

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑ
ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΤΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ



**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ
ΔΙΟΙΚΗΣΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗ ΣΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΤΙΤΛΟ: «ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ
ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΑΠΟ ΠΛΟΙΑ
ΚΑΙ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ»



Όνοματεπώνυμο: Μανδαμαδιώτου Βασιλεία
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Σιοντόρου Χ.

Πειραιάς, Νοέμβριος 2017

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Σιοντόρου Χριστίνα για την πολύτιμη καθοδήγησή της για την παρούσα πτυχιακή εργασία. Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την υποστήριξή τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου μέχρι και σήμερα.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	3
1. Βιοσυσσώρευση και νομοθεσία.....	4
2. Μηχανισμοί.....	8
2.1 Κατηγορίες ειδών υπεύθυνα για τη βιορύπανση.....	8
2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιορύπανση.....	10
2.3 Διάβρωση μετάλλων.....	12
3. Κόστη.....	15
4. Τρόποι αντιμετώπισης της θαλάσσιας βιορύπανσης.....	21
4.1 Το θαλάσσιο περιβάλλον.....	21
4.2 Εμπορικές αντιρρυπαντικές επιστρώσεις.....	24
4.2.1 Insoluble matrix paints.....	24
4.2.2 Soluble matrix paints.....	24
4.2.3 Επικαλύψεις αυτοσκληρυνόμενου συμπολυμερούς (SPC).....	26
4.2.4 Βιοκτόνα.....	26
4.3 Νέα αντιρρυπαντικά χρώματα φιλικότερα προς το περιβάλλον.....	27
4.3.1 Ανθεκτικές στη ρύπανση βαφές.....	27
4.3.2 Μη κολλητικές επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπανσης (FR).....	30
5. Εναλλακτικοί τρόποι αντιμετώπισης της βιορύπανσης.....	34
5.1 Επιστρώσεις από νανοσύνθετα υλικά.....	34
5.2 «Βιομιμητικά» προϊόντα.....	35
5.3 Ακουστικά κύματα.....	37
Συμπεράσματα.....	39
Βιβλιογραφία.....	42

Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της βιορύπανσης που προκύπτει από τα πλοία και τις υποθαλάσσιες κατασκευές. Δίνεται έμφαση ωστόσο στη ρύπανση που προκύπτει από τα ύφαλα των πλοίων, στους μηχανισμούς δράσης, καθώς και στους τρόπους αντιμετώπισής της.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια μικρή εισαγωγή σχετικά με το πρόβλημα της βιοσυσσώρευσης και στη συνέχεια παρουσιάζεται η αντίστοιχη νομοθεσία που έχει θεσπιστεί.

Το δεύτερο κεφάλαιο χωρίζεται σε τρεις ενότητες σχετικά με τους μηχανισμούς που σχετίζονται με το φαινόμενο της βιορύπανσης. Συγκεκριμένα, αρχικά παρουσιάζονται τα είδη των ρυπαντών, στη συνέχεια οι παράγοντες που επηρεάζουν την βιορύπανση και, τέλος μια εικόνα σχετικά με τη διάβρωση των μετάλλων.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια προσέγγιση όσον αφορά στα κόστη που προκύπτουν από τα μέτρα αντιρρύπανσης για διάφορες κατηγορίες πλοίων.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τρόποι αντιμετώπισης της βιορύπανσης, ενώ

στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται λόγος για πιο εναλλακτικούς και υπό έρευνα τρόπους αντιμετώπισης της θαλάσσιας ρύπανσης.

Τέλος, παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

1. Βιοσυσσώρευση και νομοθεσία

Η εισαγωγή ξένων ειδών σε νέα περιβάλλοντα από πλοία έχει αναγνωριστεί ως σημαντική απειλή για τους ωκεανούς και για τη διατήρηση της βιοποικιλότητας. Ένα πλήθος θαλάσσιων ειδών, που μεταφέρονται είτε μέσω του έρματος είτε λόγω προσκόλλησης στα ύφαλα των πλοίων, μπορεί να επιβιώσει και να δημιουργήσει ένα νέο αναπαραγωγικό πληθυσμό στο περιβάλλον υποδοχής, καθιστώντας το χωροκατακτητικό και ανταγωνιστικό. (ΙΜΟ)

Το πρόβλημα των ιθαγενών ειδών που μεταφέρονται από τα πλοία έχει γίνει πιο έντονο τις τελευταίες δεκαετίες λόγω του αυξημένου όγκου του θαλάσσιου εμπορίου και το πρόβλημα ενδέχεται να μην έχει φτάσει ακόμα στο αποκορύφωμά του. Οι συνέπειες σε πολλές περιοχές του κόσμου ήταν καταστροφικές. Στοιχεία δείχνουν ότι ο ρυθμός των βιοεισβολέων συνεχίζει να αυξάνεται με ανησυχητικό ρυθμό και να εισάγονται συνεχώς σε νέες περιοχές. (ΙΜΟ)

Η διάδοση των χωροκατακτητικών ειδών αναγνωρίζεται πλέον ως μία από τις μεγαλύτερες απειλές για την οικολογική και οικονομική ευημερία του πλανήτη. Αυτά τα είδη προκαλούν τεράστια ζημιά στη βιοποικιλότητα και τα πολύτιμα φυσικά πλούτη της γης από την οποία εξαρτάται. Οι άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις στην υγεία γίνονται όλο και πιο σοβαρές και η βλάβη στο περιβάλλον είναι συχνά μη αναστρέψιμη. Επιπλέον, σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις παρατηρούνται σε βιομηχανίες που εξαρτώνται από το παράκτιο και θαλάσσιο περιβάλλον, όπως ο τουρισμός, η υδατοκαλλιέργεια και η αλιεία, καθώς και οι δαπανηρές ζημιές στις υποδομές. (ΙΜΟ)



Σχ.1 Παράδειγμα βιοσυσσώρευσης στα ύφαλα των πλοίων ([The Content Philosopher, http://www.gollner.ca/](http://www.gollner.ca/))

Υπάρχουν περίπου 990 ξενικά είδη στην Ευρώπη, συμπεριλαμβανομένων και επιβλαβών μικροβίων για την ανθρώπινη υγεία, (S. Gollasch, 2002) όπως το *Vibrio cholerae* (S.A. McCarthy, κ.ά., 1994) και η *Escherichia coli* (G. Schernewski, κ.ά., 2014). Η κλιματική αλλαγή από μόνη της μπορεί να αυξήσει το ποσοστό εισαγωγής ξενιστών στα ευρωπαϊκά ύδατα από 15 έως 30% (J.A. Fernandes, κ.ά., 2014). Οι πιθανές συνέργιες μεταξύ φορέων της ναυτιλίας και άλλων ανθρωπογενών επιπτώσεων, όπως η κλιματική αλλαγή, μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντικές αλλαγές στην κατανομή και στην παραγωγικότητα αυτών των ειδών και να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στη δομή και λειτουργία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων με κοινωνικές και οικονομικές επιπτώσεις. (C. Perrings, κ.ά., 2010)

Νομοθεσία

Το ζήτημα της μεταφοράς ξένων ειδών μέσω της ρύπανσης των πλοίων τράβηξε για πρώτη φορά επισήμως την προσοχή του IMO το 2006 και το επόμενο έτος το MEPC συμφώνησε να αναθέσει στην υπο-επιτροπή BLG (Bulk Liquids and Gases) την ανάπτυξη συναφών κατευθυντήριων γραμμών. Ο νόμος για τον έλεγχο και τη διαχείριση της βιολογικής ρύπανσης των πλοίων με βάση το ψήφισμα MEPC.207(62) έχει σκοπό την ελαχιστοποίηση της μεταφοράς των διεισδυτικών υδρόβιων ειδών και την παροχή μιας παγκόσμιας συνεκτικής προσέγγισης στη διαχείριση της βιορύπανσης. Ο νόμος θεσπίστηκε κατά την εξηκοστή δεύτερη συνεδρίαση από την Επιτροπή Προστασίας του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (MEPC) τον Ιούλιο του 2011 και ήταν αποτέλεσμα τριετούς διαβουλεύσεων μεταξύ των κρατών μελών της IMO.

Οι κατευθυντήριες γραμμές συμπληρώθηκαν περαιτέρω για την ελαχιστοποίηση της μεταφοράς ξένων ειδών ως βιοσυσσωρευτικά και εγκρίθηκαν από την MEPC κατά την εξηκοστή τέταρτη σύνοδο τον Οκτώβριο του 2012 και κυκλοφόρησε ως MEPC.1/Circ.792. Αυτές οι οδηγίες προορίζονται για χρήση από όλους τους ιδιοκτήτες και χειριστές σκαφών αναψυχής μήκους μικρότερου των 24 μέτρων, τα οποία μπορεί να αποτελέσουν σημαντικό φορέα για τη μεταφορά ρυπαντικών ειδών λόγω του μεγάλου αριθμού τους και του λειτουργικού τους προφίλ που μπορεί να τα καθιστούν ιδιαίτερα ευάλωτα σε βιοσυσσωρευση.

Λόγω των επιστημονικών και τεχνολογικών εξελίξεων, οι κατευθυντήριες γραμμές για τη βιολογική ρύπανση μπορούν να βελτιωθούν ώστε να καταστεί δυνατή η καλύτερη αντιμετώπιση του κινδύνου.

Για τη στήριξη αυτής της διαδικασίας επανεξέτασης, ο IMO θέσπισε το νόμο για τον έλεγχο και τη διαχείριση της βιολογικής ρύπανσης των πλοίων, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η μεταφορά των ειδών και το MEPC τον ενέκρινε κατά την εξηκοστή πέμπτη σύνοδο το Μάιο του 2013 ως MEPC.1 / Circ.811. Αυτή η καθοδήγηση παρέχεται για να βοηθήσει τα κράτη μέλη και τους παρατηρητές που επιθυμούν να

συλλέξουν τις πληροφορίες που είναι απαραίτητες για τη διεξαγωγή μελλοντικών αναθεωρήσεων των κατευθυντήριων γραμμών βιολογικής ρύπανσης και να το πράξουν με πιο συνεπή τρόπο. Η καθοδήγηση προσδιορίζει τους τύπους των μέτρων απόδοσης που θα μπορούσαν να βοηθήσουν στην αξιολόγηση των διαφόρων συστάσεων των κατευθυντήριων γραμμών.

Η IMO εφαρμόζει δραστηριότητες στο πλαίσιο του ολοκληρωμένου προγράμματος τεχνικής συνεργασίας (ITCP) με επίκεντρο το ζήτημα της βιορύπανσης. Στόχος των δραστηριοτήτων αυτών είναι, αφενός, η ευαισθητοποίηση σχετικά με τις πτυχές και τις συνέπειες της μεταφοράς των ιθαγενών ειδών μέσω της ρύπανσης των πλοίων και, αφετέρου, την ενίσχυση και την κατανόηση των κατευθυντήριων γραμμών με σκοπό τη διευκόλυνση της παγκόσμιας εφαρμογής τους και την ελαχιστοποίηση των ειδών.

Νόμος MEPC 62/24

Σχέδιο διαχείρισης βιολογικής ρύπανσης

- Συνιστάται σε κάθε πλοίο να διαθέτει σχέδιο διαχείρισης βιολογικής ρύπανσης. Στόχος του σχεδίου θα πρέπει να είναι η παροχή αποτελεσματικών διαδικασιών για τη διαχείριση της βιολογικής ρύπανσης. Το Σχέδιο Διαχείρισης της Βιορύπανσης μπορεί να είναι ένα αυτοτελές έγγραφο ή να ενσωματωθεί εν μέρει ή πλήρως στα υπάρχοντα εγχειρίδια της διαχείρισης των πλοίων ή / και στο σχεδιασμένο σύστημα συντήρησης.
- Το σχέδιο διαχείρισης πρέπει να είναι ειδικό για κάθε πλοίο και να περιλαμβάνεται στα επιχειρησιακά έγγραφα του πλοίου. Ένα τέτοιο σχέδιο πρέπει να αφορά, μεταξύ άλλων, τα ακόλουθα:
 1. σχετικά τμήματα αυτών των κατευθυντήριων γραμμών
 2. λεπτομέρειες σχετικά με τα συστήματα αντιρρύπανσης και τις επιχειρησιακές πρακτικές ή τις επεξεργασίες που χρησιμοποιούνται, συμπεριλαμβανομένων εκείνων για τις εξειδικευμένες περιοχές
 3. τα σημεία των υφάλων που είναι ευαίσθητα στη βιολογική ρύπανση, το χρονοδιάγραμμα προγραμματισμένων επιθεωρήσεων, τις επισκευές, τη συντήρηση και ανανέωση συστημάτων αντιρρύπανσης
 4. λεπτομέρειες σχετικά με τις συνιστώμενες συνθήκες λειτουργίας που είναι κατάλληλες για τα επιλεγμένα συστήματα προστασίας από ρύπανση και τις επιχειρησιακές πρακτικές
 5. λεπτομέρειες σχετικά με την ασφάλεια του πληρώματος, συμπεριλαμβανομένων των λεπτομερειών σχετικά με το χρησιμοποιούμενο σύστημα προστασίας
 6. λεπτομέρειες της τεκμηρίωσης που απαιτείται για την επαλήθευση των επεξεργασιών που καταγράφονται σε ένα βιβλίο που ονομάζεται βιβλίο καταγραφής βιολογικής ρύπανσης.

- Το σχέδιο διαχείρισης βιορύπανσης θα πρέπει να ενημερώνεται απαραίτητως.

Επιλογή συστήματος αντιρρύπανσης

- Διαφορετικά συστήματα προστασίας από ρύπανση έχουν σχεδιαστεί για διαφορετικά προφίλ λειτουργίας πλοίων, οπότε είναι απαραίτητο οι πλοιοκτήτες, οι σχεδιαστές και οι κατασκευαστές να αποκτήσουν τις κατάλληλες τεχνικές συμβουλές για να εξασφαλίσουν την εφαρμογή ή την εγκατάσταση του κατάλληλου συστήματος. Εάν δεν εφαρμοστεί κατάλληλο σύστημα αντιρρύπανσης, η βιοσυσσώρευση αυξάνεται.
- Μερικοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την επιλογή ενός συστήματος προστασίας από ρύπανση περιλαμβάνουν τα εξής:
 1. προγραμματισμένες περιόδους μεταξύ dry-docking, συμπεριλαμβανομένων τυχόν υποχρεωτικών απαιτήσεων για την επιθεώρηση πλοίων
 2. ταχύτητα πλοίου, όπου τα διαφορετικά συστήματα προστασίας από ρύπανση έχουν σχεδιαστεί για να βελτιστοποιούν την αντιρρυπαντική απόδοση για συγκεκριμένες ταχύτητες πλοίων
 3. το προφίλ λειτουργίας, δηλαδή τα πρότυπα χρήσης, τις προγραμματισμένες διαδρομές και τα επίπεδα δραστηριότητας, συμπεριλαμβανομένης και της περιόδου αδράνειας, που επηρεάζουν το ρυθμό βιοσυσσώρευσης
 4. τύπος και κατασκευή του πλοίου
 5. οποιεσδήποτε νομικές απαιτήσεις για την πώληση και τη χρήση των αντιρρυπαντικών συστημάτων
- Θα πρέπει επίσης να εξεταστεί η ανάγκη για προσαρμοσμένη, διαφοροποιημένη εγκατάσταση συστημάτων αντιρρυπαντικής επίστρωσης για διαφορετικές περιοχές του πλοίου ώστε να ταιριάζει με τις απαιτούμενες επιδόσεις και τη μακροζωία της επίστρωσης με τις αναμενόμενες τιμές φθοράς, τριβής και ροής νερού σε συγκεκριμένες περιοχές, όπως το σύστημα πλώρης, πηδαλίου ή εσωτερικού συστήματος ψύξης θαλασσινού νερού και οι εσωτερικοί θαλάσσιοι θόλοι.

2. Μηχανισμοί

Όλα τα πλοία έχουν κάποιου βαθμού βιοσυσσώρευση, ακόμη και εκείνα που μπορεί να έχουν καθαριστεί πρόσφατα ή να έχουν νέο σύστημα αντιρρύπανσης. Μελέτες έχουν δείξει ότι η διαδικασία βιοσυσσώρευσης αρχίζει ακόμη και από τις πρώτες ώρες εμφάνισης του πλοίου στο νερό. Η βιοσυσσώρευση που μπορεί να βρεθεί σε ένα πλοίο επηρεάζεται από μια σειρά παραγόντων, όπως:

- τον σχεδιασμό και την κατασκευή, ιδίως τον αριθμό, τη θέση και τον σχεδιασμό περιοχών εξειδικευμένων θέσεων (π.χ. προωθητήρες πλώρης, προθήκες και προεξοχές κύτους κ.λπ.)
- συγκεκριμένα λειτουργικά προφίλ, συμπεριλαμβανομένων και παραμέτρων όπως οι ταχύτητες λειτουργίας, αν είναι αγκυροβολημένο ή που βρίσκεται το πλοίο όταν δεν χρησιμοποιείται (π.χ. ανοικτό αγκυροβόλιο ή σε λιμάνι)
- τους τόπους επισκέψεων και τις οδούς εμπορίας (π.χ. ανάλογα με τη θερμοκρασία και την αλατότητα του νερού, την αφθονία των οργανισμών ρύπανσης κ.λπ.)
- το ιστορικό συντήρησης, συμπεριλαμβανομένου του τύπου, της ηλικίας και της κατάστασης οποιουδήποτε αντιρρυπαντικού επιχρίσματος, της εγκατάστασης και της λειτουργίας συστημάτων προστασίας κατά της ρύπανσης και των πρακτικών καθαρισμού.

Οι πρακτικές εφαρμογής για τον έλεγχο και τη διαχείριση της βιολογικής ρύπανσης μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στη μείωση του κινδύνου μεταφοράς των «εισβολέων» ειδών. (IMO)

2.1 Κατηγορίες ειδών υπεύθυνα για τη βιορύπανση

Περίπου 59 είδη έχουν θεωρηθεί τα πιο προβληματικά που ευθύνονται και για την αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων των πλοίων. Τα πιο γνωστά εκ των οποίων είναι οι πεταλίδες, το εχινόδερμα, τα βρυόζωα, γιγαντιαίοι πολύχαιτοι (*Riftia pachyptila*), μαλάκια, σφουγγάρια, φύκια και κνιδόζωα (cnidarians). Με βάση τις επιπτώσεις τους προκύπτουν τέσσερις κατηγορίες οικολογικών χαρακτηριστικών:

- γρήγορη ανάπτυξη / υψηλός ρυθμός αναπαραγωγής
- αντίσταση σε ρύπους / σε μέτρα αντιρρύπανσης
- μορφολογικό σχήμα ή μέγεθος, υπεύθυνο για αντίσταση τριβής
- μεγάλη αφθονία/βιομάζα ή επικράτηση.

