

ANTIVEGETATIVNE BOJE I OPROŠTAJ KOD ROVINJA

ANTIFOULING PAINTS AND FOULING AT ROVINJ

Ljubimka Igić

Centar za istraživanje mora, Institut »Rudjer Bošković«, Rovinj

Obraštaj je istraživao kod Rovinja (Severo-istočni Jadrano) na antivegetativnoj boji za gvožđe i drvo sa Cu_2O i organskim spojem arsena, na antikorozijskoj boji sa aluminijumskim pigmentom i na nezaštićenom drvetu. Istraživanja su vršena u luci sa urbanom zagađenošću, u zalivu Valdibora, uglavnom kontaminiran sa organskim materijalima iz prehrambenog kombinata i u čistijem moru (o. Azino).

Metodom »splay test« ploče su bile stavljene na dubinu od 2.5—3.2 m. Analize su vršene svaka 2 meseca (luka, o. Azino) i svakog meseca (Valdibora) u toku jedne godine. Obrađeni su stupnjevi abundancije i prosečne pokrovnostne vrednosti za obe strane test ploče za prisutne obrašćivače.

The fouling had been investigated at Rovinj (North-East Adriatic), on antifouling paints for ferro and wood with Cu_2O and organic arsenic compound, on anticorrosion paint with aluminium pigment, and on wooden panels without protective paint. Investigations were undertaken in the port, with urban pollution, in Valdibora Bay that is chiefly contaminated with organic materials from Food-industry, and in the cleaner sea (island Asino).

With the methods of »raft test« the panels were put on the depth from 2.5 to 3.2 meters. Degrees of abundance were made out and average covering values were calculated, for both sides of panels, for present foulers.

UVOD

U evoluciji zaštitnih sredstava od obraštaja, bakar ima najdužu tradiciju u prošlosti i danas. Već su Feničani plaćivali plovna sredstva bakrom (Zevina, 1972), što je kasnije izbačeno iz upotrebe pojavom brodova sa metalnom oplatom zbog velikog hemijskog elektropotencijala. Prvi patent sa antifoulantom načinjen je još 1625. godine, koji je najverovatnije sadržavao neku formu bakra (Andes, 1900; Ragg, 1926; Rabaté, 1936).

U neorganskim zaštitnim bojama bakar se koristi u obliku bakrenog-oksida (Cu_2O). Prednost ovog oksida je što nema utjecaja na okolnu sredinu, neznatno

je toksičan za homeotermne životinje (Gurević et al., 1975; Houghton, 1978), vrlo malo za čovjeka (Paint Manufacture, 1973) i dobro je poznata reakcija rastvaranja u morskoj vodi.

Zahvaljujući jačem razvoju pomorske flote, veći je i problem zaštite. Boje koje su pri početku II svjetskog rata davale kompletnu zaštitu od obraštaja za 6 meseci, danas su nedovoljne za dužu garanciju od prihvata. U sadašnje vreme izrada tankera od 250 hiljada tona koje mogu primiti samo 4 doka na svetu, trebali bi zaštitni premazi davati garanciju do 4 godine (Houghton, 1970, 1978), jer isti obrašćuju algama iako je brzina 17 milja na sat (Bensen et al., 1973).

Zato se ukazala potreba za izradu osim anorganskih boja na bazi bakra i proizvodnja organometalnih polimera sa dodatkom bioaktivnih pigmenata. Specijalno Cu_2O i organskih algicida (atrazin, propazin, triazin itd) koji će blokirati fotosintezu (Gurević i Dolgopoljskaja, 1975). Upotreba takvih multipnih premaza zaštićuje od obraštaja 3 godine, a efektivni su za ceo obraštaj osim Primarnog filma (Bocksteiner et al., 1976). Zato moderne metode osim algicida uključuju i baktericide, sa kontrolom efekta na okolnu sredinu da se ne bi narušila ekološka ravnoteža živog sistema.

Ispitivanje zaštitnih premaza na brodovima je manje povoljno zbog brzine kretanja i neravnijeg bojenog filma, koji je vrlo važan za prihvata spora i larvi (Wolf, 1968). Iz tih razloga je cilj ovog rada da se metodom »splav test« isпита kvalitet zaštitnih boja u različitim uslovima mora.

MATERIJAL I METODE RADA

Metodom »splav test« su bile ispitivane zaštitne boje za gvožđe i drvo, a za komparaciju antikorozivni premaz i nezaštićeno drvo.

Upotrebljene su gvozdene ploče, dimenzije $130 \times 148 \times 2$ mm premazane antivegetativnom bojom i kontrolne test ploče sa antikorozivnim premazom. Drvene ploče dimenzije $175 \times 200 \times 20$ mm bile su premazane antivegetativnom bojom, a kontrolna serija ploča bez premaza je bila iste veličine. Sve pomenute test ploče su bile smeštene u metalne okvire, obešene za splav na dubini od 2.5—3.2 m. Splav je bio lociran u južnoj luci u blizini isipusta kanalizacije, oko 30 m od obale nad dubinom oko 4 m. Ta luka je tipičnog eutrofnog karaktera, zagađena urbano-gradskim zagađivačima. U čistijem moru kod o. Azino, oko 1.5 milju od južne luke je bio postavljen drugi splav samo sa okvirom metalnih ploča. U oba lokaliteta obraštaj se pratio svaka dva meseca u periodu od 18. 5. 1967.—15. 5. 1968. godine. U severnoj luci Czaliv Valdibora) splav je bio u blizini bolnice za TBC kostiju na kome je bio okvir sa drvenim premaznim pločama, trapezastog oblika, dimenzije $300 \times 350 \times 7$ mm debljine 20 mm. Taj je zaliv pored manje urbano-gradske zagađenosti, kontaminiran i organskim opadnim materijama od prehrambenog kombinata (»Mirna«). Obraštaj je kontrolisan u mesečnim i višemesečnim periodima od 20. 5. 1965. do 20. 4. 1966. godine.

Za prisutne obrašćivače obrađeni su stupnjevi abundancije prema Gamulin-Brida-i (1973). Izračunata je pokrovnost kao ukupna za sve prisutne organizme, a prikazana kao prosečna za svaku test ploču.

