jest przez naturę, np. różne struktury powierzchni, powstawanie śluzu, metabolity wtórne, które nie są bezpośrednio niezbędne do wzrostu i rozwoju organizmu, nanotechnologia, nanokompozyty polimerowe, itp.

ZASADY DOBORU SYSTEMU PRZECIWPOROSTOWEGO

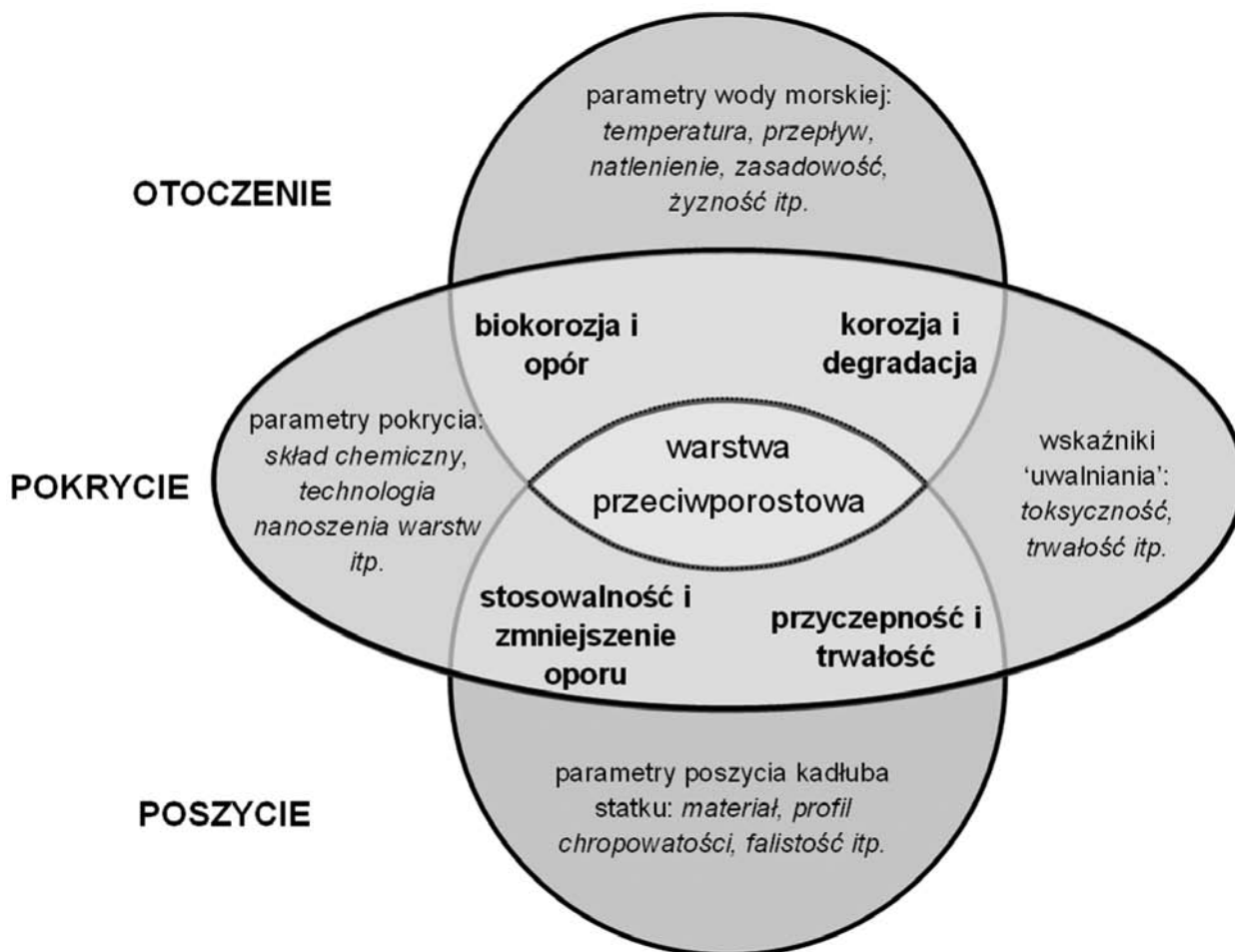
Dobór systemu przeciwporostowego jest uzależniony od wielu różnorodnych czynników. Zanim będzie określony zbiór tych czynników, należy odpowiedzieć na jedno zasadnicze pytanie: *po co stosowana jest powłoka przeciwporostowa podwodnej części kadłuba statku?*