Ενδεικτικά στο παρακάτω σχήμα υπάρχουν κάποια είδη που προκαλούν το φαινόμενο της βιορύπανσης όταν «μετατραπούν» σε μη γηγενή είδη όταν βρεθούν σε ξένο περιβάλλον μετά την προσκόλλησή τους στα ύφαλα των πλοίων.



Ασιατικό πράσινο μύδι Perna viridis

Από τον Περσικό κόλπο έχει βρεθεί σε Καραϊβική, Νότιο Ατλαντικό και Νότιο Ειρηνικό Ωκεανό.

(Smithsonian Marine Station at Fort Pierce)

Στρείδι Amphibalanus improvisus

Από τον Βορειοανατολικό και Βορειοδυτικό Ατλαντικό Ωκεανό έχει βρεθεί σε Νοτιοδυτικό Ατλαντικό, Καραϊβική Θάλασσα, Ατλαντικό, Βαλτική, Μαύρη Θάλασσα, Κασπία Θάλασσα, Βορειοδυτικό Ειρηνικός, Ανατολική Ασία



(Alchetron)



Ευρωπαϊκός πολύχαιτος Sabella spallanzanii

Από τον Βορειοανατολικό Ατλαντικό Ωκεανό και Μεσόγειο έχει βρεθεί σε Νοτιοδυτικό Ατλαντικό, Νότια Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία και Βορειοδυτικό Ειρηνικό Ωκεανό

(Shutterstock)

Φύκια Undaria pinnatifida

Από τον Βορειοδυτικό Ειρηνικό Ωκεανό έχουν βρεθεί σε Μεσόγειο, Βορειοανατολικό και Νοτιοδυτικό Ατλαντικό, Βορειοανατολικό Ειρηνικό Ωκεανό, Νοτιοανατολική Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία



(Department of Primary Industries)

Η διαφορά γηγενών και μη γηγενών ειδών εντοπίζεται στα αντίστοιχα βιολογικά τους γνωρίσματα. Τα ξένα είδη που εισβάλλουν σε νέο περιβάλλον μέσω του έρματος και των υφάλων έχουν μεγαλύτερο αντίκτυπο στη βιορύπανση συγκριτικά με τα αυτόχθονα, καθώς έχουν καταφέρει να επιβιώσουν από τα αντιρρυπαντικά μέτρα που χρησιμοποιούνται από τα πλοία, καθώς και από τα φυσικά οικολογικά εμπόδια, όπως η

θερμοκρασία, η αλατότητα και οι υδροδυναμικοί παράγοντες. Ως εκ τούτου, διαφέρουν από τα ντόπια είδη.

Τα μέτρα αντιρρύπανσης απευθύνονται τόσο σε γηγενείς όσο και σε μη αυτόχθονα είδη και το κόστος αντισταθμίζεται από την εξοικονόμηση καυσίμου. Ταυτόχρονα, η αντιρρύπανση μειώνει την εξάπλωση των μη αυτόχθονων ειδών. Η επεξεργασία του θαλάσσιου έρματος αποσκοπεί κατά κύριο λόγο στη μείωση/πρόληψη της εξάπλωσης των μη αυτόχθονων ειδών, χωρίς άμεση αντισταθμισή στην εξοικονόμηση καυσίμων. Ωστόσο, η μείωση της εξάπλωσης αυτών των ειδών μπορεί να οδηγήσει σε μελλοντική μείωση κόστους των καυσίμων, λόγω της πιθανής βιορύπανσης. (J.A. Fernandes, κ.ά., 2013)

2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιορύπανση

Από τα πιο επιβλαβή είδη για το περιβάλλον είναι τα μύδια και τα στρείδια που ανήκουν στην κατηγορία των πεταλίδων, καθώς είναι ταχέως αναπτυσσόμενα και αντέχουν σε μεγάλες διακυμάνσεις αλατότητας και θερμοκρασίας. Μπορούν να επηρεάσουν τη βιοποικιλότητα, να αλλάξουν τις δομές της κοινότητας και να μεταβάλουν τα τροφικά επίπεδα (IMO).

Προκειμένου να κατανοηθούν οι αιτίες της βιορύπανσης, έχει γίνει προσπάθεια για το χαρακτηρισμό των επιφανειών των πεταλίδων και τη δυνατότητά τους να προσκολλώνται σε διάφορα μέταλλα (L.Vedaprakash, κ.ά., 2013). Επίσης, ανάλογα με την εποχική διακύμανση και τη μεταλλική επιφάνεια που προσκολλώνται, η επίδραση των ρυπαντικών μικροοργανισμών όσον αφορά τη διάβρωση μπορεί να διαφέρει. Η εποχική και η χωροταξική διακύμανση της θαλάσσιας βιορύπανσης και της διάβρωσης χρειάζεται επίσης ιδιαίτερη επιστημονική προσοχή. (I.Y. Phang κ.ά., 2009).

Μέταλλα και ιδιότητες προσκόλλησης πεταλίδων

Η προσκόλληση των πεταλίδων προκαλείται από την έκκριση πρωτεϊνικού τσιμέντου από τους αδένες του τσιμέντου, το οποίο γεμίζει το χώρο μεταξύ της ασβεστούχας βάσης της πεταλίδος και του υποστρώματος (J. Dougherty, 1990). Το σύμπλεγμα των πρωτεϊνών σχηματίζει το τσιμέντο, το οποίο συνδέεται με το υπόστρωμα δίνοντας την συγκολλητική δύναμη (K. Kamino, 2008). Αυτό το εμποτισμένο από ασβεστίτη πρωτεϊνούχο στρώμα φαίνεται να προσδίδει τα φυσικά χαρακτηριστικά στην πλάκα της βάσης (R. Sangeetha, κ.ά., 2010).

Πίνακας 1: Δύναμη προσκόλλησης πεταλίδων στις επιφάνειες αναλογικά με τη διάμετρο της βάσης τους (L.Vedaprakash, κ.ά., 2013)

Διάμετρος βάσης πεταλίδος (mm)	Δύναμη προσκόλλησης των πεταλίδων στα μέταλλα (kPa)				
	Ti-Gr-I	CuNi	SS 316L	LCS	GS
5-6	3.42	2.33	2.77	5.96	2.06
6-7	5.04	3.71	4.62	6.53	3.75
7-8	6.42	4.96	5.69	6.79	4.33
8-9	7.12	5.70	6.93	8.02	6.53
9-10	5.08	3.29	6.06	7.73	5.37
10-11	3.65	3.02	4.09	6.86	4.92

Η δύναμη προσκόλλησης των πεταλίδων σε παρόμοια μεταλλικά πάνελ αυξάνεται με αύξηση της διαμέτρου της βάσης τους (μέχρι 8-9 mm) και μειώνεται στη συνέχεια. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε πιθανότατα να είναι ένας μηχανισμός για να αυξηθούν οι πιθανότητες επιβίωσης των πεταλίδων μέχρι την αναπαραγωγή και την διαιώνιση ενός υγιούς απογόνου. Η μέγιστη δύναμη των 8,02 kPa παρατηρείται σε πάνελ LCS (χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα). Η κόλλα στα LCS φαίνεται να διεισδύει στο στρώμα των προϊόντων διάβρωσης του μετάλλου και να συντήκεται με αυτό. Αυτή η συντηγμένη δομή θα μπορούσε να είναι ένας από τους λόγους για τις υψηλότερες τιμές της δύναμης, καθώς το στρώμα της οξειδωμένης μεταλλικής επιφάνειας ξεφλουδίζεται μαζί με την πλάκα της βάσεως κατά την προσκόλληση της πεταλίδος.

Επίσης, η προσκολλητική ιδιότητα της πεταλίδος επηρεάζεται από τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας και φαίνεται να έχει επιτευχθεί κατά την διαμορφωτική φάση του στρώματος τσιμέντου. Η επίδραση της χημικής φύσης της επιφάνειας είναι πιο εμφανής σε πάνελ CuNi όπου η έκπλυση των ιόντων χαλκού αναστέλει αρχικά τη ρύπανση και τον σχηματισμό του παθητικού στρώματος που σχηματίζεται από τα νεκρά και σπασμένα υπολείμματα των μικροσκοπικών πεταλίδων. (L.Vedaprakash, κ.ά., 2013)

Επιρροή του περιβάλλοντος και της επιφάνειας στη βιορύπανση

Οι περιβαλλοντικοί παράμετροι φαίνονται να παίζουν ρόλο στην εναπόθεση και την πρόσληψη των προνυμφών (R. Dineshram, κ.ά., 2009). Η έναρξη των νοτιοδυτικών μουσώνων κατά τη διάρκεια Ιουνίου-Σεπτεμβρίου για παράδειγμα, οδηγεί σε χαμηλή πρόσληψη, το θάνατο και την απόσπαση των ρυπαντικών οργανισμών. Αν και οι πεταλίδες αναπαράγονται καθ'όλη τη διάρκεια του έτους, η διαμόρφωσή τους, λόγω των μουσώνων θα μπορούσε να οδηγήσει σε μικρότερο οικισμό στα πάνελ (B.S. Swami, κ.ά., 2010). Η πρόσληψη πεταλίδων αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του φορτίου ρύπανσης για όλες τις επιφάνειες. Η πρόσληψη των πολυχαιτών και των στρεϊδιών εξαρτάται σημαντικά από τις κλιματικές συνθήκες.

Τραχύτητα επιφανειών και βιορύπανση

Ο ρυθμός εναπόθεσης των πεταλίδων επηρεάζεται και από την τραχύτητα της επιφάνειας (R. Chabot, κ.ά., 1988). Η θαλάσσια βιορύπανση επηρεάζεται περισσότερο από τις ιδιότητες των επιφανειών προς προσκόλληση παρά από τις βιολογικές ιδιότητες (T. Muthukumar, κ.ά., 1988).

2.3 Διάβρωση μετάλλων

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται τι διάβρωση προκύπτει σε ένα διάστημα 13 μηνών και σε διαφορετικά βάρη για μεταλλικά πάνελ που αποτελούνται από:

- χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (LCS)
- ανοξείδωτο ατσάλι (SS)
- κράμα από χαλκό και νικέλιο (CuNi)
- χαλκό (Cu)
- τιτάνιο (Ti)
- γαλβανισμένο χάλυβα (GS) (L.Vedaprakash, κ.ά., 2013)

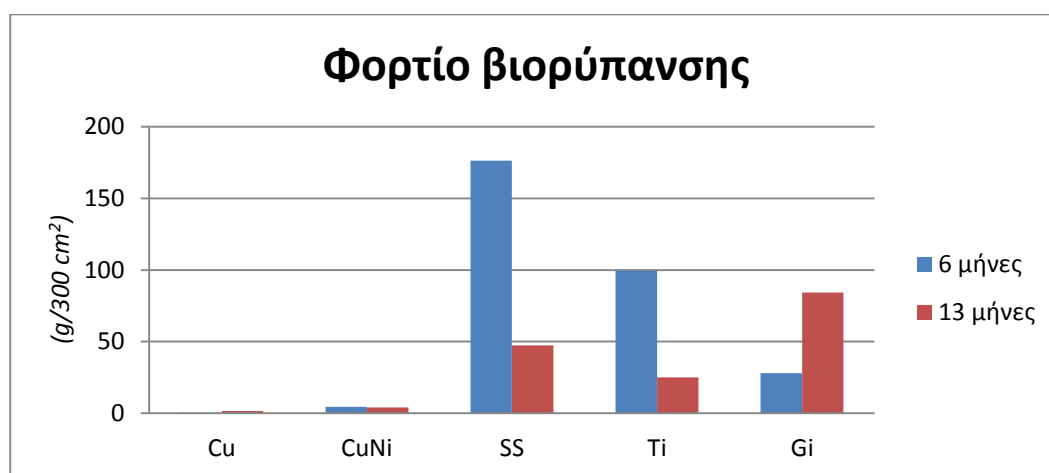
Πίνακας 2 :Ρύπανση και διάβρωση στα μέταλλα (L.Vedaprakash, κ.ά., 2013)

Μέταλλα	Έκταση επιφάνειας%		Βάθος $\times 10^{-2}$ (mmpy)	
	6 μήνες	13 μήνες	6 μήνες	13 μήνες
Επιφάνεια (0.3m βάθος)				
Cu	0	1,94-28,82	5,24-6,42	4,06-5
CuNi	1,39-4,91	66,98-70,52	1,19-1,47	0,01-2,21
SS	92,99-98,51	82,78-97,48	0,24-0,3	0,02-0,7
Ti	67,19-93,31	65,46-85,54	0	0
Gi	9,12-45,22	70,39-87,95	1,14-1,58	2,32-3,3
MS	94,44-99,56	92,7-96,3	34,41-36,19	25,71-27,81
Πυθμένας (3.0m βάθος)				
Cu	0	37,29-52,71	7,14-8,7	5,24-6,34
CuNi	0-0,71	14,57-35,63	2,21-2,43	1,22-2,52
SS	61,73-85,77	88,93-97,47	0,17-0,81	0,33-0,65
Ti	85,12-96,38	82,71-91,69	0	0
Gi	7,09-31,77	71,33-105,47	1,14-1,34	2,55-4,07
MS	^a	^a	12,04-12,64	^a

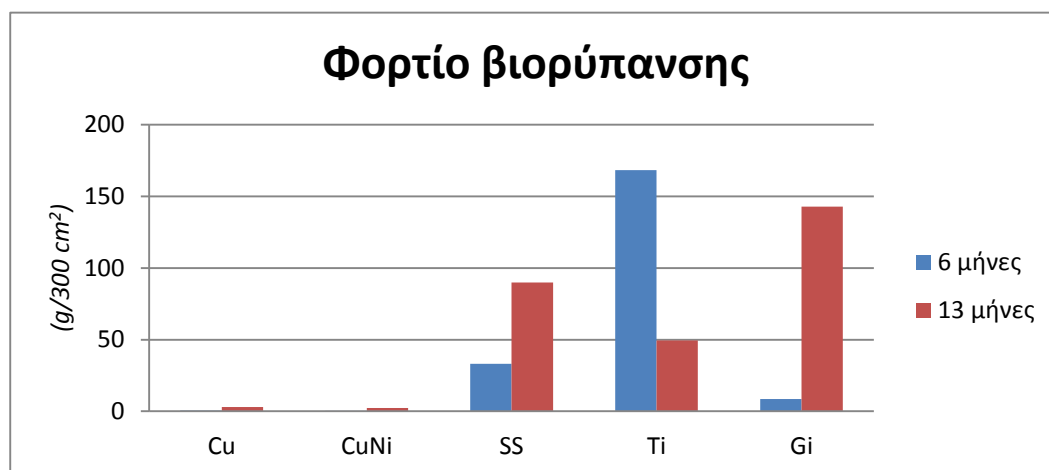
^aΔεν υπάρχουν δεδομένα

Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει καθόλου ρύπανση στο χαλκό και σημαντικά χαμηλή στο CuNi. Αυτή η μη εγκατάσταση των προνυμφών στις επιφάνειες του χαλκού θα μπορούσε να αποδοθεί κυρίως στην τοξικότητα του χαλκού, ή και σε έναν άλλο μηχανισμό, του «ακαθάριστου απολεπιστή», όπου προκαλείται τεμαχισμός στα ανοικτά των λεπτών παράλληλων στρωμάτων στο πάνελ του χαλκού, με αποτέλεσμα οι οργανισμοί να χάσουν την κυριαρχία τους και να αποσπαστούν. Παρά το γεγονός ότι υπάρχει σημαντική αναστολή της πρόσληψης στο CuNi, η παρατήρηση των νεκρών νεαρών πεταλίδων στην διεπιφανειακή επιφάνεια που συνδέεται με το πάνελ του CuNi δείχνει ότι ο σχηματισμός ενός παθητικού στρώματος από νεκρές προνύμφες

και νέες πεταλίδες μπορεί να θωρακίσει τις νέες προσλήψεις από την τοξικότητα. Αυτή η άποψη υποστηρίζεται και από προηγούμενες μελέτες, ότι δηλαδή, η έκπλυση του χαλκού από τις επιφάνειες δεν εμποδίζει τον οικισμό των πεταλίδων, αλλά σκοτώνει τις προσκολλώμενες πεταλίδες (D.J. Crisp, κ.ά., 1960) και ότι τα κελύφη τους σχηματίζουν ένα ουδέτερο στρώμα που ευνοεί τις νεοπροσλαμβανόμενες (N.A. Rudyakova, κ.ά., 1981). Επιπλέον, προηγούμενες μελέτες έχουν αναφέρει βαριά ρύπανση στο γαλβανισμένο χάλυβα μετά από 4 μήνες, καθώς προϊόντα διάβρωσης βρέθηκαν στην επιφάνεια του τριχώματος του ψευδαργύρου. (Woods Hole Oceanographic Institute, 1952)



Σχ. 2 Φορτίο βιορύπανσης για βάθος 0,3m



Σχ. 3 Φορτίο βιορύπανσης για βάθος 3m

Η πιο εμφανής παρατήρηση είναι η 100% κάλυψη των πάνελ GI από μεγάλα στρείδια μετά από 13 μήνες έκθεσης. Τα στρείδια φαίνεται να επιβιώνουν υπό την παρουσία τοξικών επιφανειών ψευδαργύρου. Στη συνέχεια, στα Ti και SS φαίνεται να υπάρχει υψηλό φορτίο βιορύπανσης. Η υψηλή βιοαπόθεση στα SS συνοδεύεται επίσης από εντοπισμένη διάβρωση, που οδηγεί σε σκασίματα επιφανειών (L.Vedaprakash, κ.ά., 2013). Αυτές οι κηλίδες διάβρωσης συνέπεσαν με τις θέσεις απόθεσης των πεταλίδων,

γεγονός που συμφωνεί με την άποψη ότι η βιοαπόθεση των πεταλίδων οδηγεί σημαντικά σε διάβρωση.

Όσον αφορά τα πάνελ GS (μετά από 3 μήνες) γίνεται αποκόλληση των νεκρών στρειδιών. Αυτό υποστηρίζει περαιτέρω την άποψη ότι ο ψευδάργυρος αποτρέπει την πρόσληψη πεταλίδων (S. Ningshen, κ.ά., 2002). Στα LCS έχει παρατηρηθεί κάλυψη έως και 97%, παρόλ'αυτά η επαναλαμβανόμενη αποφλοίωση προκαλεί αποκόλληση των ρυπαντικών στρωμάτων μαζί με τα προϊόντα διάβρωσης.