TESTIRANE ANTIVEGETATIVNE BOJE

Supertropical (antivegetativna boja za gvožđe), sastav: *toksični pigment* Cu_2O 28%, veličina čestica 20 μ , organski spoj arsena 1%, *matrix* kolonijum (fenolone smole) sa lanenim zračenim uljem putem oksidacije.

Copperpaint (antivegetativna boja za drvo), sastav: *toksični pigment* Cu_2O 22%, veličina čestica 20 μ , organski spoj arsena 0.8%, *matrix* kolofonijum i smesa borov katran.

Srebrni prajmer (antikorozijska boja), sastav: *toksični aluminijski pigment* oko 15%, *matrix* bitumensko vezivo.

Boje su izrađene u **Hempels Marine Paints** — Tvornica brodskih boja — Umag.

REZULTATI

Na tab. 1. su prikazani podaci za metalne test ploče u oba istraživana lokaliteta, prosečna pokrovnost na sl. 1. i balanidi na tab. 4.

Na *antivegetativnoj boji* za gvožđe kod o. Azino obraštaj je slabiji i posle 2 meseca test ploča je totalno neobrašćena (osim najverovatnije bakterija, koje nisu analizirane). Najfrekventniji i abundantniji su unicelularni organizmi i to Diatomeae, *Vorticella patelina* (Protozao), a manje Cyanophyta. Od pluricelularnih organizama najfrekventniji uopšte su Chlorophyta, najčešće u juvenilnom stadijumu razvoja. Svi pomenuti obrašćivači su pokrivali najviše test ploče do 65% (10 meseci ekspozicije, mart). Povremeno su još abundantniji bili balanidi i to posle 10 meseci eksp. (tab. 4), što je uticalo na najveću prosečnu pokrovnost (76%) u ovoj seriji test ploča. Ostali obrašćivači kod o. Azino su od kvalitetnog značaja obzirom na neznatne analitičke oznake. Samo su još bili brojniji Hydroidea posle godinu dana (47 kolonija), pokrovnost 13%. Rast svih obrašćivača nije bio velik, za *Balanus amphitrite* diameter baze od 3—8 mm, *B. eburneus* 4—15 mm, *Pomatoceros triqueter*, dužina od 10—30 mm.

Na *antikorozijskoj boji* kod o. Azino prihvata je bio signifikantno veći (tab. 1, sl. 1). Struktura obraštaja je ista kao i na antivegetativnom premazu, ali se još naseljavaju i organizmi relativno manje osetljivi na toksičnost (*Mytilus galloprovincialis*) ili znatno više senzibilni ka bakru (*Ostrea edulis*, Bryozoa, Tunicata). Inače je za većinu obrašćivača karakterističan veći rast na ovom premazu u odnosu na antivegetativnu boju, jer npr. *Pomatoceros* dostiže dužinu od 40 mm, dok je veličina za balanide skoro ista.

Na *antivegetativnoj boji* za gvožđe u luci, obrašćenost se javlja već posle 2 meseca imerzije (18% prosečna pokrivenost). U ostalim mesecima obrašćenost je bila signifikantno veća (sl. 1). Na to su uticali isti unicelularni organizmi i Chlorophyta u juvenilnom stadijumu, a i veći talusi nekih rodova iz ove grupe alga (tab. 1). Faunu prezentuju balanidi koji se pre susreću na ovim test pločama (od 4-og meseca do kraja godine) u odnosu na čistije more. Vrsta *Balanus eburneus* je manje abundantna u luci, dok za *B. amphitrite* prihvata je bio veći ili manji u odnosu na prethodni lokalitet (tab. 4). Od poludishnje ekspozicije susreću se tubiformni poliheti, *Mytilus*, a kao epibionti

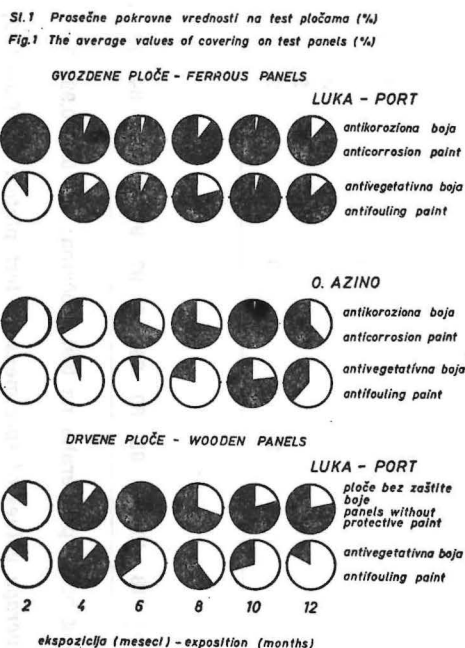
Tabela 1.: Stupnjevi abundancije* obrašćivača na gvozdanim test pločama sa antikorozijskim (AC) i antivegetativnim (AF) bojama.

The degree of abundance* of foulers on ferrous test panels with anticorrosion (AC) i antifouling (AF) paints.

Datum analize Date of analysis	18. 7. 1967		14. 9. 1967		18. 11. 1967		20. 1. 1968		18. 3. 1968		15. 5. 1968	
Ekspozicija (meseči) Exposition (months)	2		4		6		8		10		12	
Lokaliteti — Localities	Luka Port	O. Azino	Luka Port	O. Azino	Luka Port	O. Azino	Luka Port	O. Azino	Luka Port	O. Azino	Luka Port	O. Azino
	AC	AF	AC	AF	AC	AF	AC	AF	AC	AF	AC	AF
Cyanophyta indet.							4				4	4
Diatomeae indet.	4	5	4		5	6	4	3	4	4	6	5
<i>Vorticella patelina</i> O. F Müller	4	3			4	4	5		4	3	4	5
<i>Enteromorpha</i> sp.	5	5			4	5			6	4	6	4
<i>Cladophora</i> sp.	4	5							5			3
<i>Chaetomorpha</i> sp.	4	5										
<i>Ulothrix</i> sp.	4											
<i>Ulva lactuca</i> Linnaeus									2			
<i>Anadyomene stellata</i> (Wulf)											3	
Chlorophyta cet.			5	5			4	6	3	4	3	4
<i>Ectocarpus</i> sp.									3	4	5	6
Melobesiaceae									3			3
<i>Sycon raphanus</i> (Schmidt)	2								3		2	4
Hydroidea indet.		6										
Nematoda indet.	4				2							
<i>Anomia ephippium</i> Linnaeus						3						
<i>Mytilus galloprovincialis</i>												
Lamarck	3		4	3	3	2	4	3	4	3	2	3
<i>Ostrea edulis</i> Linnaeus						2		3				
<i>Vermetus triqueter</i> Bivone					2							
<i>Polydora haplura</i> Claparède					2							
<i>Terebella lapidaria</i> Linnaeus					2							

Schizoporella sp. (preko balanida) i *Diplosoma listerianum* (iznad detritusa). Svi obrašćivači ne postižu veći rast; *Pomatoceros* dužinu od 10—15 mm, *Balanus eburneus* diameter baze od 5—10 mm, *B. amphitrite* od 4—15 mm (veličinu od 15 mm postigao samo jedan primerak).