Oczywiste jest, że głównym celem nakładania powłok jest zmniejszenie oporu tarcia kadłuba statku poprzez przeciwdziałanie zwiększaniu się nierówności powierzchni podwodnych części kadłuba statku. Ponadto, uzyskuje się dodatkowe korzyści, takie jak:

- zmniejszenie zużycia paliwa,
- zwiększenie prędkości statku,
- zwiększenie ładowności i manewrowości poprzez zmniejszenie ciężaru statku,
- zmniejszenie emisji szkodliwych substancji (NO_x i SO_x) do atmosfery poprzez poprawę warunków pracy silnika napędowego,
- unikanie transferu niepożądanych organizmów do innych akwenów morskich,
- zmniejszenie częstotliwości dokowania,
- utrzymanie estetycznego wyglądu podwodnej części kadłuba statku.

W doborze parametrów systemu przeciwporostowego należy brać pod uwagę szereg istotnych czynników, które poglądowo przedstawiono na rys. 5.

W 2011 roku, na 62. sesji Komitetu Ochrony Środowiska Morskiego IMO zaaprobowano wytyczne [19], których głów-



Rys. 5. Czynniki wpływające na efektywność powłoki przeciwporostowej według [6]

nym celem jest dostarczenie użytecznych rekomendacji w zakresie minimalizacji ryzyka związanego z porastaniem podwodnej części dla wszystkich rodzajów statków. W celu zminimalizowania transferu inwazyjnych morskich organizmów na statkach powinno stosować się plan zarządzania jego porastaniem, wliczając w to stosowanie systemów przeciwporostowych oraz procedury zmniejszania rozwoju porostu w makroskali.

Plan zarządzania porastaniem zalecany jest dla każdego statku. Może mieć on postać oddzielnego dokumentu lub być włączony do procedur obsługowych statku. Taki plan powinien charakteryzować podstawowe parametry eksploatacji statku, wliczając w to:

- typowy zakres prędkości pływania statku,
- okresy przebywania w wodzie kadłuba statku, w tym okres pływania w stosunku do okresów zacumowania i kotwiczenia,
- rejony geograficzne pływania statku lub jego tradycyjne szlaki żeglugowe,
- planowany okres między kolejnymi dokowaniami.

W wytycznych zaleca się również posiadanie na statku tzw. Księgi Zapisów Porastania. Powinna ona zawierać szczegóły wszystkich inspekcji podwodnej części kadłuba statku oraz przedsięwzięte środki zapobiegawcze związane z porastaniem kadłuba statku. Działania te powinny być poprzedzone przeprowadzeniem szczegółowej analizy ich celowości i zasadności.

PODSUMOWANIE

Historia przeciwdziałania zjawisku porastania kadłuba statku jest bardzo bogata i można w niej wyróżnić trzy odrębne okresy:

- stosowanie smołowania oraz pokryć miedzianych do drewnianych kadłubach statków,
- wycofanie się ze stosowania pokryć miedzianych do stalowych kadłubów statków ze względu na korozję elektrochemiczną i próby zastosowania innych materiałów,
- stosowanie farb przeciwporostowych zawierających biocydy, w szczególności tributylcyne.

Od 2003 roku w „Międzynarodowej konwencji o kontroli szkodliwych systemów przeciwporostowych stosowanych na statkach” zakazuje się stosowania farb przeciwporostowych zawierających tributylcyne. Obecnie, najbardziej efektywnymi sposobami oddziaływania na wielkość porastania biologicznego jest stosowanie różnorodnych powłok zawierających substancje toksyczne w postaci biocydów (innych niż związki cynoorganiczne) oraz powłok bez substancji toksycznych. W pierwszym przypadku powłoka przeciwporostowa musi być kombinacją zarówno związków toksycznych w postaci biocydów, jak i substancji umożliwiających ich uwalnianie w wodzie morskiej. W drugim przypadku istota działania powłoki przeciwporostowej opiera się na minimalizowaniu siły adhezji przytwierdzanych

organizmów poroślowych. Dobór powłoki przeciwporostowej do wybranej jednostki pływającej powinien być uzależniony od wielu różnorodnych czynników, takich jak np.: rejon pływania, prędkość pływania czy okres do następnego dokowania.