Τέλος, τα πάνελ LCS έχουν την υψηλότερη και πιο ομοιόμορφη διάβρωση σε μεγάλο βαθμό της σκελετικής δομής που οδηγεί σε πρόωρη ανάκτησή του. Στο Ti, το οποίο είναι γνωστό ότι διαθέτει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση λόγω των προστατευτικών μεμβρανών οξειδίου, δεν υπάρχει καμία απώλεια βάρους. Τα GS και CuNi δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαρθρωτικές αλλαγές, ενώ το Cu δείχνει υψηλότερη έκπλυση, ιδιαίτερα στην περιφέρεια των μεταλλικών πλαισίων. (L.Vedaprakash, κ.ά., 2013)

3. Κόστη

Οι θαλάσσιες μεταφορές και η ναυτιλία επηρεάζονται αρνητικά από τη βιορύπανση, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη κατανάλωση καυσίμου, με αποτέλεσμα το κόστος για τη μείωση της ρύπανσης να μπορεί να θεωρηθεί μια επένδυση για τη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου. Τα μέτρα για την καταπολέμηση της βιορύπανσης μπορούν επίσης να μειώσουν τον ρυθμό εισαγωγής των μη εγχώριων ειδών. Τα μέτρα αυτά επιβάλλουν πρόσθετα έξοδα στο τομέα της ναυτιλίας. Το εκτιμώμενο κόστος μπορεί να είναι μεταξύ 1,6% και 4% του ετήσιου λειτουργικού κόστους ενός πλοίου σε ευρωπαϊκές θάλασσες, με υψηλότερα τα κόστη σε μικρά πλοία. Ωστόσο, αυτό το κόστος παραμένει μικρότερο από το κόστος που προκύπτει από την αναγκαία αύξηση κατανάλωσης καυσίμου λόγω της βιορύπανσης. (Fernandes J.A., κ.ά., 2016)

Συγκεκριμένα, οι ξενιστές που προσκολλώνται στα ύφαλα των πλοίων, μειώνουν σημαντικά την απόδοση της πρόωσης, λόγω αύξησης της αντίστασης, με αποτέλεσμα την αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου, αλλά και των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Ένα σημαντικό τμήμα καυσίμου χρησιμοποιείται για να ξεπεραστεί η αντίσταση τριβής μεταξύ των υφάλων του πλοίου και του νερού (G.W. Swain κ.ά., 2007) και αυτό μπορεί να είναι πολύ υψηλό, μέχρι και 40-80% της συνολικής κατανάλωσης καυσίμου. Εδώ και πολλές δεκαετίες, υφαλοχρώματα και επιχρίσματα βοηθούν στον έλεγχο της βιορύπανσης των υφάλων. Παράλληλα, το μεγαλύτερο μέρος του παγκόσμιου στόλου έχει μειώσει κατά μέσο όρο την ταχύτητα έως και 56% για τη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου, μετά την έλευση της δυτικής οικονομικής κρίσης κατά τα τελευταία έτη (T.W.P Smith, κ.ά., 2013). Το δυναμικό οικονομικό όφελος που συνδέεται με τη μείωση της βιορύπανσης και τις σχετικές δαπάνες καυσίμων στη ναυτιλία παραμένει ακαθόριστο. Συνεπώς, είναι ασαφές κατά πόσον τα μέτρα που αποσκοπούν στον περιορισμό μεταφοράς οργανισμών θα μπορούσαν μακροπρόθεσμα να δημιουργήσουν οικονομικά οφέλη για τη ναυτιλιακή βιομηχανία.

Η εγκατάσταση των συστημάτων επεξεργασίας νερού έρματος (BWTS) αντιπροσωπεύει ένα πρόσθετο κόστος για τη ναυτιλιακή βιομηχανία. Τα μέτρα καταπολέμησης της ρύπανσης όχι μόνο μειώνουν την εξάπλωση των μη αυτόχθονων ειδών, αλλά μειώνουν και την κατανάλωση καυσίμων. Τα δύο κόστη (BWS και antifouling) είναι χωρισμένα σε κόστος λειτουργίας και κεφαλαίου (Fernandes J. A κ.ά., 2016). Το κόστος λειτουργίας αναφέρεται στο ετήσιο κόστος των αναλωσίμων (π.χ. καύσιμα ή χημικές ουσίες) και το ετήσιο κόστος κεφαλαίου αναφέρεται σε επενδύσεις που πραγματοποιούνται για ένα χρόνο (π.χ. για αγορά και εγκατάσταση μηχανημάτων) που αποσβένονται επί σειρά ετών.

Τα πλοία είναι ταξινομημένα σε κατηγορίες με βάση παρόμοια χαρακτηριστικά όσον αφορά τα BWTS και τα μέτρα κατά της ρύπανσης βάσει δημοσιευμένων εργασιών (D.M. King κ.ά., 2012) και ανεπίσημων συνεντεύξεων με εκπροσώπους της

ναυτιλιακής βιομηχανίας και με εμπειρογνώμονες ναυτιλίας (Fernandes J. A κ.ά., 2016).

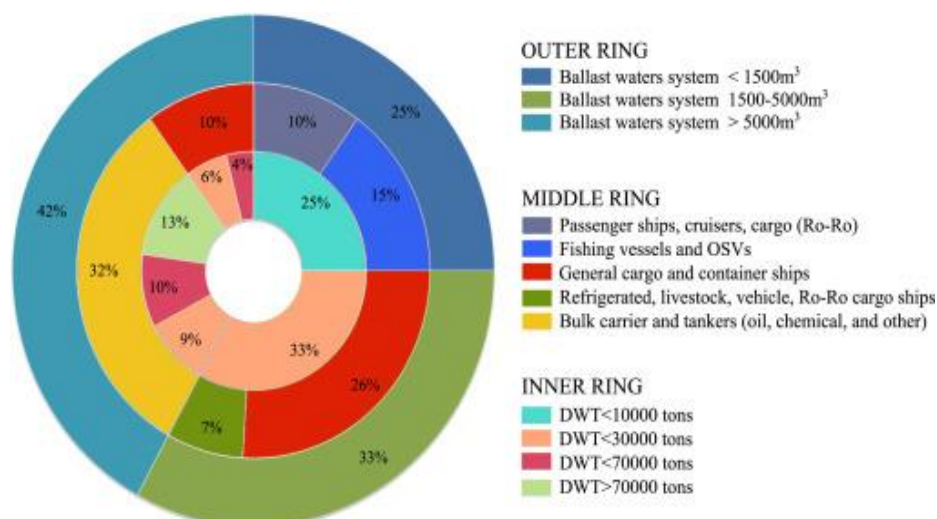
Έξι κατηγορίες των πλοίων, που είναι δύο ανά BWTS αντιπροσωπεύουν το 93% του παγκόσμιου στόλου και είναι:

- Κατηγορία 1: Αλιευτικά και παράκτια σκάφη
- Κατηγορία 2: Επιβατηγά πλοία, κρουαζιερόπλοια και οχηματαγωγά πλοία
- Κατηγορία 3: Πλοία μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων και πλοία μεταφοράς φορτίου χύδην
- Κατηγορία 4: Ψυγεία φορτηγά πλοία, κτηνοτροφία / Μεταφορείς οχημάτων, Φορτηγά πλοία (Ro-Ro)
- Κατηγορία 5: Χύδην φορτηγά, Δεξαμενόπλοια
- Κατηγορία 6: Πλοία εμπορευματοκιβωτίων, Φορτηγά πλοία

Η IMO χρησιμοποιεί αυτές τις ταξινομήσεις στη σύμβαση διαχείρισης του νερού έρματος. Όσον αφορά το κόστος, η ικανότητα άντλησης ενός πλοίου (δηλαδή ο ρυθμός με τον οποίο λαμβάνεται ή εκφορτώνεται νερό έρματος) είναι σημαντικός παράγοντας δεδομένου ότι υψηλότεροι ρυθμοί άντλησης (m^3/h) απαιτούν μεγαλύτερο BWTS (ως μονάδα ή ως αναπαραγόμενα συστήματα) για να δώσουν την απαιτούμενη χωρητικότητα επεξεργασίας. (Fernandes J. A κ.ά., 2016).

Στο σχήμα που ακολουθεί ο στόλος της παγκόσμιας ναυτιλίας είναι κατανομημένος σύμφωνα με τρία κριτήρια:

- Τον όγκο του νερού έρματος
- Τον τύπο του πλοίου
- Τη χωρητικότητα νεκρού βάρους (Fernandes J. A κ.ά., 2016).



Σχήμα 4: Κατανομή του παγκόσμιου στόλου της ναυτιλίας (Fernandes J. A κ.ά., 2016)

Οι εξωτερικοί δακτύλιοι δείχνουν το ποσοστό των πλοίων ανάλογα με τον όγκο του νερού έρματος που διαχειρίζονται, οι μεσαίοι αποτελούν υποκατηγορίες και δείχνουν

τους τύπους των πλοίων και οι εσωτερικοί τη χωρητικότητα του νεκρού βάρους των πλοίων.

Ανάλογα με τις κατηγορίες των πλοίων και των μέτρων αντιρρύπανσης παρατίθεται ο παρακάτω πίνακας βάσει περιορισμένων πληροφοριών που είναι διαθέσιμες (N. Anwar, 2011), ενώ δεν λαμβάνεται υπόψη το πρόσθετο κόστος λόγω προσωπικής εκπαίδευσης ή αύξησης των δαπανών συντήρησης και ασφάλισης (Fernandes J. A κ.ά., 2016).

Το εκτιμώμενο ποσοστό του συνολικού κόστους της ναυτιλίας αντιπροσωπεύει τα μέτρα αντιρρύπανσης σύμφωνα με τη νομοθεσία και τις κατευθυντήριες γραμμές, τα οποία θα εφαρμοστούν τα προσεχή έτη. Ο πίνακας δείχνει μια στήλη για κάθε χωρητικότητα όγκου BWTS, την κοινή χωρητικότητα άντλησης και τη χωρητικότητα σε αυτές τις κατηγορίες, καθώς και τον τύπο των πλοίων που συνήθως εμπίπτουν σε αυτά τα συστήματα BWTS. Υπάρχουν τα ποσοστά για τον αριθμό των πλοίων και την αναλογία που αντιπροσωπεύουν σε σχέση με τα υπόλοιπα πλοία που έχουν BWTS σε κάθε χωρητικότητα και σε σχέση με το πλήρες στόλο με BWTS. Οι δαπάνες χωρίζονται σε εκείνες που σχετίζονται με τα αντιρρυπαντικά μέτρα και σε εκείνες που σχετίζονται με την εγκατάσταση και τη λειτουργία ενός BWTS. Η τελευταία σειρά ("Καταμέτρηση αντιρρύπανσης") αντιστοιχεί σε εκτιμήσεις του αναλογικού κόστους των αντιρρυπαντικών μέτρων. Τέλος, υπάρχει μια διαφοροποίηση ανάμεσα σε αναπτυγμένες και μη αναπτυγμένες χώρες (Fernandes J. A κ.ά., 2016).

Πίνακας 3: Ποσοστό καταμερισμού των αντιρρυπαντικών μέτρων (Fernandes J. A κ.ά., 2016)

	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ 1 & 2	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ 3 & 4	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ 5 & 6
Ικανότητα όγκου νερού BWTS	<1500 m ³	1500–5000 m ³	>5000 m ³
Ικανότητα άντλησης νερού BWTS	<150 m ³ h ⁻¹	150–500 m ³ h ⁻¹	>500 m ³ h ⁻¹
Χωρητικότητα χωρίς φορτίο	<10,000	<30,000	30,000– 325,000
Αριθμός πλοίων	16.158	21.059	28.424
% πλοία για BWTS	96.7	97.48	95.1
% Πλοία στον παγκόσμιο στόλο	23.7	30.88	41.68
Αναπτυγμένες χώρες			
%_Αντιρρυπαντικά	0.57–0.34	0.76–0.33	0.77–0.25
% Αύξηση BWTS	2.01–1.53	2.12–1.58	2.10–1.22
% Σύνολο αντιρρυπαντικών μέτρων	2.58–1.89	2.88–1.91	2.87–1.47
Μη αναπτυγμένες χώρες			
%_Αντιρρυπαντικά	0.76–0.40	1.01–0.36	1.06–0.28
% Αύξηση BWTS	2.70–1.83	2.12–1.58	2.90–1.36
% Σύνολο αντιρρυπαντικών μέτρων	3.46–2.23	3.13–1.94	3.96–1.64
Καταμέτρηση αντιρρύπανσης	5-10%		1-3%

Η ναυτιλιακή βιομηχανία υποδιαιρέθηκε σε δύο τύπους κόστους με βάση την έκθεση του Υπουργείου Μεταφορών της Θάλασσας των ΗΠΑ (2011):

- Στις ΗΠΑ ως παράδειγμα μιας ανεπτυγμένης χώρας, όπου το κόστος μπορεί να είναι δύο φορές λιγότερο σε σύγκριση με τις λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο κόστος εργασίας που μπορεί να φτάσει έως και 4 φορές υψηλότερο στις ανεπτυγμένες χώρες.
- Στις λιγότερο αναπτυγμένες χώρες στις οποίες η ναυτιλιακή βιομηχανία χαρακτηρίζεται από υψηλότερη αναλογία του κόστους κεφαλαίου στη διάρθρωση του κόστους τους.

Ωστόσο, το κόστος των μετριαστικών μέτρων αντιπροσωπεύει μεγαλύτερο ποσοστό στο συνολικό κόστος της ναυτιλίας για τις λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες. Πιθανόν η ευρωπαϊκή ναυτιλιακή βιομηχανία είναι πιο κοντά στη διάρθρωση του κόστους των ανεπτυγμένων χωρών (ΗΠΑ) σε σύγκριση με εκείνη της ναυτιλιακής βιομηχανίας των αναπτυσσόμενων χωρών ή κάπου ενδιάμεσα. Σε κάθε περίπτωση, το ποσοστό των δαπανών που συνδέονται με τα αντιρρυπαντικά μέτρα είναι μικρότερο από εκείνο που συνδέεται με το BWTS (Πίνακας 3).

Έξι ειδικές μελέτες περιπτώσεων πλοίων από τις έρευνες της ναυτιλιακής βιομηχανίας εκτιμώνται επίσης σε σχέση με τα γενικά αποτελέσματα (Πίνακας 4). Το ποσοστό των μέτρων αντιρρύπανσης είναι υψηλότερο στα μικρότερα πλοία. Μία οικονομική κλίμακα παρατηρείται όσον αφορά τα μεγαλύτερα πλοία τα οποία έχουν επίσης πολύ υψηλότερα λειτουργικά κόστη.

Πίνακας 4.: Ποσοστό ετήσιου κόστους (απόσβεση λειτουργίας και κεφαλαίου) που θα αντιπροσωπεύουν τα μέτρα αντιρρύπανσης. (Fernandes J. A κ.ά., 2016)

Τύπος πλοίου	Χύδην μεταφοράς	Παράκτια σκάφη	Βυτιοφόρα	Οχηματαγωγά	Φορτηγά πλοία	Δεξαμενόπλοια μεταφοράς αργού πετρελαίου
Κατηγορία	1	1	1	4	5	5
Καθαρό βάρος	1100	2600	12,304	31,340	73,000	113,000
% Αντιρρυπαντικά	0.07	0.05	0.13	0.35	0.04	0.03
% Αύξηση θαλάσσιου έρματος	9.91	3.87	1.23	0.88	0.33	0.33
% Σύνολο αντιρρυπαντικών μέτρων	9.99	3.92	1.35	1.22	0.37	0.36

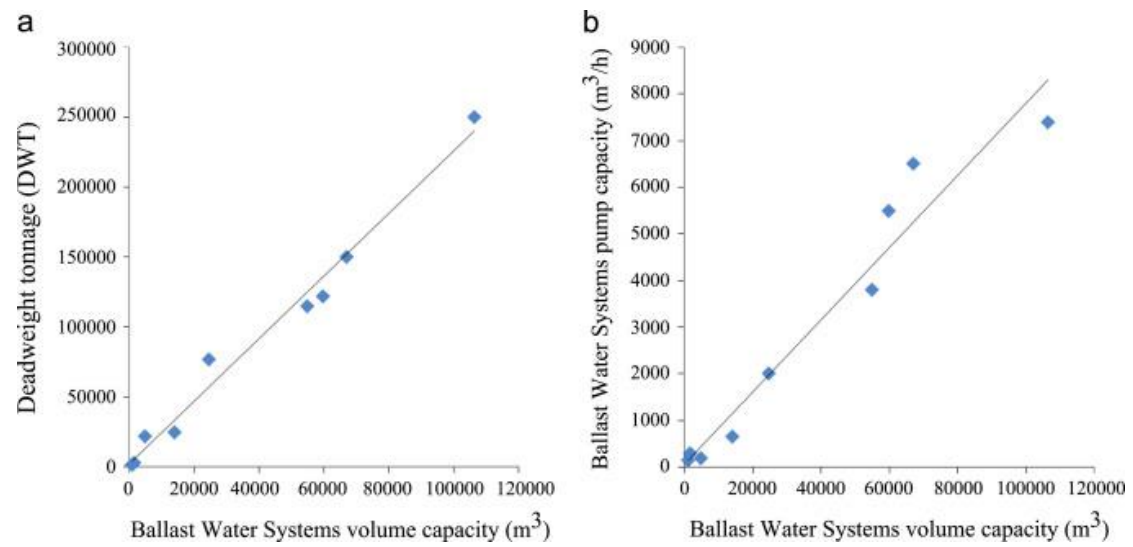
Οι δύο πρώτες περιπτώσιολογικές στήλες βασίζονται στο κόστος που αναφέρθηκε στην έκδοση πηγών μελετών περιπτώσεων (D. Smith, 2013). Όταν ληφθούν υπόψη άλλα έξοδα για μικρά πλοία που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, οι τιμές που αναφέρονται στον πίνακα (9.99 και 3.92) μειώνονται στα 1,42 και 1,25 (Fernandes J. A κ.ά., 2016). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ετερογένεια των πλοίων, στις διαφορές

κόστους που εξαρτώνται από τη χώρα λειτουργίας ή στην υψηλή αβεβαιότητα σχετικά με τα αναφερόμενα κόστη.