Na antikorozionoju boji u luci je skroz vrlo intenzivan prihvata, posebno je važno naseljavanje ascidija i enorman broj balanida koji su formirali epibioze I i II stepena, a što je najviše uticalo na visok mortalitet i manji rast. Tako je vrsta *Balanus eburneus* dostigla dimenzije od svega 3—8 mm, a *B. amphitrite* kao i na antivegetativnom premazu (5—15 mm), iako je bilo više primeraka sa većim diametrom baze (15 mm). Sinascidija *Diplosoma listerianum* znatnije raste, do 60 mm veličine, a i ascidije, posebno *Styela partita* dostiže visinu od 70 mm.



Za antivegetativnu boju za drvo u luci, podaci se nalaze na tab. 2 i sl. 1. Copperpaint je upošte bio kvalitetniji tokom istraživanog perioda, jer tek posle pola godine imerzije test ploča bio je prisutan Primarni film (unicelularni organizmi) i Chlorophyta, juv. stadijumi. Jedino je ploča posle 4 meseca ekspozicije bila obrašćena još sa balanidima, pomatocerosom i spirorbisom, tako da je i prosečna pokrovnost bila najveća (86%). Premaz je skroz promenuo boju u zelenu skramu, koja je skoro potpuno pokrivala boju.

Nepremazane drvene ploče u luci su bile obrašćene sa najviše taksona (ukupno 22) tokom ovih istraživanja posle 6 meseci u novembru. Na toj ploči je bila karakteristična »invazija« erantnih poliheta, abundantniji prihvata spirorbisa, vrste *Filograna implexa*, *Balanus amphitrite* (191 primerak) i ascidija *Distomus variolosus*, koja je obrašćivala oko 15%. Asidija *Styela partita* odli-

Tabela 2.: Stupnjevi abundancije obrašćivača na drvenim test pločama bez zaštitne boje (NP) i sa antivegetativnom (AF) bojom — Luka.
The degree of abundance of foulers on wooden test panels without protective paint (NP) and with antifouling (AT) paint — Port.

Datum analize — <i>Date of analysis</i>	18. 7. 1967		14. 9. 1967		18. 11. 1967		20. 1. 1968		18. 3. 1968		15. 5. 1968	
Espozicija (meseći) — <i>Exposition (months)</i>	2		4		6		8		10		12	
	NP	AF	NP	AF	NP	AF	NP	AF	NP	AF	NP	AF
Cyanophyta indet.					4							4
Diatomeae indet.					5	3	3		4	4	4	5
<i>Vorticella patelina</i> O. F. Müller					4	4			5	4	4	
<i>Enteromorpha</i> sp.	4											
<i>Cladophora</i> sp.	4											
<i>Chaetomorpha</i> sp.	4				4							
<i>Ulva lactuca</i> Linnaeus			2									
<i>Anadyomene stellata</i> (Wulf.) C. Ag.									2			
Clorophyta cet.		4	5	5			3	4	5	3	5	
<i>Anomia ephippium</i> Linnaeus					2				2			
<i>Mytilus galloprovincialis</i> Lamarck	4		4		3		4		4		4	
<i>Ostrea edulis</i> Linnaeus	2				2							
<i>Lepidontus clava</i> (Montagu)					2							
<i>Pelagobia longicirata</i> Greeff					2							
<i>Podarke pallida</i> Claparède					2							
<i>Ceratonereis costae</i> (Grube)					2							
<i>Neanthes kerguelensis</i> Mc'Intosh					2							
<i>Nereis zonata</i> Malmgren					2							
<i>Polyophthalmus pictus</i> (Dujardin)					3							
<i>Amphitrite variabilis</i> (Risso)					3							
<i>Terebella lapidaria</i> Linnaeus					3							
<i>Spirorbis</i> sp.	3		4	3	5		4	2	4			
<i>Pomatoceros triqueter</i> Linnaeus				3								
<i>Filograna implexa</i> (Berkeley)					4		3				3	
<i>Balanus amphitrite</i> (Darwin)	2		5	4	4		5				4	
<i>Balanus eburneus</i> (Gould)									4			
<i>Balanus perforatus</i> (Brug)	3											
<i>Schizoporella</i> sp.			3				2		2			
<i>Cryptosula palliata</i> (Moll)							2					
<i>Diplosoma listerianum</i> (Milne Edwards)					3		3		3			
<i>Distomus variolosus</i> Gaertner			3		4		4		3			
<i>Styela partita</i> (Stimpson)			3		3				3		1	
Prosečne vrednosti pokrovnosti (‰)												
<i>The average values of covering (‰)</i>	18	15	89	86	100	40	70.5	60	81.5	30	78	18.5

kuje se većim rastom, tako da je i u ovom ambijentu dostigla visinu od 100 mm. Također je važan prihvatač dagnje *Mytilus galloprovincialis*, maksimalno 30 primeraka na jednoj test ploči, dužine 50—80 mm obrašćuje 43% (10 meseci eksp., mart). Veliki je rast diplosome (150 mm), a i *Schizoporella* sp. dostiže veličinu od 50 mm.

Za *antivegetativnu* boju za drvo u zalivu Valdibora (severna luka), podaci su na tab. 3, sl. 2.

Na pločama mesečne ekspozicije prosečna pokrovnost je tokom cele godine (osim juna, 12%) bila skoro zanemarljiva (0.10—4%). Osim unicelularnih organizama, nađen je jedan nematod, po koji kopepod i nekoliko primeraka vrste *Filograna implexa* na metalnim držačima za fiksiranje ploče. Koncentracija obraštaja je bila uglavnom na uglovima, užem i debljem delu ploča. Zelena skrama je bila skroz prisutna u znatnoj meri na svim test pločama.