LITERATURA

1. AFS Convention. International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems on Ships. International Maritime Organization. London. 2001.
2. Almeida E., Diamantino T. C., Sousa O.: Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*. No 59. 2007, 2-20.
3. Anderson C. i inni: The development of foul-release coatings for seagoing vessels. *Journal of Marine Design and Operations*. No. B4. 2003, 11-23.
4. Anderson C.: The Science of Antifouling. *Marine, Protective, Yacht and Aerospace Coatings*. http://research.ncl.ac.uk/cavitation/archive/P1_CDA_2008%20UNEW%20Lectures.pdf.
5. Bottom paint. Viking Ship Museum. <http://www.vikingskibsmuseet.dk/en/research/maritime-technology/bottom-paint/>.
6. Chambers L. D., Walsh F. C., Wood R. J. K., Stokes K. R.: Modern approaches to marine antifouling coatings. *World Maritime Technology Conference. ICMES Proceedings. The Institute of Marine Engineering, Science and Technology*, March 2006.
7. Corrosion Doctors. Fouling and Biofouling. <http://www.corrosion-doc-tors.org/Seawater/Fouling.htm>.
8. Culver H. E., Grant G.: *The Book of Old Ships*. Garden City Publishing Company. 1935.
9. ECHA Newsletter. Biocidal Products can soon be authorised on a Union level. April 2013. Issue 2. <http://newsletter.echa.europa.eu/home/-/newsletter/>.
10. Focus on IMO – Anti-fouling systems. Międzynarodowa Organizacja Morska. Londyn.
11. Hale E.E.: *The Life of Christopher Columbus*. Chapter XII. Fourth Voyage. <http://www.classicreader.com/book/1293/13/>.
12. International Marine Coatings. History of fouling control. <http://www.international-marine.com/antifouling/history-of-fouling-control.aspx>.
13. IRGAROL®1051. Algicide. Product Information. Ciba Specialty Chemicals.
14. Marine Fouling and Its Prevention. The History of the Prevention of Fouling. Chapter 11. Copyright 1952 by U. S. Naval Institute. Annapolis. Maryland. George Banta Publishing Co. <https://darchive.mblwhoilibrary.org/bitstream/handle/1912/191/chapter%2011.pdf?sequence=20>.
15. Morison S. E.: *Admiral of the Ocean Sea: a life of Christopher Columbus*. Little, Brown and Company. 1942. 680 p.
16. Plutarch. *Plutarch's Morals*. Translated from the Greek by several hands. Corrected and revised by. William W. Goodwin, Little, Brown, and Company. Cambridge. Press of John Wilson and Son. 1874. <http://www.perseus.tufts.edu/hopper/>.
17. Przepisy klasyfikacji i budowy statków morskich – część II: Kadłub. Polski Rejestr Statków. Gdańsk 2011.
18. Przepisy. Publikacja Nr 55/P. Nadzór nad systemami ochrony przed korozją i systemami przeciwporostowymi. Polski Rejestr Statków. Gdańsk 2012.
19. Resolution MEPC.207(62). Guidelines for the control and management of ships' biofouling to minimize the transfer of invasive aquatic species. International Maritime Organization. London 2011.
20. Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 536/2008 z dnia 13 czerwca 2008 r. nadające moc art. 6 ust. 3 i art. 7 rozporządzenia (WE) nr 782/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie zakazu stosowania związków cynoorganicznych na statkach oraz zmieniające to rozporządzenie. *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej*. L 156/10 PL. 14.6.2008.
21. SEA-NINE™ 211N – Marine Antifouling Agent. Product Information. The Dow Chemical Company.
22. Ships of the Renaissance. Viking Ship Museum. <http://www.vikingskibsmuseet.dk/en/research/ship-archaeology/ships-of-the-renaissance/>.
23. Sokólski W. Techniki antykorozyjne w przemyśle. Dlaczego ochrona katodowa? *Nafta&GazBiznes*. 2005. <http://www.corropol.pl/teksty/zbiorniki-16.pdf>.
24. What is Ecomea? Product Information. Pettitpaint. www.pettitpaint.com.
25. Yebra D. M., Kiil S., Dam-Johansen K.: Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*. No 50. 2004, 75-104.