Υπάρχουν επίσης κάποιες γενικές ομοιότητες στο κόστος σε ορισμένες μορφές ναυτιλιακής δραστηριότητας. Αυτό θα μπορούσε να συνεπάγεται διαφορετικές επιπτώσεις στο κόστος των μεταφερόμενων εμπορευμάτων ανάλογα με τον τύπο του πλοίου. Το μερίδιο του πλήρους κόστους παραγωγής που αντιπροσωπεύει η μεταφορά διαφέρει μεταξύ των μεταφερόμενων εμπορευμάτων. Για παράδειγμα, κατά μέσο όρο το ποσοστό του πλήρους κόστους παραγωγής που αντιπροσωπεύουν οι θαλάσσιες μεταφορές για τις πρώτες ύλες, τα γεωργικά προϊόντα, τα μεταποιημένα αγαθά και το αργό πετρέλαιο είναι 24,2%, 10,9%, 5,1% και 4% αντίστοιχα (J. Korinek, κ.ά., 2009). Ωστόσο, ο αντίκτυπος μπορεί να είναι μεγαλύτερος σε άλλες επιχειρήσεις, όπως τα επιβατηγά πλοία ή η αλιεία. Επιπλέον, θα μπορούσαν να υπάρξουν άλλες ακούσιες και ανεπιθύμητες συνέπειες, λόγω του αυξημένου κόστους για τη ναυσιπλοΐα από τα μέτρα αντιρρύπανσης, όπως οι μικρές ναυπηγικές επιχειρήσεις που χρεοκοπούν, γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει σε μείωση των θαλάσσιων μεταφορών και αντίστοιχη αύξηση των χερσαίων μεταφορών (T.W.P Smith, κ.ά., 2013). Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω ρύπανση των ήδη μολυσμένων διαδρομών και πρόσθετη κυκλοφοριακή συμφόρηση. Αυτό καταδεικνύει την πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ περιβάλλοντος, οικονομίας και αντίκτυπου στην κοινωνία, γεγονός που δικαιολογεί περαιτέρω εργασίες για τη βελτίωση της κατανόησης των σχετικών περιβαλλοντικών και οικονομικών συμβιβασμών.

Ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών αντιρρυπαντικών χρωμάτων έχει σχεδιαστεί για να ικανοποιούνται διαφορετικά επιχειρησιακά προφίλ (K.A. Dafforn, κ.ά., 2011) και παρομοίως υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μέτρων καθαρισμού για να ταιριάζουν σε διαφορετικές τεχνολογίες χρωμάτων. Τα πλοία που ανήκουν στις καθορισμένες κατηγορίες χρησιμοποιούν παρόμοιες πρακτικές και έχουν παρόμοιες ανάγκες όσον αφορά τα μέτρα αντιρρύπανσης (Fernandes J. A κ.ά., 2016). Για παράδειγμα, τα μικρότερα πλοία τείνουν να χρησιμοποιούν φθηνότερες αντιρρυπαντικές επιστρώσεις που απαιτούν επαναβαφή ή επισκευή κάθε 2 έως 3 χρόνια, ενώ μια ναυτιλιακή εταιρεία που έχει στην κατοχή της μεγαλύτερα πλοία τείνει να κάνει χρήση επικαλύψεων καλύτερης απόδοσης και επίσης πραγματοποιεί περιοδικό υποβρύχιο καθαρισμό των επιφανειών για να διατηρήσει την αποτελεσματικότητα των εφαρμοζόμενων αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων για έως και 5 χρόνια. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στις οικονομικές κλίμακες της ναυτιλιακής βιομηχανίας, όπου για τη μεταφορά περισσότερων εμπορευμάτων σε μεγαλύτερες αποστάσεις χρησιμοποιούνται ακριβότερα αλλά πιο αποτελεσματικά μέτρα ελέγχου για τη μείωση του μοναδιαίου κόστους. Αυτή η αρχή μπορεί υποθετικά να εφαρμοστεί γενικά σε όλα τα πλοία της ίδιας κατηγορίας. Το κόστος κατανάλωσης καυσίμου εξαρτάται κυρίως από την ταχύτητα και από άλλους παράγοντες που μπορούν να σχετίζονται με τις χωρητικότητες φορτίου (π.χ. χωρητικότητα χωρίς φορτίο, DWT) και τους ορισμούς των 6 κατηγοριών φορτίου (T. Notteboom, κ.ά., 2009). Επιπλέον, τα κόστη BWTS σχετίζονται με την απαιτούμενη χωρητικότητα άντλησης, η οποία συσχετίζεται τόσο

με τον συνολικό όγκο του θαλάσσιου έρματος (Εικόνα a) όσο και με τη χωρητικότητα χωρίς φορτίο (Εικόνα b) των πλοίων (Anwar κ.ά., 2011).



Σχήμα 5: Α) σχέση μεταξύ της ικανότητας άντλησης ύδατος έρματος και της χωρητικότητας του όγκου ύδατος έρματος, (β) σχέση μεταξύ της ικανότητας άντλησης ύδατος έρματος και του DWT . (Fernandes J. A κ.ά., 2016)

4. Τρόποι αντιμετώπισης της θαλάσσιας βιορύπανσης

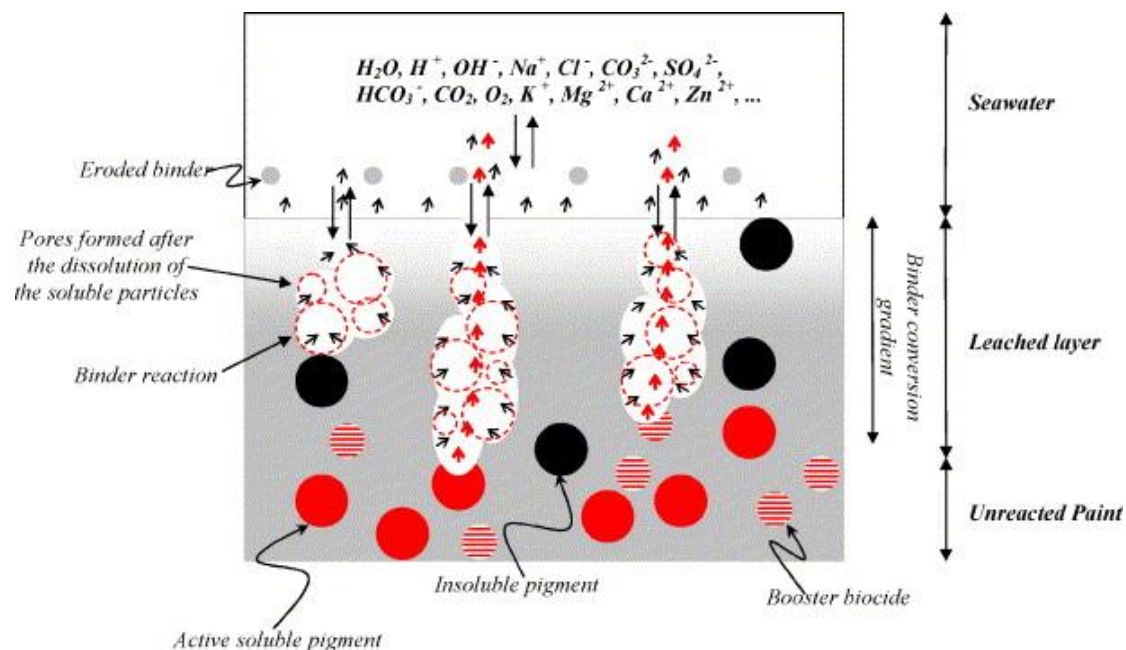
Μια ποικιλία αντιρρυπαντικών επιχρισμάτων έχει αναπτυχθεί για τον έλεγχο και τη διαχείριση της θαλάσσιας μικρο και μακρο-ρύπανσης. Η αποτελεσματική αντιρρυπαντική προστασία θα μπορούσε να εξοικονομήσει για την παγκόσμια ναυτιλιακή βιομηχανία περίπου 150 δισεκατομμύρια δολάρια το χρόνο (C. Hellio, κ.ά., 2009). Μετά τη δεκαετία του 1960 χρησιμοποιήθηκαν με μεγάλη αποτελεσματικότητα αντιρρυπαντικά χρώματα ως βιοκτόνα που περιείχαν ενώσεις βασιζόμενες στον τριβουτυλοκασσίτερο (ενώσεις TBT). Η απόδοσή τους ήταν εξαιρετική, καθώς είχαν καλή αντιρρυπαντική επίδραση και μεγάλο χρόνο εφαρμογής. Ωστόσο, η αρχή που εφαρμόζεται βασίζεται στη βραδεία απελευθέρωση τοξινών, οι οποίες με την πάροδο του χρόνου απελευθερώνουν τοξικές ενώσεις όπως οι οργανοκασσιτερικές ή οξειδίο του χαλκού και η ποσότητα των τοξινών που απελευθερώνεται ανά πλοίο είναι τεράστια (R.A. Braithwaite, κ.ά., 2005). Προφανώς, η επίδραση τέτοιων τοξινών στο υδάτινο οικοσύστημα είναι σοβαρή και επιζήμια. Ενδείκνυται ότι το TBT, σαν πολύ αποτελεσματική τοξίνη, προκαλεί δυσπλασία στην ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών και κατοίκων παραθαλάσσιων περιοχών (J. Strand, κ.ά., 2005).

Βαφές με βάση το χαλκό εφαρμόστηκαν ευρέως σε αντιρρυπαντικές επιστρώσεις, αλλά απαγορεύονταν όλο και περισσότερο λαμβάνοντας υπόψη την βλάβη που προκαλείται στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (A. Bacha, κ.ά., 2014). Επιπλέον, η εμφάνιση ενός αυστηρότερου προτύπου στη Σύμβαση των Ηνωμένων Εθνών για το Δίκαιο της Θάλασσας καθώς και η αυξανόμενη ευαισθητοποίηση του κοινού σχετικά με τις δυσμενείς επιπτώσεις των τοξινών τόσο στην υγεία όσο και στο περιβάλλον έχουν οδηγήσει σε αυξημένες απαιτήσεις σε φιλικές προς το περιβάλλον αντιρρυπαντικές επιστρώσεις. Αυτό οδηγεί τόσο την επιστήμη όσο και τη βιομηχανία να αξιολογήσει άλλους τύπους αντιρρυπαντικών μηχανισμών.

4.1 Το θαλάσσιο περιβάλλον

Διάφοροι παράμετροι του θαλάσσιου νερού μπορεί να έχουν σημαντική επιρροή στην απόδοση των χημικών αντιρρυπαντικών χρωμάτων. Έχει αποδειχτεί ότι οι χημικές αντιδράσεις και τα φαινόμενα διάχυσης που είναι βασικοί μηχανισμοί μπορούν να επηρεαστούν αισθητά από τις συνθήκες του θαλάσσιου περιβάλλοντος (S. Kiil, κ.ά., 2002). Τα χρώματα που βασίζονται στην απελευθέρωση αρκετών βιοκτόνων συνδέονται ή, πιο συχνά, ενσωματώνονται σε μια οργανική μήτρα (σχ. 6). Το νερό της θάλασσας πρέπει να διεισδύσει στο χρώμα, να διαλύσει τέτοια βιοκτόνα και να διαχυθεί ξανά στη μαζική φάση. Για να αποφευχθεί η μείωση των ποσοστών απελευθέρωσης, η οργανική μήτρα είναι σχεδιασμένη για βραδεία αντίδραση με θαλασσινό νερό (και ιόντα θαλάσσιου νερού) στους πόρους της βαφής. Μόλις η αντίδραση αυτή φθάσει σε μια ορισμένη μετατροπή στην επαφή θαλάσσιου νερού-

βαφής, απελευθερώνεται η συνδετική φάση, ελέγχοντας έτσι το πάχος της στοιβάδας που δεν έχει βιοκτόνο (στρώμα που έχει υποστεί έκπλυση).



Σχ.6: Σχηματική απεικόνιση της συμπεριφοράς ενός αντιρρυπαντικού συστήματος με βάση τα βιοκτόνα που εκτίθεται στο θαλασσινό νερό (Diego Meseguer Yebra, κ.ά., 2004)

Η βιοσυσσώρευση και οι απαιτήσεις των αντιρρυπαντικών επηρεάζονται από τις περισσότερες παραμέτρους. Οι περισσότερες μελέτες, όμως που ασχολούνται με την ανάπτυξη νέων αντιρρυπαντικών επικαλύψεων στερούν σχετικά με τη συμπεριφορά τέτοιων συστημάτων σε ύδατα υπό διαφορετικές συνθήκες και αυτό θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει σε χρώματα με βάση τα βιοκτόνα που λειτουργούν άριστα υπό ορισμένους όρους αλλά αποτυγχάνουν σε ύδατα με διαφορετικά χαρακτηριστικά (Diego Meseguer Yebra, κ.ά., 2004).

Αλατότητα

Το πιο χαρακτηριστικό γνώρισμα του θαλάσσιου νερού είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι, το οποίο αποτελεί ένα περίπλοκο διάλυμα που περιέχει τα περισσότερα γνωστά στοιχεία. Η περιεκτικότητα σε αλάτι των υδάτων της ανοικτής θάλασσας, των ποταμών γλυκού νερού και των περιοχών με υψηλή εξάτμιση, είναι εξαιρετικά σταθερή και σπάνια βρίσκεται εκτός του εύρους 3.3-3.8% κ.β. Εάν ληφθεί υπόψη μόνο το θαλάσσιο ύδωρ κάτω από 4000 m, οι τιμές αλατότητας είναι γενικά μεταξύ 3,46 και 3,48% κατά βάρος. Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για την υψηλότερη απόκλιση των τιμών αλατότητας κοντά στην επιφάνεια με τις βροχοπτώσεις και την εξάτμιση να είναι οι επικρατέστεροι. Μια τιμή 3,5% κατά βάρος είναι παγκοσμίως αποδεκτή για να περιγράψει την αλατότητα του θαλάσσιου νερού (L.R.A. Capurro, 1970).

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία των επιφανειακών υδάτων των ωκεανών τείνει να μεταβάλλεται ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και κυμαίνεται από περίπου -2°C στους πόλους έως τους 28°C ακριβώς στον Ισημερινό (G.L. Pickard κ.ά., 1982) αν και η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει και μέχρι τους 35°C τοπικά (K.A. Chandler, 1985). Σε αντίθεση με την ξηρά, η θερμοκρασία του νερού επηρεάζεται λιγότερο από τις καιρικές συνθήκες. Σε εύκρατες ζώνες οι διακυμάνσεις κυμαίνονται γύρω στους 10°C και έως τους 18°C σε περιοχές υπό ηπειρωτικές επιρροές (κοντά στις ηπείρους, στις μικρές μεσογειακές περιοχές, στις οριακές θάλασσες κ.λπ.) ή στους 2°C σε ισημερινές και πολικές περιοχές (L.R.A. Carriro, 1970). Οι ημερήσιες μεταβολές της θερμοκρασίας στην ανοιχτή θάλασσα δεν είναι σχεδόν ποτέ μεγαλύτερες από $0,4^{\circ}\text{C}$. Και πάλι, τα επιφανειακά ύδατα παρουσιάζουν μεγαλύτερες μεταβολές της θερμοκρασίας καθ' όλη τη διάρκεια του έτους λόγω της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, της εκπομπής ακτινοβολίας της επιφάνειας του ωκεανού στον ατμοσφαιρικό αέρα, της εξάτμισης, της βροχόπτωσης και της ανταλλαγής θερμότητας με την ατμόσφαιρα.

pH

Το νερό της θάλασσας είναι κατά κανόνα αλκαλικό και το pH των επιφανειακών στρωμάτων του ωκεανού, όπου το νερό βρίσκεται σε ισορροπία με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας, βρίσκεται μεταξύ 8,0 και 8,3 και στον ανοικτό ωκεανό είναι και πάλι πολύ σταθερό (K.A. Chandler, 1985). Η παρουσία του ανθρακικού συστήματος (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) προσδίδει την ικανότητα buffer στο θαλασσινό νερό. Σε περιοχές με σημαντική μικροβιολογική δραστηριότητα, μπορεί να υπάρχουν μερικές παραλλαγές λόγω της παραγωγής υδρόθειου (χαμηλότερο pH) ή της απομάκρυνσης του CO_2 από τα φύκια (αύξηση του pH). Η θερμοκρασία επίσης τροποποιεί την τιμή του pH, συνήθως μειώνοντας το καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, εκτός και αν απορροφηθεί πολύ CO_2 , γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του pH. Ελαφρώς διαφορετικές τιμές pH μπορεί να βρεθούν σε έντονα μολυσμένα νερά ή τοπικά εντός της βαφής λόγω της διάλυσης μερικών από τα συστατικά του αντιρρυπαντικού χρώματος (π.χ. Cu_2O).

Άλλες μεταβλητές θαλάσσιου νερού

Τα διαλυμένα αέρια μπορεί να είναι σημαντικά για τον προσδιορισμό των ποσοστών διάβρωσης (K.A. Chandler, 1985) και της βιολογικής ανάπτυξης στο θαλάσσιο νερό. Μια βασική παραδοχή είναι ότι τα επιφανειακά ύδατα είναι κορεσμένα με τα ατμοσφαιρικά αέρια (κυρίως O_2 , N_2 και CO_2), αλλά οι βιολογικές διεργασίες όπως η αναπνοή και η φωτοσύνθεση μπορούν να μεταβάλλουν τις συγκεντρώσεις τους. Η συγκέντρωση οξυγόνου κυμαίνεται από 0 έως 0,8% κατ' όγκο αν και είναι σπάνια

εκτός της περιοχής 0,1-0,6% vol. στρωμάτων (G.L. Pickard κ.ά., 1982). Όσον αφορά την απόδοση αντιρρυπαντικών, είναι γνωστό ότι η παρουσία οξυγόνου σε χρώματα με βάση τη ρητίνη μπορεί να προκαλέσει οξείδωση του διαλυμένου χαλκού (I), γεγονός που οδηγεί σε μερική επανακαταβύθιση ανθρακικού χαλκού (II), γλωριούχου χαλκού (II), υδροξειδίου του χαλκού (II), ή ακόμη και θειούχου χαλκού (II) (J.J. Carpari, κ.ά., 1986) με το τελευταίο ανιόν να προκύπτει από βιολογικές διεργασίες.