Posle niže ekspozicije od mesec dana, prosečna pokrovnost je bila značajno veća zahvaljujući intenzivnijem naseljavanju istih unicelularnih obrašćivača, povremeno većom »invazijom« Nemetoda, donekle abundantnijim prihvatom filigrane. Naseljavanje balanida je bilo neznatno (tab. 4), forme su bile juvenilne i pokrovnost mala. Koncentrisanje obrašćivača je isto kao i na prethodnim pločama, što je isto i za zelenu skramu, koja je skoro kompletno prekrivala sve test ploče.

Sl. 2. Prosečne pokrovne vrednosti na drvenim test pločama sa antivegetativnom bojom (%)
Fig. 2. The average values of covering on wooden test panels with antifouling paint (%)

Zaliv VALDIBORA - VALDIBORA Bay



ekspozicija 1 mesec - exposition 1 month



ekspozicija 9 meseci - exposition 9 months

DISKUSIJA

Tokom ovih istraživanja, toksični zaštitni premazi sa istom vrstom otrovnih pigmenta, ali različitim koncentracijom, bile su suprotnog efekta. Tako Copperpaint sa manjom koncentracijom toksičnih pigmenta bio je kvalitetniji tokom celog perioda istraživanja u odnosu na faunu. Pretpostavlja se da je jedan od primarnijih razloga uticalo stvaranje bakarnih soli u vidu zelene skrame. Weith i Turkington (1942) navode da su te soli najverovatnije bakarni-hidrokarbonat i bakarni-oksiklorid, a Vodnjanić i Dolgopoljskaja (1973) da je također bakarni-hidrokarbonat. Svi pomenuti autori su mišljenja da te soli imaju manju rastvorljivost od Cu_2O . To bi značilo da je na taj način iz Cu_2O usporeno otpuštanje toksičnih iona u jedinici vremena na jedinicu površine (Leaching rate) i tako je boja najverovatnije ostala duže toksična. Kao što se vidi, važnu ulogu kod zaštite igra Leaching rate, a koji je u korelaciji sa količinom bakterija, pH, $T^\circ\text{C}$, debljinom

Tabela 3.: Stupnjevi abundancije obraščivača na drvenim test pločama sa antivegetativnom bojom (AF) — zaliv Valdibora.
 The degree of abundance of foulers on wooden test panels with antifouling paints (AF) — Bay Valdibora.

Datum analize	1965												1966							
Datum analysis	20. 5.	21. 6.	20. 7.	20. 8.	20. 9.	20. 10.	20. 11.	20. 12.	20. 1.	22. 2.	21. 3.	20. 4.								
Ekspozicija (meseci)																				
Exposition (months)	1	1	2	1	3	1	4	1	5	1	6	1	7	1	8	1	9	1	1	1
Cyanophyta indet.							4				4									
Diatomeae indet.	4	6	5	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Vorticella patelina O. F. Müller								4	5		4	4	4		5	4	4	4		
Nematoda indet.		3			4				5				3				5			
Filograna implexa (Berkely)										3	3		5		5					
Copepoda indet.										4										
Belanus amphitrite (Darwin)								2			3		3							
Balanus eburneus (Brug)													2		2					
Prosečne vrednosti pokrovnosti (%)																				
The average values of covering (%)	1	12	12	3	13	2	21	4	53	0.5	35	0.3	40	2	70	4	67	0.7	0.10	1

Tabela 4.: Ukupna abundancija (A%) pokrovnost (C%) i mortalitet (M%) balanusa na test pločama.
Total abundance (A%) covering (C%) and mortality M%) of barnacles on the test panels.

Ekspozicija (meseci)	2		4		6		8		10		12	
Exposition (months)	Balanus amphitrite	Balanus eburneus	Balanus amphitrite	Balanus eburn.	Balanus amphitrite	Balanus eburn.	Balanus amphitrite	Balanus eburn.	Balanus amphitrite	Balanus eburneus	Balanus amphitrite	Balanus eburneus
	A C M	A C M	A C M	A C M	A C M	A C M	A C M	A C M	A C M	A C M	A C M	A C M
LUKA (PORT)												
GVOZDENE PLOČE — FERROUS PANELS (384.8 cm ²)												
AC	2 0	1 0	146 40 75		83 45 70		237 43 20	3 0	122 32 95	56 18 40	101 28 100	18 5 100
AF			10 2 20		30 13 3		9 2 10	1 0	57 16 2	6 1	12 6 100	13 6 100
DRVENE PLOČE — WOODEN PANELS (700 cm ²)												
PW	1 0		338 56 45		191 35 25		365 55 90		91 23 95	32 9 93	111 25 100	
AF			54 10 22									
O. AZINO												
GVOZDENE PLOČE — FERROUS PANELS (384.8 cm ²)												
AC					3 0		36 10 15		55 14	26 7		57 20 98
AF			1 0				30 11	1 0	43 13 50	92 25 5		20 8 100
VALDIBORA BAY												
DRVENE PLOČE — WOODEN PANELS (1032 cm ²)												
AF			1 0		2 0		4 1	1 0		1 0		

AC — Antikorozijska boja (Anticorrosion paint)

AF — Antivegetativna boja (Antifouling paint)

PW — Drvene ploče bez premaza (Wooden without protective paint)

premaza, vodenim strujama itd. Brojni eksperimentalni podaci su dali opšti zaključak da je najminimalniji Leaching rate za Cu_2O $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dan}$ (Woods Hole Oceanographic Institution, 1942; Barnes, 1948, 1948a; Londen, 1963) za obraštajnu rezistenciju. Očito je najmanji Leaching rate tokom istraživanja bio na ploči od 2 meseca kod o. Azino koja je bila neobrašćena. Pretpostavlja se da su bakterije sigurno bile prisutne, jer u prirodi nema sterilnosti. Što god je bakterija više u nekoj sredini, situacija je komplikovanija, jer deluju antagonistički na zaštitne premaze. Tokom ovih istraživanja najobrašćenije su bile ploče u luci, gde inače je najveća količina bakterija. Za informaciju; u julu 1973. godine u toj luci je bilo u 1 mililitru morske vode 72.520, a u januaru 7.470. Iste godine u isto vreme merene su bakterije i u zalivu Valdibora i maksimalne vrednosti su bile 57.660, a minimalne 1859, dok kod o. Banjole gdje je more dosta čisto, nađeno je samo 1.600 u leto i 80 u zimu (Igić, 1973). Bakterije sa diatomejama, anorganskim i organskim detritusom formiraju kompleks koji se u obraštajnoj terminologiji naziva Slim film ili Primarni film. Taj film ima svojstvo akumulacije toksina iz boje i tako slabi toksični efekat premaza (Weiss i Ketchum, 1942; Renn, 1942; Darsie, 1943), ali je ovaj sloj iznad boje slabo rastvorljiv u morskoj vodi kada akumulira bakar (Sapiro, 1963). Za Primarni film Bensen et al. (1973) navode da bi taj film morao biti »ključ« za efektivnost antivegetativnog sistema, jer povećava toksičnost tog sistema i sprečava otpuštanje otrova. Naime, ako u zaštitnoj boji nema baktericida, bakterije potpomažu izlazak toksina iz boje i kontaminiraju ga u Primarnom filmu i na taj način smanjuju toksično dejstvo antivegetativnog premaza (Dolgopoljskaja et al., 1970). Suprotno je mišljenje da bakterije vrše biodegradaciju matriksa (Renn, 1942; Darsie, 1942) kao što je npr. kolofonijum, parafin i to koriste za hranu, a na taj način ubrzavaju oslobađanje i izlazak toksina iz boje (Dolgopoljskaja et al., 1960, 1961; Saroyon, 1968). Akcija je u većoj korelaciji sa koncentracijom CO_2 koje one otpuštaju, a koji ima uticaja na pH. Gurevič i Dolgopoljskaja (1975) opisuju da zahvaljujući radu mikroorganizma snižava se pH, dok Renn (1942) iznosi podatke da se pH smanjuje za 0,6 veličinu u prisustvu CO_2 koga oslobađaju bakterije. Prema tome autoru takva promena pH bi povećala četverostruko vrednosti rastvaranja Cu_2O , odnosno zaštitna moć boje bi oslabila. Za bakterije je još karakteristično da se adaptiraju na toksine i tako su rezistentne na boju za duže vreme, ali im se zaustavlja rast, a što se dešava i kada jedne druge uništavaju. Iz tih razloga bakterije ne mogu biti indikatori za biokontrolu toksičnosti premaza (Dolgopoljskaja, 1959). Uticaj lučke sredine samo je indikativan za antivegetativnu boju za gvožđe, koja je za oko 2 meseca pre počela slabiti u odnosu na o. Azino. Međutim, Copperpaint je u tom ambijentu bio daleko kvalitetniji, verovatno većim delom zbog pomeuntog efekta bakarnih soli.

Većeg uticaja na Leaching rate ima dužina ekspozicije, što je bilo očito na »mesečnim« pločama u Valdibori koje su bile najmanje obrašćene. Višemesečne ekspozicije u funkciji vremena sukcesivno nisu uticale na slabljenje toksičnog efekta, a niti je bio izraziti uticaj sezone. Ploče posle mesec dana su potpuno isto bile obrašćene, npr. u januaru i septembru, kada je prioritetno temperatura različita, a koja ima važan uticaj na Leaching rate. Poznato je da za svaki povišeni stupanj temperature, Leaching rate se povećava za 3–5% (Londen, 1963; Dick, 1970). Najverovatnije da minimalne diferencije temperature između dva vrlo blizu u isto vreme na istoj dubini istraživana mesta

(luka, o. Azino) nisu uticala na različiti intenzitet Leaching rate, kao ni u Valdibori diferentne temperature u septembru i januaru na isti obraštaj.

Isti intenzitet obrašćenosti posle 1 i 2 meseca ili najveća pokrovnost posle 4 meseca ekspozicije na drvenim test pločama, verovatno je uzrokovano različitom debljinom Copperpaint-a. Budući da se obraštaj skoncentrisao uglavnom na rubovima i na najužim delovima test ploča, pretpostavlja se da je na tim mestima bio najtanji premaz, koji je i najbrže slabio. Wolf (1968) ističe važnost hrapavosti premaza za raspodelu populacije balanida koji se prihvataju u udubljenja, a ne na izbočine boje. Isti autor smatra da je zaštitna boja tek počela slabiti ako se javlja smrtnost mladih balanida, a ako je boja u većoj meri izgubila toksičnost, da su balanidi obično srednje veličine i da preživljavaju. Prema veličini balanida od 3—7 mm (*B. amphitrite*) značilo bi da je najpre počeo slabiti Supertropical u luci posle 4 meseca ekspozicije i takav je bio do kraja godišnjeg ciklusa istraživanja. Ipak se u potpunosti ne prihvata mišljenje Wolf-a (1968), jer pored srednjeg rasta bio je prisutan i 100% mortalitet (12 meseci ekspozicije). Prema kriterijumu Wolf-a (1968), smrtnost juvenilnih balanida na svim testiranim premazima naročito na Copperpaint-u (Valdibora), gde uopšte nije postignut preadultni i adultni razvojni stupanj, najverovatnije da je boja tek počela slabiti. Kod tih juvenilnih formi bakar se kontaminira u zaštitnoj ljušturi i rast se blokira (Dolgopol'skaja, 1959) ili Cu_2O sprečava »cementiranje« cypis larvi i tako se juvenilni balanidi lako odvajaju od podloge (Pyefinck i Mott, 1944; Clarke, 1947; Crisp, 1972). Taj mortalitet kod balanida srednje veličine većim delom je bio uzrokovan epibiozama, a najverovatnije i kao prirodni proces. Radno iskustvo je pokazalo da u okolini Rovinja *B. amphitrite* retko dostiže veličinu od 15 mm, što je bilo ekstremno u ovim istraživanjima. Ove veličine obe vrste Balanida eventualno bi se mogle tumačiti Wolf-ovom hipotezom da se toksične partikule pomeraju koje se na jednom mestu nagomilaju i tako drugo mesto ostaje više prazno, gde se mogu postići i veće dimenzije, iako je premaz u znatnijoj meri toksičan. *Balanus eburneus* je toksičniji na bakar (Pyefinck, 1945; Weis, 1947; Dolgopol'skaja, 1959a) od *B. amphitrite* koji se i kasnije zapažao na test pločama (8 meseci, o. Azino, luka), ako se zanemari prihvaćen 1 primerak u luci posle 2 meseca imerzije. Ova vrsta balanida nije dostigla veći rast niti na jednoj testiranoj podlozi, budući da se njegove dimenzije kreću i preko 20 mm.