4.2 Εμπορικές αντιρρυπαντικές επιστρώσεις

Οι επικαλύψεις με βάση τα βιοκτόνα είναι ευρέως οι πιο χρησιμοποιούμενες και μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες (D.M. Yebra, κ.ά., 2004):

- Αντιρρυπαντικά αδιάλυτης μήτρας (Insoluble matrix paints)
- Συμβατικά αντιρρυπαντικά διαλυτής μήτρας (Soluble matrix paints)
- Επικαλύψεις αυτοσκληρυνόμενου συμπολυμερούς (SPC)
- Βιοκτόνα

4.2.1 Insoluble matrix paints

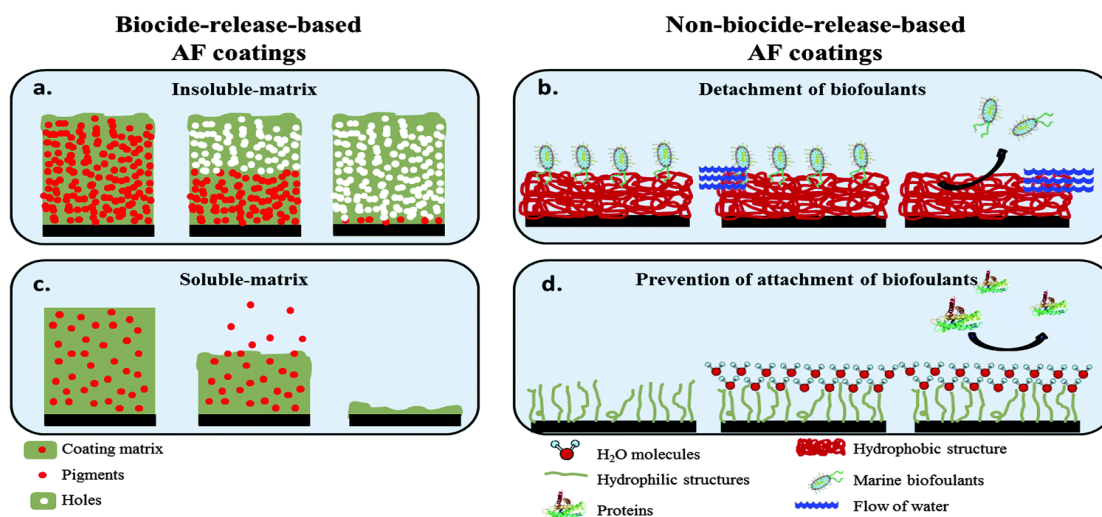
Στα επιχρίσματα αδιάλυτης μήτρας, η μήτρα πολυμερούς, όπως πολυμερή βινυλίου, εποξειδίου, ακρυλικού ή γλωριωμένου καουτσούκ, είναι αδιάλυτη και δεν στιλβώνεται ή διαβρώνεται στο θαλασσινό νερό (D.M. Yebra, κ.ά., 2004). Τα είδη που διαλύονται από το θαλάσσιο νερό, το οποίο διεισδύει μέσα στην μεμβράνη, διαχέονται μέσω των διασυνδεδεμένων πόρων που σχηματίζονται μετά τη διάλυση των διαλυτών χρωστικών ουσιών. Μετά από ένα ορισμένο χρόνο λειτουργίας, τα διαλυμένα ιόντα χρωστικής διαχέονται μέσω μιας πυκνής στιβάδας τόσης ώστε ο ρυθμός απελευθέρωσης να πέφτει κάτω από την ελάχιστη τιμή που απαιτείται για την πρόληψη της ρύπανσης. Σε αυτή την περίπτωση, ο ρυθμός απελευθέρωσης των τοξικών ουσιών μειώνεται βαθμιαία με την πάροδο του χρόνου, μειώνοντας το αποτέλεσμα προστασίας (E. Almeida, κ.ά., 2007). Αυτοί οι τύποι αντιρρυπαντικών είναι μηχανικά ισχυροί και γενικά ανθεκτικοί στην ατμοσφαιρική έκθεση σε μη υδατικά περιβάλλοντα, αλλά ο μικρός χρόνος ζωής τους (12-24 μήνες) έχει περιορίσει την εφαρμογή τους (E. Almeida, κ.ά., 2007).

4.2.2 Soluble matrix paints

Τα χρώματα διαλυτής μήτρας δημιουργήθηκαν προκειμένου να αποφευχθεί η απώλεια της απόδοσης των αντιρρυπαντικών σε σχέση με το χρόνο ενσωματώνοντας ένα συνδετικό υλικό που θα μπορούσε να διαλυθεί στο θαλασσινό νερό. Οι ελεγχόμενες επικαλύψεις πολυμερούς εξάντλησης υιοθετούν έναν παρόμοιο μηχανισμό χρησιμοποιώντας περισσότερο ανθεκτικές συνθετικές οργανικές ρητίνες για τον έλεγχο της ενυδάτωσης και της διάλυσης του διαλυτού συνδετικού υλικού. Ο χρόνος ζωής μπορεί να παραταθεί έως 36 μήνες (M. Lejars, κ.ά., 2012).

Η ρητίνη είναι φυσική και λαμβάνεται από την εξίδρωση των πεύκων και των ελάτων. Η μεταβλητή σύνθεσή της, η οποία συμβάλλει σε μια μάλλον απρόβλεπτη απόδοση των φυσικών χρωμάτων με βάση τη ρητίνη, αποτελείται γενικά από περίπου 85-90% όξινων υλικών (ρητινικά οξέα), εκ των οποίων τα αβιετικά (C30) και τα λεβοπιμαρικά (C30) είναι τα πιο σημαντικά (V.J.D. Rascio, κ.ά., 1988). Καθένα από αυτά τα οξέα περιέχει δύο διπλούς δεσμούς και μία ομάδα καρβοξυλίου. Αυτοί οι συζευγμένοι διπλοί δεσμοί επηρεάζουν τη σταθερότητα της ρητίνης και την καθιστούν οξειδώσιμη όταν εκτίθεται στον αέρα. Μόλις έρθουν σε επαφή με το θαλασσίνο νερό, οι ομάδες καρβοξυλίου αντιδρούν με ιόντα νατρίου και καλίου που υπάρχουν στο θαλάσσιο νερό και έτσι δίνουν ρητινικά άλατα υψηλής διαλυτότητας.

Σε αντίθεση με άλλα συστήματα, η ρητίνη δεν μπορεί να εμποδίσει τη διείσδυση θαλασσίνο νερού στη μήτρα πολυμερούς μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, και έτσι σχηματίζονται παχύρρευστα (πάνω από 50 μm) στρώματα λόγω της συνεχούς διάλυσης των χρωστικών οξειδίου του χαλκού (I). Αυτή η ατυχής συμπεριφορά υπό στατικές συνθήκες ενισχύθηκε από την πιθανότητα αποκλεισμού πόρων από αδιάλυτα άλατα, τα οποία επηρέασαν την απελευθέρωση βιοκτόνων. Συνεπώς, η δράση αυτών των χρωμάτων σε μηδενική ταχύτητα είναι πολύ περιορισμένη. Ένα ακόμη μειονέκτημα αυτών των χρωμάτων είναι ότι η διάβρωση του χρώματος αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της ταχύτητας του πλοίου όταν η περιεκτικότητα σε ρητίνη είναι πάνω από μια ορισμένη τιμή (D.M. Yebera, κ.ά., 2004).



Σχ. 7 Προσέγγιση των αντιρρυπαντικών συστημάτων: (a και c) βασισμένες σε απελευθέρωση βιοκτόνου, (b και d) μη βασισμένες σε βιοκτόνο (Ayda G. Nurioglu, 2015)

4.2.3 Επικαλύψεις αυτοσκληρυνόμενου συμπολυμερούς (SPC)

Οι αυτο-στιλβωτικές επικαλύψεις συμπολυμερούς διαβρώνουν και απελευθερώνουν το βιοκτόνο για μια παρατεταμένη χρονική περίοδο. Χρησιμοποιούν ακρυλικά ή μεθακρυλικά συμπολυμερή ως μήτρα που υδρολύεται εύκολα στο θαλασσινό νερό, απελευθερώνοντας το βιοκτόνο και αφήνοντας την επιφάνεια γυαλισμένη για να μειώσει την έλξη (D.M. Yebra, κ.ά., 2004). Οι προσκολλημένοι οργανισμοί ρύπανσης απομακρύνονται μαζί με την αποσυντεθείσα μήτρα από την υδρόλυση. Ο ρυθμός απελευθέρωσης των βιοκτόνων μπορεί να ελέγχεται από τον βαθμό πολυμερισμού και τις υδρόφιλες ιδιότητες των συνδετικών συμπολυμερών (M. Omae, 2003).

Οι επιστρώσεις SPC έχουν παρατεταμένη διάρκεια ζωής έως 5 έτη και αντιπροσωπεύουν το 80% της αγοράς αντιρρυπαντικών χρωμάτων (M. Lejars, κ.ά., 2012). Οι εμπορικές μη βιοκτόνες επικαλύψεις κυμαίνονται από πολύ σκληρές επιχρίσεις για μικρά σκάφη που αντέχουν στον σκληρό καθαρισμό μέχρι επικαλύψεις αποστράγγισης για μεγάλα πλοία που έχουν χαμηλές επιφανειακές ενεργειακές ιδιότητες και πρόσθετα που τα καθιστούν εύκολο να καθαριστούν. Οι επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπανσης (fouling release coatings) βασίζονται στην ιδέα ότι η ελαχιστοποίηση της αντοχής πρόσφυσης μεταξύ των οργανισμών ρύπανσης και των επιφανειών των υλικών θα οδηγήσει στην εύκολη απομάκρυνση των βιοπροσθέτων με απλό μηχανικό καθαρισμό ή υδροδυναμική πίεση κατά τη διάρκεια της πλοήγησης (M. Lejars, κ.ά., 2012). Τα πολυ(διμεθυλοσιλοξάνια) (PDMS) και τα φθοροπολυμερή με χαμηλό ενεργειακό ή/και χαμηλό συντελεστή είναι τα πιο κοινά υλικά που χρησιμοποιούνται ως συνδετικά. Ωστόσο, οι σιλικόνες αποδέσμευσης ρύπων έχουν πολλά μειονεκτήματα. Τα γλοιώδη υγρά των διατόμων είναι δύσκολο να απελευθερωθούν σε PDMS ακόμη και σε υψηλή ταχύτητα 30 κόμβων. Το PDMS είναι επιρρεπές σε μηχανική βλάβη και παρουσιάζει μικρή πρόσφυση σε υποστρώματα (M. Lejars, κ.ά., 2012). Επιπλέον, τα εκχυλίσματα από τις σιλικόνες για την απελευθέρωση της ρύπανσης αλληλεπιδρούν με ένζυμα που εμπλέκονται στη σκλήρυνση βιολογικών κολλών για στρείδια και επηρεάζουν την εμβρυϊκή ανάπτυξη αχινοειδών και ψαριών (D. Rittschof, κ.ά., 2011).

4.2.4 Βιοκτόνα

Τα παράγωγα της τριαργανοτίνης χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα λόγω της δραστηριότητάς τους σε ευρεία κλίμακα, καθώς δεν προκαλούν γαλβανική διάβρωση στα κύττα αλουμινίου και είναι άχρωμα (I. Omae, 2003). Τα προτιμώμενα παράγωγα TBT που προστέθηκαν τόσο στα χρώματα αδιάλυτης όσο και διαλυτής μήτρας ήταν το δι-οξείδιο TBTO και το φθοριούχο TBTF, αν και η βιολογική δραστηριότητα των ενώσεων TBT φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από το ανιόν (M.H. Gitlitz, 1981). Το μυκητοκτόνο TBTO έχει τα πλεονεκτήματα ότι είναι ένα εύχρηστο υγρό τοξικό, αναμίξιμο με διαλύτη, συμβατό με πολλές άλλες βιολογικές δραστικές ενώσεις και έτσι ιδανικό για γρήγορη έκπλυση των αντιρρυπαντικών χρωμάτων με καλό έλεγχο του

κελύφους και της φυτικής ρύπανσης (I. Omae, 2003). Ωστόσο, η δράση πλαστικοποίησης περιορίζει το ποσό που μπορεί να προστεθεί (M.H. Gitlitz, 1981). Επιπλέον, συμπεριφέρεται ως διαλύτης και μεταναστεύει στην επιφάνεια, οδηγώντας σε ταχεία εξάντληση (I. Omae, 2003). Από την άλλη πλευρά, το TBTF είναι μια λευκή σκόνη υψηλής τήξης, η οποία είναι αδιάλυτη στους κοινούς διαλύτες βαφής. Άλλα χρησιμοποιούμενα βιοκτόνα τριοργανοτίνης ήταν παράγωγα τριφαινυλοκασσιτέρου, για παράδειγμα TPF, TPOH ή TPOI.

4.3 Νέα αντιρρυπαντικά χρώματα φιλικότερα προς το περιβάλλον

Οι βούρτσες από πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί στα αντιρρυπαντικά χρώματα και οι θαλάσσιες επικαλύψεις που βασίζονται στην τεχνολογία πολυμερών πινέλων έχουν αναπτυχθεί για εφαρμογές απελευθέρωσης ρύπανσης με φιλικά προς το περιβάλλον αποτελέσματα (W.J. Yang, κ.ά., 2014). Αυτές οι βούρτσες πολυμερών αναστέλλουν τη θαλάσσια βιολογική ρύπανση με την εισαγωγή συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων, ενισχύοντας τις αποθητικές, αντιβακτηριακές και μη τοξικές αποδόσεις. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις τεχνικές για το σχεδιασμό αντιρρυπαντικών πολυμερών:

1. υποβάθμιση ή θανάτωση του ρυπαντή,
2. αντίσταση στη ρύπανση (αποτροπή προσκόλλησης βιοσυγκολλητικών ουσιών) και
3. απελευθέρωση από ρύπανση (μείωση της προσκολλητικής ιδιότητας των ρυπαντών) (S. Krishnan, κ.ά., 2008).

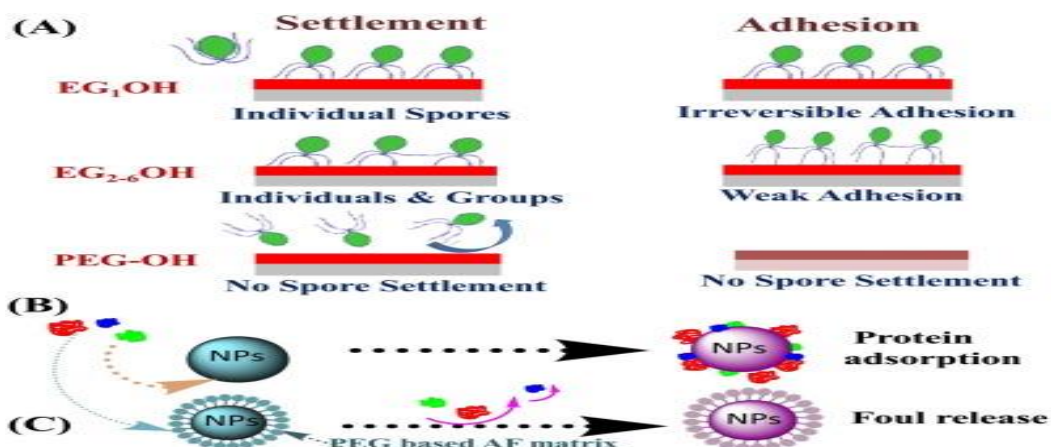
Η πρόληψη για την προσρόφηση πρωτεΐνης, κυττάρων ή μικροοργανισμών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον έλεγχο των πολυμερικών δομών και των τεχνικών της διαδικασίας επικάλυψης. Τα κριτήρια για μη ρυπογόνα πολυμερή περιλαμβάνουν την ύπαρξη δεκτών δεσμών υδρογόνου και πολικών λειτουργικών ομάδων και την απουσία ομάδων δότη καθαρού φορτίου ή δεσμού υδρογόνου (Y. Higaki, κ.ά., 2016)

4.3.1 Ανθεκτικές στη ρύπανση βαφές

Τα αμφιφιλικά πολυμερή νανοσυνθετικά είναι πολυμερικές επικαλύψεις ανθεκτικές στη ρύπανση. Αυτά τα υλικά έχουν χαμηλές ενδιάμεσες ενέργειες πολυμερούς-νερού. Ο υψηλός βαθμός ενυδάτωσης αυξάνει το ρυθμό απομάκρυνσης του νερού όταν προσκολλώνται οι βιορρυπαντές σε μια επιφάνεια, με αποτέλεσμα η επιφάνεια να γίνεται ανθεκτική στην απορρόφηση πρωτεϊνών και στην εγκατάσταση των ρυπαντικών οργανισμών (M.S. Acevedo, κ.ά., 2013). Πολλές επικαλύψεις με νανοσύνθετα (NPs) υδρόφιλα πολυμερή, όπως πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG), υδροπηκτές, αμφιτεριονικά και υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή, έχουν αναπτυχθεί ως αντιρρυπαντικές επιστρώσεις. (M.S.Selim, κ.ά., 2017)

PEG νανοσύνθετα

Τα υλικά από πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) έχουν εφαρμοστεί λόγω της ισχυρής τους αντιρρυπαντικής τάσης έναντι της κυτταρικής και πρωτεϊνικής συνοχής. Η PEG είναι μη τοξική, εξαιρετικά υδρόφιλη και ουδέτερα φορτισμένη. Παρουσιάζει ασθενές βασικό δεσμό αιθέρα και μειωμένη ενδοεπιφανειακή ενέργεια με νερό (5 mJ/m^2), και αυτά τα χαρακτηριστικά διευκολύνουν την καλή απόδοση του αντιρρυπαντικού. Η μεγιστοποίηση της υδροφιλικότητας της επιφάνειας και η ελαχιστοποίηση των δυνάμεων έλξης (που προκαλούνται από το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με νερό) με τους ρυπαντές είναι οι βασικοί μηχανισμοί της PEG (P. Kingshott, κ.ά., 2002). Η αποτελεσματικότητα αντιρρυπαντικής δράσης της PEG με μεγάλες αλυσίδες είναι υψηλότερη από αυτή των επιστρώσεων ολιγο(αιθυλενίου-γλυκόλης) (OEG). Η PEG εμποδίζει την προσθήκη σπόρων και προνυμφών και οι επιφάνειες τροποποιημένες με OEG μειώνουν την πρόσφυση μεταξύ σπορίων και επιφανειών, ως αποτέλεσμα, η PEG να απελευθερώνεται εύκολα μέσω μικρών υδροδυναμικών δυνάμεων (Εικόνα 8) (S. Lowe, κ.ά., 2015). Οι επιστρώσεις PEG πάσχουν από ταχεία αυτο-οξειδωση παρουσία ιόντων οξυγόνου και μεταβατικών μετάλλων, οδηγώντας έτσι στην αποσύνθεση των επικαλύψεων. Ωστόσο, ο σχηματισμός νανοσύνθετων PEG ξεπερνά σημαντικά αυτό το μειονέκτημα. Για παράδειγμα, τα νανοσύνθετα PEG-ZnO μειώνουν την απορρόφηση πρωτεϊνών κατά 30%. Αυτή η νανο-επικάλυψη είναι πιο αποτελεσματική από την επίστρωση υδροπηκτών σιλικόνης με Ag-πολυβινυλοπυρρολιδόνη που εμφανίζει μείωση 28,2% στην απορρόφηση πρωτεϊνών. Επιπλέον, τα περισσότερα βακτήρια που συνδέονται με τις νανο-επιφάνειες ZnO-PEG απομακρύνονται μετά από 4 ώρες επώασης, ενώ εκείνα των Ag-πολυβινυλοπυρρολιδόνης απομακρύνονται αποτελεσματικά μετά από 8 ώρες (N. Misdan, κ.ά., 2016).