Pored balanida su i drugi organizmi kriterijum u kom je stepenu zaštitni premaz oslabio. Pretpostavlja se da je boja počela gubiti toksičan efekat u manjem stepenu, već kao što je pomenuto na osnovu prihvata balanida od 6 (luka) i 8 (o. Azino) meseci, ali na ivicama istih ploča otrovno delovanje premaza je skoro sasvim iščezlo. Naime, na tim delovima test ploča u manjem broju su bili u to vreme ekspozicije prihvaćeni hidroidi, dagnje i *Pomatoceros*. Za *pomatocerosa* se smatra da se isključivo prihvata na netoksičnu podlogu (Harris, 1946) ili jedva toksičnu (Leaching rate $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dan}$) (Barnes, 1948, 1948a). Za dagnje se pretpostavlja da su dosta osetljive na bakar, jer su jedino bile u malom broju naseljene na zaštitnom premazu u luci, a u enormnoj količini na antikorozijskoj boji i na nezaštićenom drvetu. Što se tiče prihvata juvenilnih formi hidroida kod o. Azino, najverovatnije da je bio zastupljen rod *Obelia*, koji u 95% slučajeva prezentuje tu grupu u obraštaju kod Rovinja, a za koji je kritični Leaching rate samo $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dan}$ (Barnes, 1948, 1948a). Da je boja u većem stepenu očuvala toksičnost (osim uglova nekih test

ploča) merodavni su vrlo senzibilni organizmi ka bakru kao Porifera (Harris, 1946), Tunicata (Dolgopoljskaja, 1959; Bensen et al., 1973), a u većoj meri i Bryozoa (Bensen et al., 1973), koji su bili totalno odsutni (osim jedne kolonije diplosome i *Cchizoporella-e*, prihvaćene kao epibionti).

Na Copperpaint-u toksičnost je daleko veća u istoj funkciji vremena i prostora. U luci je jedino bio veći prihvata na ploči od 4 meseca o kojoj je komentarisano, dok su ostale ploče bile skoro isključivo obrašćene Primarnim filmom i sa Chlorophyta u juv. stadijumu. Očito je da je Primarni film najrezistentniji kao i alge. Izgleda da su tokom ovih istraživanja Chlorophyta još rezistentnije od unicelularnih organizama, jer su se frekventnije prihvatale na toksičnu podlogu od dijatomeja. Inače, Bensen et al. (1973) više alge po stepenu rezistencije ranguju odmah iza bakterija, koje su uopšte najotpornije na toksine. Za dijatomeje postoje mišljenja da se selekciono ponašaju ka otrovima. Neke su npr. manje otporne (*Fragillaria*, *Amphora*), a kod drugih se javlja kao akt odbrane sluzna »noga« koja ih zaštićuje od toksina (Kučerova, 1964, 1968). Budući da se tokom ovih istraživanja nije određivao kvalitet dijatomeja, teže je komentarisati o diskontinuitetu prihvata tih organizama. Pomenuti rodovi kao i još 7—10 drugih koji se obligatno susreću u obraštaju kod Rovinja, nemoguće je pretpostaviti da su svi rodovi toliko senzibilni na bakar, jer se u Valdibori na »mesečne« (najtoksičnije) test ploče prihvataju in continuo (tab. 3). U luci istovremena odsutnost dijatomeja na premazanom i nezaštićenom drvetu, također indicira da toksičnost nije uzrok diskontinuiteta u naseljavanju, kao ni sezona, mesto ili insolacija. Moguće je eventualno pretpostaviti uticaj struja, koje neretko u vidu »oblaka« donose spore i larve na jedno mesto, da bi drugo bilo potpuno prazno u neposrednoj blizini.

Antikorozijska boja sa aluminijem nije bila toksična, jer su se prihvatali i najsenzibilniji organizmi na sve vrste toksina (spužve, ascidije), iako Greene i Morton (1976) smatraju da takva boja sa istim pigmentom može biti otrovna. Visok mortalitet na tom premazu je zbog epibioza I i II stupnja, a i kao prirodni proces, jer je bio prisutan i na nezaštićenom drvetu.

Toksične boje u ovim istraživanjima su bile dobrog efekta, posebno Copperpaint i to u eutrofnoj sredini gde toksičnost boje najpre slabi. U ovoj sredini se usidrava drvena ribarska flota koja za taj period vremena sa istom vrstom premaza (Umag) intenzivnije (ukupno 28 taksona) i brže slabi (I g i ć, 1968) zbog uticaja brzine kretanja.

Inače, boja istog sastava nešto manje koncentracije Cu_2O (20%) sa organskim spojem arsena se pokazala kao vrlo kvalitetna i u područjima sa vrlo brzim i intenzivnim procesom obrašćivanja (Bombay). Trajanje zaštite takve boje je do 9 meseci iako se glavna komponenta (zelene alge) počinje prihvatati posle 10 nedelja ekspozicije (Johnsen i Renbaek, 1976).

Kompozicija obraštaja kod nas je »utešna«, jer dominira Primarni film za koga se smatra da povećava otpor na brodovomija za 1/2% dnevno (Bensen et al., 1973). Balanidi zbog povremene veće »invazije« na testiranim bojama, ne očekuje se da bi mogli u većem stepenu štetnije delovati na smanjenje brzine i penetraciju brodova, jer uglavnom brzo nestaju prirodnim smrću, a i sami se »biološki isključuju«.

ZAKLJUČCI

Istraživanja delovanja zaštitnih premaza na drvenim i gvozdenim test pločama naše proizvodnje (Umag) tokom dve godine u različitim uslovima mora dokazuju sledeća svojstva:

1. Antivegetativna boja za drvo (Copperpaint) je kvalitetnija, prosečna pokrovnost je od 0.10—12% (mesečna ekspozicija) i od 12—86% (višemesečna ekspozicija). Proces obraščivanja je nešto sporiji u zalivu Valdibora (kontaminiran uglavnom organskim otpadnim materijama od prehrambenog kombinata) nego u luci (urbano-gradska zagađenost). Glavna obraštajna komponenta je Primarni film i Chlorophyta.

2. Antivegetativna boja za gvožđe (Supertropica) je slabijeg kvaliteta. Proces obraščivanja je brži i veći u luci, prosečna od 76—96% (ekstremno 12%) u odnosu na o. Azino (čistije more) gde se pokrovnost kreće od 0—76%. Pored Primarnog filma i Chlorophyta važan je prihvat balanida od 6-og meseca (luka) i od 8-og meseca (o. Azino) kada neznatno počinje slabiti toksičnost premaza.

3. Antikorozijska boja (Srebrni prajmer) je skoro sasvim netoksična (prosečna obrašćenost je 79—100% — luka; 35—99% — o. Azino), jer nezaštićeno drvo obrašćuje od 71—100% (ekstremno 12%).

4. Najrezistentniji na toksičnost zaštitnih premaza su Primarni film i Chlorophyta, a dominantna su komponenta obraštaja. Nešto manje osetljivi su Cirripedia, više Bivalvia i Polychaeta sedentaria, a posebna senzibilnost je karakteristična za Polychaeta errantia, Bryozoa, Tunicata i ekstra za Porifera.

Sredstva za terenski rad i laboratorijsku obradu materijala su dobivena od Republičkog fonda za znanstveni rad SRH i Samoupravne interesne zajednice za znanstvena istraživanja SRH (SIZ III), Zagreb.

Čast mi je da se ovom prilikom najsrdačnije zahvalim ing. Josipu Iviću, tehničkom rukovodiocu — *Hempels Marine Paints* — tvornica brodskih boja, Umag, za date informacije o sastavu testiranih zaštitnih premaza.

LITERATURA

- Andes, L. E. 1900. Iron Corrosion; Antifouling and Anticorrosive Paints. Thans. Chas. Saltes, London : 275 p.
- Barnes, H. 1948. Studies on Anti-Fouling Compositions. Part IV. Relationship between Leaching Rate, Copper Loss, and Anti-Fouling Performance, under Raft and Service Conditions. J. of the Iron and Steel Inst.: 177—184.
- Barnes, H. 1948a. The Leaching Rate and Behaviour of Anti-Fouling Compositions. J. of Oil and Colour Chemists Assoc., 31: 455—461.
- Bensen, P. H., D.L. Brining and D. W. Perrin. 1973. Marine Fouling and its Prevention. Mar. Technol.: 30—38.
- Bocksteiner, G., A. T. Phipp, and L. V. Wake. 1976. Organometallic Polymers Used in Antifouling coatings for Australian Waters. Corrosion Marine Fouling: 3—9.
- Clarke, G. L. 1947. Poisoning and recovery in barnacles and mussel. Biol. Bull., 92, 1. (prema Zevina-ovoj, 1972).
- Crisp, D. J. 1972. »Mechanisms of adhesion of fouling organisms«. Proc. of the 4th int. Congr. Corrosion and Fouling: 691—709.

- Darsie, M. L. 1943. The Role of Marine Bacteria in the Decomposition of Hot Plastic Paints. Annu. Rep. 1942—1943 from Naval Biol. Lab., San Diego, California, to Bureau of Ships: 146—154 (prema Woods Hole Oceanographic Institution, Marine Fouling and its Prevention, U. S., 1952).
- Dick, R. J. 1970. Paint and Varnish Production, 60 (12), 43 (prema Buch et al., 1976).
- Dolgopoljskaja, M. A. 1959. K metodike biokontrolja effektivnosti neobrastajušćih krasok. Tr. Sevastop. biol. st., 12: 209—219.
- Dolgopoljskaja, M. A., E. S. Gurevič, O. N. Setkina i A. F. Akorochkova, 1959a. K voprosu o mekhanisme dejstvija neobrastajušćih krasok. Tr. Sevastop. biol. st., 11: 254—261.
- Dolgopoljskaja, M. A., E. S. Gurevič i A. Z. Šapiro. 1960. Vlijanije bakterialnoj plenki na process viščelačivanja jadov iz protivobrastajušćeg krasočnog sloja. Tr. Sevast. biol. st., 13. (prema Vodnjaničij i Dolgopoljskaja, 1973).
- Dolgopoljskaja, M. A., A. Z. Šapiro i JU. A. Gorbenko. 1961. Razrušenje plenkoobrazujušćej osnovi neobrastami krasok morskimi mikroorganizmami. Tr. Sevast. biol. st., 14 (prema Vodnjaničij i Dolgopoljskaja, 1973).
- Dolgopoljskaja, M. A., E. S. Gurevič, JU. A. Gorbenko i L. Kovtin. 1970. Rolj morskih bakterij v mehanizme dejstvija neobrastami krasok. V kn.: Biologičeskiye processy v morskih i kontinentalnih vodoemah. II sezid VGO. Kišinev (prema Vodnjaničij i Dolgopoljskaja, 1973).
- Greene, G. W. and B. Morton. 1976. Preliminary Fouling and Corrosion Studies of Painted Metals in Hong Kong Harbour. Proc. of the 4th int. Congr. Corrosion and Fouling: 225—237.
- Gurevič, E. S., i M. A. Dolgopoljskaja. 1975. Obščije osnovi razrabotki sredstv zaštiti ot obrastanija. Biol. Morja, 35: 3—11.
- Gurevič, E. S., M. A. Dolgopoljskaja, E. D. Izraljanc i S. P. Saljnik. 1975. Novie zadači v razrabotke effektivnih neobrastajušćih krasok v svjazi s problemoj zaštiti okružajušćej sredi. Biol. Morja, 35: 11—19.
- Harris, J. E. 1946. Report on antifouling research, 1942—44. J. Iron and Steel inst., 2: 297—334.
- Houghton, D. R. 1970. Marine anti-fouling. Underwater Sci. Technol. J.: 100—104.
- Houghton, D. R. 1978. Marine Fouling and Offshore Structures. Ocean. Manage., 4: 347—352.
- Igić, D. 1973. Kvantitativna zastupljenost heterotrofnih bakterija u čistom i zagađenom moru. Diplomski rad.
- Igić, Lj. 1968. The fouling on ships as the consequence of their navigation in the Adriatic and other world seas. Proc. of the 2nd int. Congr. Corrosion and Fouling: 571—578.
- Johnson, S. and V. Rendbaek. 1976. A screening method for bio-active materials in antifouling paints. Proc. of the 4th int. Congr. Corrosion and Fouling: 271—279.
- Kučerova, Z. S. 1964. Dejstvije medi na rost i razvitije diatomovih vodoroslej v uslovijah monokultjur i v more i na poverhnosti neobrastajušćih krasok. Tr. Sevast. biol. st., 17 (prema Zevina-ovoj, 1972).
- Kučerova, Z. S. 1968. Vlijanije medi na razvitije diatomovih obrastanij. Sb. »Biol. issled. Černogo morja i ego promislovih resursov«. M., »Nauka« (prema Zevina-ovoj, 1972).
- London, A. M. van. 1963. A study of ship bottom paints, in Particular Pertaining to the Behaviour and Action of Antifouling Paints. Report 54 C, Netherland Research Centre, T. N. O. for Ship Building and Navigation.
- Paint Manufacture. 1973., 2: 33. (prema Gurevič et al., 1975).
- Pérès, J. M. i H. Gamulin-Brida. 1973. Biološka oceanografija, »Školska knjiga«, Zagreb: 493 p.
- Phyefinch, K. A. and J. C. Mott. 1944. The Effect of Copper and Mercury an the Young Stages of Barnacles. Report N 13/44 of the Marine Corrosion Sub-Committee of the Corrosion Committee to British Admiralty. (prema Woods Hole Oceanographic Institution, U. S., 1952).