Σχ.8 (a) Συμπεριφορά σπορίων και προνυμφών σε επιφάνειες OEG και PEG surfaces (b) νανοσωματίδια χωρίς αντιρρυπαντικό πολυμερές (PEG) (c) νανοσωματίδια με PEG (M.S.Selim, κ.ά., 2017)

Τα PEG νανοσύνθετα με νανοσωματίδια άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) έχουν επίσης συντεθεί και χρησιμοποιούνται ως μέσο AF εμπλουτισμένο με νανοφιλτραριστές για την παρασκευή επιφανειών νανοϋδρίτου

πολυαιθεροσουλφόνης (PSf). Επομένως, συστήματα νανοϋβριδίων PEG-g-MWCNTs/PSf με αποτελεσματική απόδοση υδροφιλίας και αντιρρυπαντικής δράσης μπορούν να εφαρμοστούν σε τεχνολογίες καθαρισμού νερού. Αυτά τα νανοςύνθετα, ειδικά με 1,5% PEG-g-MWCNTs, είναι επίσης ελπιδοφόρα υλικά λόγω της αυξημένης υδροφιλικότητάς τους, της επιφάνειας των νανο-φίλτρων, της ικανότητας AF και της μηχανικής αντοχής (S. Lowe, κ.ά., 2015).

Hydrogels (υδροπηκτές)

Οι υδροπηκτές αποτελούνται από δίκτυα υδρόφιλων πολυμερών και διακρίνονται από τα στερεά υλικά λόγω της υψηλής τους σύνθεσης σε νερό. Αυτές οι υδροπηκτές είναι πορώδεις, τρισδιάστατες δομές δικτύου που περιέχουν 80% νερό. Είναι επίσης μη τοξικές, εξαιρετικά ελαστικές και αδρανείς κατά της προσκόλλησης βιο-μακρομορίου (N. Misdan, κ.ά., 2016). Οι υδροπηκτές με μεγάλες αλυσίδες PEG ξεπερνούν τις επιφάνειες με μικρές αλυσίδες PEG λόγω της ικανότητάς τους να αποτρέπουν την προσκόλληση οργανισμών ρύπανσης. Αν και οι υδροπηκτές παρέχουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως η αποτελεσματική μεταφορά μαζών, η υδροφιλικότητα και η απόκριση που προκαλείται από ερεθίσματα και κύτταρα, η εκτεταμένη χρήση τους παρεμποδίζεται λόγω των κακών μηχανικών τους ιδιοτήτων και της ευθραυστότητας τους κατά την αφυδάτωση (Y. Higaki, κ.ά., 2016). Διάφορες στρατηγικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την επίλυση αυτών των μειονεκτημάτων, για παράδειγμα σχηματίζοντας νανοςύνθετα υδροπηκτών, όπως το νανοκλίμα σε πολυμερή υδροπηκτών, είναι η βέλτιστη επιλογή για τη δημιουργία μηχανικά ισχυρών υδροπηκτών (P. Lundberg κ.ά., 2012). Το Nanoclay, το οποίο αποτελείται από NPs ανόργανου πυριτικού άλατος, προσφέρει μια υψηλή ενδιάμεση περιοχή και βελτιωμένες μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητες λόγω της ενισχυμένης πολυμερούς μήτρας. Ένα νανοςύνθετο υδροπηκτών μεθακρυλαμιδίου καρβοξυβιταϊνης και μεθακρυλικού 2-υδροξυαιθυλεστέρα και πηκτής NPs ή νανοςύνθετες υδροπηκτές με δομές αλληλοδιείσδυσης πολυμερούς δικτύου που βασίζονται σε τροποποιημένα με PEG μεθυλαιθέρα μεθακρυλικό NPN NPs και 4-αζιδοβενζοϊκή αραρόζη (J. Wang, κ.ά., 2016) εμφανίζουν υψηλή αντίσταση στην προσρόφηση πρωτεϊνών, τη συνοχή των κυττάρων και τη βακτηριακή εγκατάσταση και ως εκ τούτου, παρουσιάζουν υψηλή αντιρρυπαντική συμπεριφορά.

Polyzwitterion (πολυδιοντικά) νανοςύνθετα

Τα πολυδιοντικά πολυμερή έχουν διερευνηθεί ευρέως ως μια νέα γενιά υλικών ανθεκτικών στη ρύπανση. Αυτά τα πολυμερή περιλαμβάνουν θετικά και αρνητικά φορτία, τα οποία παράγουν ισχυρότερους και σταθεροποιημένους ιοντικούς δεσμούς με μόρια νερού από αυτά που δημιουργούνται από άλλα υδρόφιλα υλικά (M.S. Acevedo, κ.ά., 2013). Αυτά τα πολυδιοντικά πολυμερή είναι υλικά ανθεκτικά στη ρύπανση λόγω της εξαιρετικής τους ικανότητας ενυδάτωσης με ισχυρή

υδροφιλικότητα. Το προηγμένο σύστημα εύκολου καθαρισμού έχει επίσης σχεδιαστεί επιτυχώς με πρόσδεση μίας πολυδιοντικής πολυ (4- (2-σουλφοαιθυλο) -1- (4-βινυλοβενζυλο) πυριδινίου βεταΐνης) (PSVBP) πάνω σε επιφάνειες πολυαμιδίου (PA). Ένα πολυαμίδιο εμβολιασμένο με PSVBP εμφανίζει μια εμφανή ιδιότητα πρόληψης ρύπανσης μικρής διάρκειας και απόκρισης σε αλάτι και καθίσταται ακατάλληλο για μεγάλες περιόδους. Τα αμφολυτικά νανοσύνθετα με ελεγχόμενη διασπορά και χωρίς συσσωματώματα ενισχύουν επίσης την αντίσταση ρύπανσης των υδρόφοβων υλικών. Επιπρόσθετα, η τροποποίηση των ταινιών επικαλυπτικής επιφάνειας με ιόντα SiO_2 νανοσωματιδίων μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την απόδοση AF. Τα φιλικά προς το περιβάλλον νανοσύνθετα silver-zwitterion κατασκευάστηκαν και παρουσιάζουν σημαντική αντιμικροβιακή δραστηριότητα και επιφάνειες με χαρακτηριστικά αντιπροσκόλλησης (K.Y. Lung, κ.ά.,2015).

Hyperbranched (υπερδιακλαδισμένα) νανοσύνθετα

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή είναι επίσης ωφέλιμα για εφαρμογές αντιρρύπανσης λόγω πολυάριθμων τερματικών μονάδων, πυκνότητας διακλάδωσης, υψηλής διαλυτότητας, χαμηλού ιξώδους και χαμηλής πτητικής οργανικής ένωσης (VOC). Αυτά τα πολυμερή μπορούν να σχηματίσουν εξαιρετικά υδρόφιλες επιφάνειες που μοιάζουν με επιφάνεια υδροπηκτών κατά την επαφή με το νερό. Άλλα πλεονεκτήματα αυτών των πολυμερών είναι η απλή παρασκευή τους. Ως εκ τούτου, το προκύπτον πολυμερές είναι ένα υλικό χαμηλού κόστους. Η υπερδιακλαδισμένα πολυαιθυλενοϊμίνη με σημαντικά χαρακτηριστικά επιφανειακής τοπολογίας δείχνει εξαιρετική απόδοση AF και υψηλή αντίσταση στην απορρόφηση (S. Bagna, κ.ά.,2014). Επιπλέον, η υπερδιακλαδισμένη πολυουρεθάνη που ενσωματώνεται με νανοσύνθετα Ag παρουσιάζει υψηλές αντιρρυπαντικές ιδιότητες. Τα σωματίδια Ag προκαλούν κυτταρική βλάβη μέσω της παραγωγής αντιδραστικών ειδών οξυγόνου. Τα νανοσύνθετα της κατεχολικής υπερ-διακλαδισμένης πολυγλυκερόλης με τα TiO_2 νανοσωματίδια αναπτύχθηκαν και παρουσιάζουν σημαντική αντιρρυπαντική απόδοση (C. Zhou κ.ά.,2014). Με την εφαρμογή αυτού του σχεδιασμού, η προσρόφηση πρωτεϊνών πέφτει με την αύξηση της λειτουργικότητας της κατεχόλης και με την καλή διασπορά των νανοσωματιδίων TiO_2 κατά μήκος των πολυμερών μητρών.

4.3.2 Μη κολλητικές επικαλύψεις απελευθέρωσης ρύπανσης - Fouling Release (FR)

Οι μη κολλητικές επικαλύψεις FR είναι επιτυχείς εναλλακτικές λύσεις που εμποδίζουν την προσκόλληση θαλάσσιων οργανισμών παρέχοντας επιφάνειες με ελάχιστη ελκτική αντίσταση και μέγιστη ομαλή τοπολογία. Η επίστρωση FR παρουσιάζει πολλά υποσχόμενα χαρακτηριστικά (P. Buskens P., κ.ά., 2013):

- Καμία απελευθέρωση βιοκτόνων στη θάλασσα

- Επιφάνεια με εξαιρετικά ομαλή τοπολογία που συμβάλλει στη μέγιστη ταχύτητα, χαμηλή αντίσταση στην έλξη και ελάχιστη κατανάλωση καυσίμου.
- Χαμηλές επιβλαβείς εκπομπές (όπως SO_x, NO_x και CO₂) στο περιβάλλον.
- Παρατεταμένη πρόληψη ρύπανσης και διάρκεια ζωής (5-10 έτη) με μειωμένο κόστος συντήρησης και επισκευής.
- Εκτεταμένα διαστήματα στεγανοποίησης (dry-docking)
- Χημικά ανθεκτικό, χωρίς κασσίτερο (Sn), ελεύθερο από χαλκό (Cu), υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs).

Άλλα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν σύνθεση χωρίς χαλκό, χαμηλότερο βάρος από τα τυπικά AF και υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά (J.A. Callow, κ.ά., 2011).

Συγκριτική απόδοση των επικαλύψεων βιοκτόνου και FR

Μετά την απαγόρευση των οργανοκασσιτερικών ενώσεων από το IMO το 2003, οι συνολικές πωλήσεις επιχρισμάτων FR αυξήθηκαν σημαντικά. Μια υποθετική πλήρης μετατροπή στις επιστρώσεις FR εκτιμάται ότι εξοικονομεί 70.000.000 τόνους βιοκτόνων με βάση το χαλκό, 6.000.000 τόνους ενισχυτικών βιοκτόνων και 20.000.000L κάθε χρόνο παγκοσμίως. Οι επικαλύψεις FR έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά (70%) σε σύγκριση με τα SPC (40-50%) και τις CPD επιστρώσεις (50-60%). Επομένως, τα επιχρίσματα FR παρουσιάζουν χαμηλό VOC (M. Lejars, κ.ά., 2012). Τα επιχρίσματα FR απαιτούν επίσης ένα στρώμα ενώ τα βιοκτόνα αντιρρυπαντικά επικαλύμματα απαιτούν δύο ή τρία στρώματα. Αυτή η απαίτηση για τα επιχρίσματα FR μειώνει την κατανάλωση βαφής, εξοικονομεί κόστος και μειώνει τον χρόνο στεγανοποίησης. Τα επιχρίσματα FR έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής (5-10 έτη) και δεν απελευθερώνουν βιοκτόνα. Η πιθανή εξαιρετικά λεία επιφάνεια των επιχρισμάτων FR σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες έχει ως αποτέλεσμα χαμηλή αντίσταση στην έλξη και μέγιστη εξοικονόμηση καυσίμου. Η κατανάλωση καυσίμου από επιχρίσματα SPC χωρίς κασσίτερο και επιχρίσματα FR (J.J. Corbett κ.ά., 2011). έδειξε ότι οι επιστρώσεις FR μειώνουν την κατανάλωση καυσίμου με ρυθμιζόμενη ταχύτητα κατά 22%. Εάν επιτευχθεί παρόμοια εξοικονόμηση καυσίμων στον διεθνή στόλο, τότε η ετήσια κατανάλωση καυσίμου, η κατανάλωση καυσίμου και η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα αναμένεται να μειωθούν κατά 16.000.000 μετρικούς τόνους, \$ 8.800.000.000 και σχεδόν 49.000.000 μετρικούς τόνους αντίστοιχα (M. Lejars, κ.ά., 2012). Η τραχύτητα αυξάνεται κατά 10%, 4,8% και 1,4% για τα υβριδικά SPC, SPC και FRC, αντίστοιχα, μετά από 5 χρόνια ζωής λόγω ρύπανσης. Τα επιχρίσματα FR είναι λιγότερο δαπανηρά από τα βιοκτόνα χρώματα AF ακόμα και μετά από 5 ή 10 χρόνια. (M.S.Selim, κ.ά., 2017)

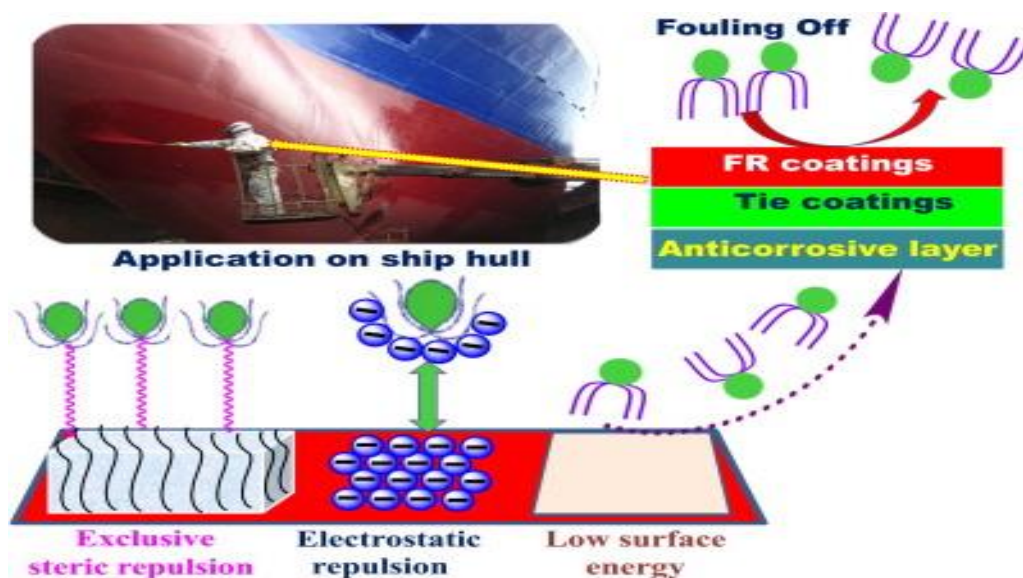
Επιστρώσεις φθοροπολυμερών FR

Τα φθοροπολυμερή σχηματίζουν μη πορώδεις και λείες επιφάνειες με ελαχιστοποιημένη επιφανειακή τάση και καλή απόδοση κατά της προσκόλλησης προς τους οργανισμούς ρύπανσης. Αυτές οι ουσίες δημιουργούν επίσης μια αδύναμη διεπαφή με τις θαλάσσιες συγκολλητικές ύλες και η προσκόλληση ρύπανσης μπορεί απλώς να διαταραχθεί από διατμητική τάση. Τα φθοροπολυμερή είναι σκληρά, υαλώδη υλικά με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που υπερβαίνει τη θερμοκρασία δωματίου (RT). Αυτά τα πολυμερή εφαρμόζονται σε λεπτά στρώματα (75 μm) για την παραγωγή επικαλύψεων μη κολλήσεως FR. Ωστόσο, αυτά τα υλικά παρουσιάζουν περιορισμένη κινητικότητα επειδή τα άτομα φθορίου σχηματίζουν άκαμπτη μοριακή δομή και έτσι αναστέλλουν την κάμψη στην αλυσίδα οπισθίων οστών (R.F. Brady, 1999). Επιπρόσθετα, είναι απαραίτητη η υψηλή κρίσιμη πίεση για να προκληθεί βλάβη στο σύνδεσμο συγκολλητικού-υποστρώματος επειδή τα φθοροπολυμερή παράγουν ένα μεγαλύτερο συντελεστή όγκου από ό, τι τα ελαστομερή. Επομένως, οι ρυπαντικοί οργανισμοί που συσσωρεύονται σε επιφάνειες δεν απελευθερώνονται εύκολα. Οι λεπτές επικαλύψεις απαιτούν πολύ μεγάλες δυνάμεις απομάκρυνσης επειδή η τάση και η δύναμη συνδέονται αντιστρόφως με το πάχος. Ως απόπειρα τροποποίησης, οι ενώσεις φθορίου μπορούν να αναμιχθούν ως πολυμερές τμήμα ή ως παράγοντας σκλήρυνσης στις επιστρώσεις σιλικόνης. Αυτές οι ενώσεις έχουν χαμηλότερη επιφανειακή τάση από τη σιλικόνη και αυτή η κατάσταση επιτρέπει την επιφανειακή μετανάστευση φθοριωμένου τμήματος και τη μείωση της επιφανειακής τάσης επίχρισης, παρέχοντας έτσι υψηλή χημική σταθερότητα στο νερό (J.A. Mieleczarski, κ.ά., 2010). Ωστόσο, η επίστρωση φθοριωμένης σιλικόνης επάγει εύθραυστα στρώματα, τα οποία είναι επιρρεπή σε σχισίματα και ρωγμές. Τα μειονεκτήματα στην εφαρμογή φθοροπολυμερών ως επιστρώσεις FR έχουν ωθήσει τη σύγχρονη έρευνα προς τις ελαστομερείς επιστρώσεις σιλικόνης FR.