- Phyefinch, K. A. 1945. Methods of Assessment of Antifouling Compositions. J. Iron and Steel Inst., 11: 229—243.
- Rebaté, H. 1936. Sur la constitution et l'efficacité des peintures sous marines pour couches de surface dites antifouling. Bull. de l'assoc. tech. maritime et aeronautique, 40: 239—267.
- Ragg, M. 1926. Die Schiffsboden und Rostschutz Farben. Berlin: 256 p.
- Renn, C. E. 1942. The Metabolism of the Slime Film and its Relation to the pH Value of the Slime. (prema Woods Hole Oceanographic Institution, U. S., 1952).
- Saroyon, J. R. 1968. Countdown for antifouling paints. Proc. of the 2nd int. Congr. Corrosion and Fouling: 469—494.
- Šapiro, A. Z. 1963. K voprosu o roli pervičnoj plenki v mehanizme dejstvija neobrastajuščej kraski, Tr. Sevast. biol. st., 16 (prema Vodnjanickij i Dolgopoljskaja, 1973).
- Weis, C. M. 1947. The Comparative Tolerances of Some Fouling Organism to Copper and Mercury. Biol. Bull., 93: 56—63.
- Weis, C. M. and B. H. Ketchum. 1942. The accumulation of Copper by Slime Films Formed on Non-Toxic Surfaces. Paper 6, 4th Rep. form Woods Hole Oceanographic Inst. 1952 to Bureau of Ships. (prema Woods Hole Oceanographic Institution, 1952).
- Weit, A. J. and V. H. Turkington. 1942. Rep. on Protective Coatings for Ship Bottoms. Problem No. N1—B4 of Division B, National Defense Research Committee, Section B-8-B. Serial No. 159 (prema Woods Hole Oceanographic Institution, 1952).
- Wolf, P. de 1968. The problem of quality control in antifouling. J. Oil Col. Chem. Assoc., 51: 944—960.
- Woods Hole Oceanographic Institution. 1952. Marine Fouling and its Prevention, U. S., Naval Inst. Annapolis, Maryland: 388 p.
- Vodnjanickij, V. A. i M. A. Dolgopoljskaja. 1973. Biologičeskije osnovi borbi s obrastanjem, Kijev: 203 p.

ANTIFOULING PAINTS AND FOULING AT ROVINJ

Ljubimka Igić

Center for Marine Research, »Rudjer Bošković« Institute, Rovinj

SUMMARY

The smallest fouling on antifouling paint for ferro is in the cleaner waters, and average covering value is from 0—37%, extremely 76% (10 months of exposition). In the port on the same paint covering is significantly bigger, from 79—96%, and after 2 months of exposition only, it was 18%. From 8 months of exposition (cleaner sea) and from 6 months (port with urban pollution) the barnacles settle, more species *Balanus amphitrite* than *B. eburneus*. On paint were abundantly juvenile and preadult barnacles. Settlement these organisms and their sizes are the criterion that the paint on considerable begins to weaken from 6 and 8 months. The species *Pomatoceros triqueter* and Hydroidea attach especially on corners of test panels, and supposes that paint is more considerable weakening on these places.

The anticorrosion paint in the port is not toxic at all, as the fouling is very intensive all over the year (from 79—100%). In the cleaner sea the average covering values are bigger (65—99%) just after 6 months of exposition.

The antifouling paint for wood is better in quality than the protective paint for ferro, because dominant Slime film and higher algae (most resistant foulers). In the port the average covering values are from 15—60% (sometimes 86% — 4 months of exposition).

In Valdibora's by the test panels were exposed only for a month, had the covering rate from 0.10—12%, while test panels exposed for 2 to 9 months were fouled from 12—70%.

Unprotected wooden panels, in the port, are fouled from 71—100% and only 18% after 2 months of exposition.

In function of time we cannot find the correlation between the lent of exposition and the intensity of fouling especially in the port. For example, after 12 months the fouling is lesser in the port and at the island Asino, because of the higher mortality of the foulers (especially barnacles). Otherwise, the toxicity of paint is successively weakening in Valdibora's bay, except after 6 or 7 months was the bigger »invasion« of Nematoda.

Among all foulers the most resistant ones are unicellular organisms (Diatomeae, Cyanophyta, *Vorticella patelina*) higher algae, especially Chlorophyta, which fouled from 0.10 to 65% all test panels. These foulers about resistant follow barnacles, more *Balanus amphitrite* smaller *B. eburneus*, while the species *Pomatoceros triqueter* and *Spirorbis* sp. are also attaching on antifouling paints, but not so often and in smaller quantities. On antifouling paint for ferro in the port yet settles species *Mytilus galloprovincialis* also non considerable (abundance degree 2—3). The most delicate foulers on toxins are Porifera, errant Polychaeta, Bryozoa, and Tunicata. The colonies of *Shizoporella* sp. (Bryozoa) and of *Diplosoma listerianum* (Tunicata) on antifouling paint settle except as epibionts over Slime film and barnacles.