Ενώσεις σιλικόνης σε επιχρίσματα FR

Οι γωνίες δεσμών PDMS και η ύπαρξη διαμόρφωσης άλφα-έλικας σχηματίζουν μια ανοικτή δομή και εύκαμπτους δεσμούς που περιστρέφονται μέσω μιας κατάστασης 180° και ενός χαμηλού περιστροφικού φραγμού. Ως αποτέλεσμα, παρέχεται ισοτροπική προστασία που αντιπροσωπεύει τη χαμηλότερη T_g (περίπου -120°C) οποιουδήποτε άλλου πολυμερούς και χαμηλή ελεύθερη ενδοεπιφανειακή ενέργεια (περίπου $20\text{-}24 \text{ mJ/m}^2$). Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στην αυξημένη ευελιξία του PDMS είναι ότι τα άτομα Ο στους σκελετικούς δεσμούς σιλοξανίου δεν επιβαρύνονται από καμία πλευρική αλυσίδα. Οι ομάδες μεθυλίου ($-\text{CH}_3$) χαρακτηρίζονται από πολύ έντονους σ δεσμούς, ως εκ τούτου, αυτές οι ομάδες προστατεύουν τις $-\text{Si}-\text{O}-$ ομάδες, οι οποίες είναι αντιδραστικές λόγω της πολικής τους φύσης. Αυτά τα πλεονεκτήματα παρέχουν στο PDMS ανώτερα χαρακτηριστικά αντιδιαβρωτικής ρύπανσης, αδρανειακή επιφάνεια, υδροφοβικότητα, υψηλή αντοχή στη θερμότητα και εξαιρετική θερμομονωτική ιδιότητα (Σχ. 9). Το PDMS παρουσιάζει

επίσης βιώσιμες επιλογές σε διάφορες επικίνδυνες και ρυπογόνες βιομηχανίες λόγω του φιλικού προς το περιβάλλον χαρακτήρα του. Όσον αφορά την αγοραία αξία, τα προϊόντα σιλικόνης έφθασαν τα 13,5 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ το 2010 και αναμένεται να φθάσουν τα 17,2 δισεκατομμύρια δολάρια το 2017 λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Το PDMS μπορεί να εμποδίσει την προσάρτηση ρυπαντών ακόμη και σε χαμηλές ταχύτητες πλεύσης. Οι σχετικές δυνάμεις πρόσφυσης μειώνονται με τη μείωση είτε της επιφανειακής τάσης είτε του μέσου ελαστικότητας. (M.S.Selim, κ.ά., 2017)



Σχ. 9 Μηχανισμός FR χρώματος (M.S.Selim, κ.ά., 2017)

Παρόλο που το PDMS θεωρήθηκε μη βιοαποικοδομήσιμο από τους οργανισμούς ρύπανσης, τα δεδομένα βιοδιασπασιμότητας του είναι ανεπαρκή και η βιοαποικοδόμηση από τους ζωντανούς οργανισμούς έχει μελετηθεί ελάχιστα. Ο μηχανισμός βιοδιασπασιμότητας PDMS προκαλεί σχηματισμό διμεθυλοσιλανδιόλης, διοξειδίου του άνθρακα και ανόργανου πυριτικού άλατος όπως απεικονίζεται στο σχήμα 9. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι ότι η αύξηση του μοριακού βάρους PDMS μειώνει την επιφανειακή τάση της επιφανείας και έτσι ενισχύει την υδροφοβικότητα και την αυτοκαθαριζόμενη απόδοση των χρωμάτων FR. (J. Stein, κ.ά., 2003)

5. Εναλλακτικοί τρόποι αντιμετώπισης της βιορύπανσης

5.1 Επιστρώσεις από νανοσύνθετα υλικά

Η καινοτομία προηγμένων υλικών, ειδικά λειτουργικών υβριδικών νανοσύνθετων υλικών, έχει καταστεί πολλά υποσχόμενη λόγω των βελτιωμένων χαρακτηριστικών της με μειωμένο κόστος. Τα υβριδικά οργανικά-ανόργανα νανοσύνθετα παρέχουν την ευκαιρία να συνδυάσουν τις ιδιότητες και των δύο υλικών και να παράγουν προηγμένες χημικές, φυσικές και βιολογικές ιδιότητες. Η ανάμιξη των νανοσύνθετων με μεγάλα πολυμερή μπορεί να βελτιώσει τις βιοστατικές, θερμικές, αντιδιαβρωτικές, αυτοκαθαριζόμενες και αντιρρυπαντικές ιδιότητες. (Selim M.S., κ.ά., 2017)

Τα ανόργανα νανοφθολύματα είναι μία από τις πολλά υποσχόμενες λύσεις για ανώτερες νανοσυνθετικές επικαλύψεις με βάση το PDMS. Διάφορα νανοσωματίδια, όπως το SiO_2 , το Al_2O_3 , το Fe_3O_4 , το ZrO_2 και το TiO_2 , έχουν εισαχθεί για να τροποποιήσουν τις μεμβράνες απελευθέρωσης ρύπανσης με βάση την ενίσχυση των φυσικών, χημικών και μηχανικών επιδόσεων. Η εισαγωγή υδροφοβικών νανοφιλικών στο PDMS αυξάνει τη γωνία επαφής, μειώνει την τραχύτητα, μειώνει την ελεύθερη επιφάνεια, ελαχιστοποιεί το ελαστικό μέτρο και βελτιώνει τα χαρακτηριστικά αυτοκαθαρισμού. Η ενσωμάτωση μιας μικρής ποσότητας πολλαπλών τοιχωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNT) (λιγότερο από 0,1% κατά βάρος) εντός των επικαλύψεων σιλικόνης ενισχύει την απόδοση απελευθέρωσης ρύπανσης χωρίς να μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητές της. Η προσθήκη φυσικού σεπιολιθίου $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ νανοσωματιδίων σε εμπορικά PDMS μειώνει το μέτρο ελαστικότητας και τη σχετική προσκόλληση των ρυπαντών. Εντούτοις, η επίδοση απελευθέρωσης ρύπανσης των γεμισμένων νανοσυνθέτων επηρεάζει μόνο την αντιπροσκόλληση καθορισμένων βιορρυπαντών. Αν και η αρχική υδροφοβικότητα άλλαξε και η τάση συγκόλλησης των ενθλίκων στρειδιών μειώθηκε κατά 50% μετά την προσθήκη 0,05% MWCNT, τα προσαρμοσμένα νανοσύνθετα PDMS/MWCNT δεν επηρέασαν τα χαρακτηριστικά ανθεκτικότητας. Η μοντελοποίηση φθοριούχων νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) για επιχρίσματα με βάση τη σιλικόνη είναι μια σύγχρονη στρατηγική για υψηλή απόδοση απελευθέρωσης ρύπανσης και βελτιωμένη ικανότητα αυτοκαθαρισμού. (Selim M.S., κ.ά., 2017) PDMS γεμάτα με MWCNTs και φθοριωμένα MWCNT σε διαφορετικές συγκεντρώσεις 0,05, 0,1 και 0,2% κατά βάρος ερευνήθηκαν (F. Irani, κ.ά., 2013) και διαπίστωσαν ότι αυτά τα υλικά μπορούν να κατασκευαστούν με επιτυχία και να χρησιμοποιηθούν. Και οι δύο δομικοί τύποι νανοσωλήνων μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά επιφάνειας νανοσύνθετων. Ωστόσο, το φθοριωμένο σύνθετο μοντέλο MWCNTs/σιλικόνης αποκαλύπτει ανώτερη απόδοση απελευθέρωσης ρύπανσης στο κύτος του πλοίου. Αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι το φθοριωμένο σύνθετο υλικό MWCNTs / σιλικόνης μπορεί να μειώσει τις αντοχές των προσκολλήσεων στρειδιών κατά 67% σε σύγκριση με τα καθαρά νανοσύνθετα μοντέλα MWCNTs / σιλικόνης, τα οποία παρουσιάζουν μείωση μόλις 47% (Selim M.S., κ.ά., 2017).

Διάφορα νανοσύνθετα διαθέτουν υπερυδροφοβικά χαρακτηριστικά. Μελέτηθηκαν υπερυδροφοβικά χαρακτηριστικά τριών σύνθετων χρωμάτων πυριτίου με ενισχυμένη πολυσιλοξάνη σιλικόνης με διαφορετικές δομικές συνθέσεις (A.J. Scardino, κ.ά., 2009). Τα τρία νανοσύνθετα επιχρίσματα είχαν διαφορετικές μετρήσεις τραχύτητας όπου καταγράφηκε μια επικαλυπτόμενη μικρο-νανο τραχύτητα για την πρώτη και δεύτερη επίστρωση ενώ η τρίτη επικάλυψη καταγράφει μόνο με νανο-τραχύτητα. Τα αποτελέσματα διευκρίνισαν την ανώτερη απόδοση για απελευθέρωση ρύπανσης της τρίτης επίστρωσης. Η μελέτη αποκάλυψε ότι όχι μόνο η υδροφοβικότητα της επιφάνειας είναι ο κυρίαρχος παράγοντας για την πρόληψη της ρύπανσης, αλλά και η τοπολογία της επιφάνειας, η κλίμακα μήκους τραχύτητας και το ποσοστό παγιδευμένου αέρα στις επικαλύψεις.

Αρκετά μεταλλικά οξειδία νανοσωματιδίων TiO_2 , Cu_2O και Ag εμφανίζουν μοναδικές βακτηριοκτόνες δραστηριότητες που προκαλούνται από τις χημικές τους ιδιότητες, τις επιπτώσεις της κβαντικής απομόνωσης και τις μεγάλες αναλογίες επιφάνειας προς όγκο. Η πραγματική δυνατότητα εφαρμογής των φιλικών προς το περιβάλλον σιλικόνης Ag , $\text{PDMS} / \text{Cu}_2\text{O}$ και $\text{PDMS} / \text{TiO}_2$ νανοσύνθετων με διαφορετικές συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,01% έως 5% nanofillers διερευνήθηκε (M.S. Selim, κ.ά., 2015). Τα νανοσύνθετα PDMS / Ag (0,1%) και $\text{PDMS} / \text{Cu}_2\text{O}$ (0,1%) παρουσίασαν βελτιωμένες ιδιότητες που προκλήθηκαν από την καλή διασπορά και την πλήρη αποσυσσωμάτωση, που βελτίωσαν την τραχύτητα της επιφάνειας και την υδρόφοβη διαβρεξιμότητα. Τα νανοσύνθετα PDMS / Ag (0,1% nanofillers) παρουσίασαν τα πιο καλά αποτελέσματα αυτοκαθαρισμού και απελευθέρωσης ρύπανσης μετά από σύγκριση με πολλά εγκεκριμένα συστήματα. Μεταξύ των τεσσάρων μοντέλων, το PDMS που ήταν γεμάτο με 0,1% Ag πέτυχε τα μέγιστα υδρόφοβα χαρακτηριστικά και την ελάχιστη τραχύτητα και την επιφανειακή τάση. Αυτές οι ιδιότητες επιβεβαιώθηκαν με την εφαρμογή των νανοσύνθετων στα φυσικά ύδατα της Ερυθράς Θάλασσας ως ένα ελπιδοφόρο φιλικό προς το περιβάλλον υλικό. Η έκθεση των Ag νανοσωματιδίων στο υδατικό περιβάλλον προάγει τη σημαντική απελευθέρωση ιόντων Ag^+ . (Selim M.S., κ.ά., 2017)

5.2 «Βιομιμητικά» προϊόντα

Τα φυσικά προϊόντα θεωρούνται μια νέα εναλλακτική λύση για το φαινόμενο της βιορρύπανσης. Η προσπάθεια μίμησης της φύσης ως προς τις αντιρρυπαντικές ιδιότητες είναι γνωστή ως βιομιμητική και, με την ευρύτερη έννοια, «βιο-έμπνευση». Οι περισσότεροι θαλάσσιοι οργανισμοί είναι επιρρεπείς σε βιοσυσσώρευση, όπου ο αποικισμός και ο πολλαπλασιασμός των ρυπαντών προκαλεί σημαντικές επιπτώσεις. Μια βιομιμητική προσέγγιση μπορεί να θεωρηθεί η ενσωμάτωση των αμυντικών μηχανισμών της ίδιας της φύσης.

Πολλοί θαλάσσιοι οργανισμοί παράγουν φυσικές ενώσεις που παρουσιάζουν αντιρρυπαντικές ιδιότητες. Μερικοί οργανισμοί δεν φαίνεται να παρουσιάζουν

μηχανικούς ή φυσικούς αμυντικούς μηχανισμούς κατά των πρωταρχικών αποικιστικών οργανισμών αλλά είναι σε θέση να αντισταθούν στην μετέπειτα υπερανάπτυξη αυτών. Αυτή η ικανότητα έχει συνδεθεί με την παραγωγή δευτερογενών μεταβολιτών που εμπλέκονται στην χημική άμυνα. Οι μικροοργανισμοί που σχηματίζουν βιοφίλμ τείνουν να παράγουν λάσπες που προστατεύουν από τις περιβαλλοντικές διακυμάνσεις που συνήθως διαταράσσουν τη συνολική ικανότητα διαβίωσης των οργανισμών που περιέχονται μέσα. Η παραγωγή λάσπης, γνωστή τυπικά ως εξωπολυμερικές ουσίες (EPS), μπορεί να μετρηθεί και να ποσοτικοποιηθεί στην επιφάνεια ενός υποστρώματος. Τυπικά, το EPS περιέχει μια σειρά βιοχημικών όπως πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, ουρονικά οξέα και δεσοξυριβονουκλεϊνικό οξύ (DNA). (J. Chapman, κ.ά., 2014)

Μικροάλγη

Μια αντιρρυπαντική βιομημητική προσέγγιση μπορεί να εδραιωθεί από ορισμένα μακροάλγη, ιδιαίτερα μακροάλγη που ζουν στην περιοχή της φωτοτικής ζώνης των θαλασσών και των ωκεανών. Αυτά τα μακροφύκη διαθέτουν αποτελεσματικούς αμυντικούς μηχανισμούς, καθώς από αυτά απελευθερώνονται χημικά γνωστά ως φουρανόνες, και πιο συγκεκριμένα αλογονωμένες φουρανόνες. Αυτές οι αλογονωμένες ενώσεις φουρανόνης έχουν την ικανότητα να αναστέλλουν τις λακτόνες N-ακυλ-1-ομοσερίνης (AHI), οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της σύνθεσης προϊόντων που διευκολύνουν τις αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον για πολλούς μικροοργανισμούς.

Η *Saccharina latissima* και το *Fucus guiryi* έχουν μελετηθεί ως «βιο-εμπνευστές». Οι επιφάνειες των δειγμάτων χαρακτηρίστηκαν και στη συνέχεια ανατυπώθηκαν χρησιμοποιώντας απλές μεθόδους πολυμερικής αναπαραγωγής. Περαιτέρω, μία προεγκυλισμένη βρωμιωμένη φουρανόνη προστέθηκε σε αυτή τη μήτρα (0.05 μg ml⁻¹). Τα δείγματα έδειξαν άμεσα ότι οι συνδυαστικές προσεγγίσεις (με τη χρήση τοπογραφίας και χημείας) παρουσίαζαν χαμηλά επίπεδα βιοσυσσώρευσης. Αυτό αντιπροσωπεύει μια ελκυστική μη τοξική εναλλακτική λύση στην αντιμετώπιση της βιορύπανσης. (J. Chapman, κ.ά., 2014)

Φυτό Nepenthes pitcher

Το *Nepenthes*, το οποίο επιβιώνει στα τροπικά δάση, προσφέρει επίσης μια αξιοσημείωτη εναλλακτική ιδέα για μια μη-ρυπαίνουσα επιφάνεια. Έχει παρατηρηθεί ότι το φυτό *Nepenthes pitcher* χρησιμοποιεί τραχεία μικρο-δομή για να κλειδώσει ένα ενδιάμεσο υγρό που στη συνέχεια ενεργεί από μόνο του σαν αποθητική επιφάνεια. Εμπνευσμένη από τα *Nepenthes pitcher*, έχει σχεδιαστεί η ολισθηρή πορώδης επιφάνεια με έγχυση υγρού (SLIPS). Τα τεχνητά SLIPS παρουσιάζουν όχι μόνο την ιδιότητα αδιαβροχής αλλά και εξαιρετική απόδοση κατά της βιορύπανσης στα τυπικά

κλινικά βακτηρίδια. Έχει αναφερθεί ότι τα SLIPS μπορούν να αποτρέψουν την προσκόλληση 99,6% των βιοφίλμ *Pseudomonas aeruginosa* σε περίοδο 7 ημερών υπό συνθήκες στατικής και φυσιολογικής ρεαλιστικής ροής. (Wang P., κ.ά., 2015)

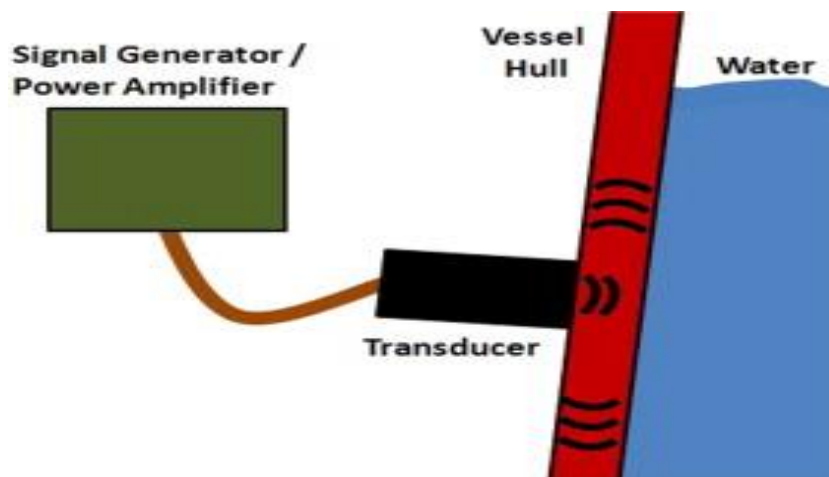
Νοραδρεναλίνη

Έρευνες για τις αντιρρυπαντικές ενώσεις έχουν επικεντρωθεί σε βιοδραστικές επιφανειακές επικαλύψεις που αλληλεπιδρούν άμεσα με τα αισθητήρια όργανα των θαλάσσιων ασπόνδυλων για την πρόληψη της αρχικής προσκόλλησης. Μια τέτοια προσέγγιση χρησιμοποιεί τις κατεχολαμίνες, συμπεριλαμβανομένης της νοραδρεναλίνης. Η έκθεση σε επικαλυμμένες με νοραδρεναλίνη επικαλύψεις οδηγεί σε απόπτωση στα αιμοκύτταρα στρειδιών και αποτροπή καθίζησης των σκαθαριών και των προνύμφων των στρειδιών. Ωστόσο, η τοξικότητα του υλικού που έχει υποστεί έκπλυση από αυτές τις επικαλύψεις σε μη στοχευόμενους οργανισμούς είναι σε μεγάλο βαθμό άγνωστη.

Οι αντιρρυπαντικές ουσίες που περιέχουν νοραδρεναλίνη βρίσκονται υπό εξέλιξη και δεν είναι ακόμη διαθέσιμες για χρήση από τους καταναλωτές. Επομένως, η περιβαλλοντική συγκέντρωση της νοραδρεναλίνης λόγω της χρήσης της ως αντιρρυπαντικό είναι άγνωστη. Επιπροσθέτως, οι ρυθμοί διάλυσης των συζευγμένων με νοραδρεναλίνη πολυμερών σε θαλασσινό νερό παραμένουν άγνωστοι και απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση. Η νοραδρεναλίνη μπορεί να είναι οξεία τοξική για μη-στοχευόμενους οργανισμούς καθώς και να έχει ως αποτέλεσμα υπο-θανατηφόρα αποτελέσματα. Ωστόσο, φαίνεται να είναι λιγότερο τοξικό από προηγούμενες αντιρρυπαντικές ενώσεις. Πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω έρευνες για να διασαφηνιστεί ο περιβαλλοντικός κίνδυνος έκπλυσής της. (C.L. Overturf κ.ά., 2015)

5.3 Ακουστικά κύματα

Οι μέθοδοι ακουστικής αντιρρύπανσης μπορούν να παρέχουν μια μη τοξική εναλλακτική λύση στην πρόληψη της βιορύπανσης. Οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες: υπερηχητικές και ακουστικές σπινθήρες (επίσης γνωστές ως παλμογράφοι). Μελέτες σχετικές με την εφαρμογή της πρόληψης της βιοσυσσώρευσης στα κύττα των σκαφών έχουν χρησιμοποιήσει συσκευές που εκπέμπουν μηχανικά κύματα σε ένα εύρος συχνοτήτων 20 Hz – 20 kHz. Αυτές οι συσκευές γενικά αποτελούνται από μια γεννήτρια σήματος ή ένα αυτοκαταβαλλόμενο κύκλωμα, έναν ενισχυτή ισχύος και έναν μορφοτροπέα (σχήμα 10). Οι μεταγωγείς που χρησιμοποιήθηκαν περιελάμβαναν πιεζοηλεκτρικούς μορφοτροπείς και ταινίες, μαγνητοσυστολικούς μορφοτροπείς και ακουστικά ηχεία. (Legg M., 2015)



Σχ.10: Απεικόνιση ακουστικού συστήματος αντιρρύπανσης (Legg M., 2015)

Πολλαπλοί μορφοτροπέες μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί ως συστοιχία για να βελτιστοποιήσουν το συνολικό κέρδος.

Ορισμένες εργαστηριακές μελέτες έχουν διερευνήσει την επίδραση των υπερήχων στις πεταλίδες χρησιμοποιώντας επίπεδα ισχύος αρκετά υψηλά ώστε να προκαλέσουν σπηλαιώση. Σε μια εργαστηριακή μελέτη για τις πεταλίδες (Kitamura κ.ά., 1995), διερευνήθηκαν τρεις διαφορετικές συχνότητες (19,5, 28 και 50 kHz) και ανέφεραν τα 19,5 kHz ως τα πιο αποτελεσματικά. Για 19,5 kHz, ανέφεραν ότι 4300 kPas (επίπεδο ηχητικής πίεσης πολλαπλασιασμένο με το χρόνο άσκησης των ακουστικών κυμάτων) είχε ως αποτέλεσμα τη θνησιμότητα κατά 50% στις προνύμφες, ενώ η επεξεργασία των 140 kPas οδήγησε σε 50% αναστολή της προσκόλλησης των προνυμφών.

Ωστόσο, μερικές πρόσφατες μελέτες έχουν αναφέρει ότι ο ήχος γεννήτριας, που αποτελείται κυρίως από εξαρτήματα συχνοτήτων από 30 Hz έως 2 kHz, που εκπέμπονται από τα πλοία στο λιμάνι, μπορεί στην πραγματικότητα να προάγει τη συσσώρευση βιολογικής ρύπανσης αντί να την αποτρέψει. (Legg M., 2015)

Οι ακουστικοί σπινθήρες, επίσης αναφερόμενοι ως παλμογράφοι, παράγουν παρορμητικά ακουστικά κύματα ευρείας συχνότητας. Ένα κύκλωμα σπινθήρων παράγει μια μεγάλη τάση, η οποία αποθηκεύεται σε έναν πυκνωτή. Αυτή η τάση εκφορτίζεται γρήγορα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων στο νερό. Εφαρμόζοντας μια τάση στα ηλεκτρόδια, η οποία είναι αρκετά υψηλή ώστε να ξεπεράσει το επίπεδο διάσπασης νερού, το περιβάλλον νερό μπορεί να εξατμιστεί προκαλώντας κύμα ακουστικού κλονισμού. Σε μια έρευνα (R. Schaefer, κ.ά., 2010) που χρησιμοποιεί ένα σπινθηριστή για την πρόληψη της ρύπανσης των μυδιών Zebra σε έναν σωλήνα εισαγωγής διαμέτρου 0,76 m από μια λίμνη γλυκού νερού, αναφέρθηκε ότι το αποτελεσματικό εύρος της θνησιμότητας και της αναστολής διακανονισμού από ένα σπινθήρα ήταν αντίστοιχα 1,5 και 26 m.

Συμπεράσματα

Η βιολογική ρύπανση έχει σημαντικό οικονομικό κόστος για τη βιομηχανία, ιδιαίτερα για τη ναυτιλία καθώς και για την κοινωνία. Η βιοσυσσώρευση έχει ως αποτέλεσμα επιπλέον κόστη καυσίμων και συντήρησης, απώλεια χρόνου λειτουργίας και παραγωγή τοξικών αποβλήτων που σχετίζονται με τη βιορύπανση. Έχουν προταθεί πολλές πιθανές λύσεις για την καταπολέμηση αυτού του προβλήματος, αλλά καμία από αυτές δεν φαίνεται να είναι καθολικά εφαρμόσιμη. Παράλληλα, η μετακίνηση των ειδών δημιουργεί προβλήματα σε εύθραστα και μη οικοσυστήματα, προκαλώντας μεταβολές που είναι σχεδόν αδύνατον να προβλεφθούν και να αντιμετωπιστούν.

Τα μη αυτόχθονα είδη έχουν μεγαλύτερο αντίκτυπο στην κατανάλωση καυσίμων από τα ιθαγενή είδη. Ως εκ τούτου, ο περιορισμός τους είναι σημαντικός όχι μόνο για το περιβάλλον και τα παράκτια οικοσυστήματα, αλλά και για το μελλοντικό λειτουργικό κόστος της παγκόσμιας ναυτιλιακής βιομηχανίας. Επισημαίνεται επίσης ότι τα μέτρα αντιρρύπανσης μπορεί να αποτελέσουν σημαντικό φορτίο για τη βιομηχανία, ιδίως για τα μικρότερα πλοία, όπου τα περιθώρια εκμετάλλευσης είναι σημαντικά χαμηλότερα. Ωστόσο, τα μεγαλύτερα σκάφη μπορούν επίσης να επηρεαστούν σε μεγάλο βαθμό από σχετικά μικρές αυξήσεις κόστους λόγω της λειτουργικής διάρθρωσης του κόστους και του ανταγωνισμού στο πλαίσιο της αγοράς ναύλωσης. Ωστόσο, μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα, οι προκύπτουσες δαπάνες μπορεί να θεωρηθούν ως θετικές επενδύσεις εάν αποτρέψουν ή μετριάσουν την εξάπλωση των ρυπαντών.

Απαιτούνται λοιπόν επειγόντως ανώτερα κριτήρια για τα την αντιμετώπιση της βιορύπανσης, όπως:

- ✓ Οικονομική εξοικονόμηση, οικολογικοί προβληματισμοί και ένα μακροπρόθεσμο σχέδιο με βάση το κόστος που δαπανάται ετησίως για τη ρύπανση
- ✓ Απλές, μη τοξικές, περιβαλλοντικά βιώσιμες, εμπορικές, ανθεκτικές επιστρώσεις
- ✓ Παγκόσμια αποδοχή σύμφωνα με τον IMO και τις διεθνείς νομοθεσίες
- ✓ Επιθυμητές αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες με χαρακτηριστικά αντοχής, εξαιρετικά ομαλή τοπολογία και λειτουργική φύση.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε ένα εύρος τεχνολογιών και επικαλύψεων για την αναστολή της θαλάσσιας βιολογικής ρύπανσης και της βιολογικής διάβρωσης που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια. Σε σύγκριση με τις επικαλύψεις που απελευθερώνουν βιοκτόνα, οι επικαλύψεις με πολυμερή καταπολεμούν τη θαλάσσια βιολογική ρύπανση (μικρορύπανση και μακροσυσσωμάτωση) μέσω ασφαλών για το περιβάλλον μηχανισμών, καθώς δεν απελευθερώνουν βιοκτόνα. Επιστρώσεις για απελευθέρωση ρύπανσης που βασίζονται σε υδρόφιλα πολυμερή έχουν αποδειχτεί επιτυχείς. Μία άλλη στρατηγική είναι η χρήση επικαλύψεων με πολυμερή που μειώνουν την αντοχή προσκόλλησης μεταξύ θαλάσσιων οργανισμών και επιφανειών, γεγονός που οδηγεί σε εύκολη αφαίρεση των βιοσυσσωρευτών. Καλά καθορισμένες

και πολυλειτουργικές πολυμερικές επικαλύψεις, που διαθέτουν ανθεκτικές στη ρύπανση ιδιότητες, δυνατότητες απελευθέρωσης ρύπανσης και αντιμικροβιακές ιδιότητες, σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν μέσω ελεγχόμενου πολυμερισμού ριζών και χημείας. Συγκεκριμένα, οι επικαλύψεις αμφίφιλων πολυμερών είναι αποτελεσματικές στην καταπολέμηση της θαλάσσιας βιολογικής ρύπανσης μέσω ενός συνδυασμού ιδιοτήτων αντίστασης στη ρύπανση και απελευθέρωσης της ρύπανσης.

Εντούτοις, υπάρχουν προβλήματα για την ανάπτυξη αντιρρυπαντικών και επιστρώσεων πολυμερών σε βιώσιμα εμπορικά προϊόντα. Τα αντιρρυπαντικά πολυμερικά επιχρίσματα απαιτούν καλή σταθερότητα και αντοχή σε μακροχρόνιες εφαρμογές, καθώς οι συνθήκες χρήσης στο φυσικό θαλάσσιο περιβάλλον είναι σκληρές. Ο ωκεανός περιέχει μια μεγάλη ποικιλία θαλάσσιων οργανισμών ρύπανσης που χρησιμοποιούν διαφορετικούς τρόπους προσκόλλησης στις επιφάνειες. Είναι δύσκολο να υπάρξει μια γενική αντιμετώπιση, καθώς διάφοροι οργανισμοί ρύπανσης ανταποκρίνονται διαφορετικά στις διαφορετικές επικαλύψεις πολυμερών. Μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση θα μπορούσε να είναι η ανάπτυξη «πολυλειτουργικών επικαλύψεων», που συνδυάζουν συνεργιστικά ανθεκτικές σε ρύπανση ιδιότητες, ιδιότητες απελευθέρωσης ρύπανσης και αντιμικροβιακές ιδιότητες, για επιφάνειες με ειδικά σχεδιασμένες τοπογραφίες.

Παραμένει επίσης το πρόβλημα ότι μερικές πολυμερικές επικαλύψεις, ειδικά αμφίφιλα πολυμερή, θα ανοικοδομηθούν μόλις βυθιστούν σε υδατικά μέσα, με αποτέλεσμα να προκαλούνται αλλαγές στην μορφολογία της επιφάνειας (τραχύτητα) και τη σύνθεση. Σε αυτή την περίπτωση, είναι πολύ σημαντικό να διατηρηθούν οι λειτουργικές ομάδες των επικαλύψεων πολυμερούς στην άνω / εξωτερική επιφάνεια, αντί να θάβονται μέσα, για να λειτουργήσει αποτελεσματικά η επικάλυψη. Η καλή κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ θαλάσσιων οργανισμών και επικαλύψεων πολυμερών θα είναι πολύ χρήσιμη για περαιτέρω σχεδιασμό αποτελεσματικών αντιρρυπαντικών επιστρώσεων από πολυμερή.

Μια νέα τεχνολογία νάνο ωστόσο προχωρεί συνεχώς για μελλοντικές οικολογικές και οικονομικές εφαρμογές. Τα συνθετικά νανοϋλικά που ελέγχουν τη δομική μορφολογία, τη γεωμετρία, το συντονισμένο μέγεθος σωματιδίων και τη λειτουργικότητα της επιφάνειας και οι επιθυμητές τοποθεσίες μπορούν να τα καταστήσουν ως πολύ πιθανά υποψήφια για την παραγωγή φιλικών προς το περιβάλλον νανο-επιστρώσεων. Τα υβρίδια οργανικών και ανόργανων νανοϋλικών μπορούν επίσης να βοηθήσουν στη βελτίωση και την ανάπτυξη οικονομικά βιώσιμων σύνθετων επιστρώσεων νάνο υψηλής απόδοσης. Η ανάπτυξη καινοτόμων υλικών νάνο για απελευθέρωση ρύπανσης, τα οποία διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα συνθέσεων, δομικών χαρακτηριστικών και επιφανειακών ιδιοτήτων αναμένεται να εξοικονομήσουν δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως για την αντιμετώπιση προβλημάτων ρύπανσης. Με την ποικιλομορφία αυτών των οργανικών και ανόργανων υβριδικών νανοςύνθετων, οι καινοτόμες τάσεις μπορεί να είναι ελπιδοφόρες για την

ελαχιστοποίηση της κατανάλωσης καυσίμου, του κόστους συντήρησης και των διαστημάτων σύνδεσης.

Άλλοι τρόποι αντιμετώπισης της βιορύπανσης μπορεί να είναι τα ακουστικά κύματα και τα βιομημητικά προϊόντα. Τα ακουστικά κύματα θα μπορούσαν να παρέχουν μια εναλλακτική και μη τοξική λύση για την πρόληψη της βιορύπανσης, αλλά θα πρέπει να γίνουν περαιτέρω έρευνες καθώς τίθεται και το θέμα να επέλθουν τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα. Επίσης, έχει αποδειχτεί ότι μπορούν να δράσουν επιτυχώς στην αντιμετώπιση των πεταλίδων, που σημαίνει ότι σε άλλους ρυπαντές θα πρέπει να υπάρχει κάποια εναλλακτική αντιμετώπιση. Όσον αφορά τα βιομημητικά προϊόντα, η τάση προς μίμηση της φύσης κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος. Είναι ίσως η πιο φιλική προς το περιβάλλον αντιμετώπιση της βιορύπανσης αλλά είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο και χρίζει περαιτέρω έρευνας.

Τα μέτρα αντιρρύπανσης δεν θα πρέπει να θεωρούνται ως ένα επιπρόσθετο κόστος, αλλά ως μελλοντική επένδυση για την διασφάλιση της προστασίας του περιβάλλοντος, αλλά και για την μείωση της κατανάλωσης καυσίμου, το οποίο κυκλικά οδηγεί σε μελλοντική μείωση των λειτουργικών δαπανών.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Alchetron, <https://alchetron.com/Amphibalanus-1688990-W> (access on September 2017)

Almeida E., Diamantino T.C., O. de Sousa, 2007, «Marine paints: the particular case of antifouling paints», *Prog Org Coat*, **59**, 2-20

Anwar N., 2011, «Ballast Water Management: Understanding the Regulations and the Various Treatment Technologies», (2nd ed.), *Witherby Publishing Group*

Bacha A., Méghabar R., 2014, «Development of coatings marine antifouling based on perfluorinated surfactants synthesis and physicochemical study», *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, **4**, 87-97

Braithwaite R.A., McEvoy L.A., 2005, «Marine biofouling on fish farms and its remediation», *Advances in Marine Biology*, **47**, 215-252

Caprari J.J., Slutzky O., Pessi P.L., Rascio V., 1986, «A study of the leaching of cuprous oxide from vinyl antifouling paints», *Progress in Organic Coatings*, **13**, 431-444

Capurro L.R.A., 1970, in: D.E. Griffith (Ed.), «Oceanography for Practising Engineers», *Barnes & Noble, Inc.*, New York

Chabot R., Bourget E., 1988, «Influence of substratum heterogeneity and settled barnacle density on the settlement of cypris larvae», *Marine Biology*, **97**, 45

Chandler K.A., 1985, «Marine and Offshore Corrosion», *Butterworths*, London

Chapman J., Hellio C., Sullivan T., Brown R., Russell S., Kitteringham E., Le Nor L., Regan F., 2014, «Bioinspired synthetic macroalgae: Examples from nature for antifouling applications», *International Biodeterioration & Biodegradation*, **86**, 6-13

Crisp D.J., Austin A.P., 1960, *Ann. Appl. Biol.*, **48**, 787

Dafforn K.A., Lewis J.A., Johnston E.L., 2011, «Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation», *Mar. Pollut. Bull.*, **62**, 453-465

Department of Primary Industries, <http://www.dpi.nsw.gov.au/fishing/pests-diseases/marine-pests/found-in-australia/japanese-seaweed-wakame-undaria-pinnatifida> (access on September 2017)

Dineshram R., Subasri R., Somaraju K.R.C., Jayaraj K., Vedaprakash L., Ratnam K., Joshi S.V., Venkatesan R., 2009, «Biofouling studies on nanoparticle-based metal oxide coatings on glass coupons exposed to marine environment», *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **74**, 75

Dougherty J., 1990, «Sem observations on the interfacial surface of the cement of the adult barnacle, attached to natural and synthetic adherends», *Tissue and Cell*, **22**, 463

Fernandes J.A., William W.L.C., Jennings S., Butenschön M., De Mora L., Frölicher T.L., Barange M., Grant A., 2013, «Modelling the effects of climate change on the distribution and production of marine fishes: accounting for trophic interactions in a dynamic bioclimate envelope model», *Global Change Biology*, **19**, 2596-2607

Fernandes J. A., Santos L., Vance Th., Fileman T., Smith D., D. D Bishop J., Viard F., Queirós A. M., Merino G., Buisman E., C.Austen M., 2016, «Costs and benefits to European shipping of ballast-water and hull-fouling treatment: Impacts of native and non-indigenous species», *Marine Policy*, **64**, 148-155

Gitlitz M.H., 1981, «Recent developments in marine antifouling coatings», *Journal of Coatings Technology*, **53 (678)**, 46-52

Gollasch S., 2002, «The importance of ship hull fouling as a vector of species introductions into the North Sea», *Biofouling*, **18**, 105-121

Hellio C., Yebra D.M. (Eds.), 2009, «Advances in marine antifouling coatings and technologies», Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 1-15

International Marine Organization, Marine Environment, Biofouling

Irani F., Jannesari A., Bastan S., 2013, «Effect of fluorination of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on the surface properties of fouling-release silicone/MWCNTs coatings», *Prog Org Coat*, **76 (2-3)**, 375-383

Kamino K., 2008, Mar. Biotechnol., **10**, 111

Kiil S., Weinell C.E., Pedersen M.S., Dam-Johansen K., Arias Codolar S., 2002, «Dynamic simulations of a selfpolishing antifouling paint exposed to seawater» *Journal of Coatings Technology*, **74 (929)**, 45-54

King D.M., Hagan P.T., Riggio M., Wright D.A., 2012, «Preview of global ballast water treatment markets», *Journal of Marine Engineering and Technology*, **11**, 3-15

Kitamura H., Takahashi K., Kanamaru D., 1995, «Inhibitory effect of ultrasonic waves on the larval settlement of the barnacle *Balanus amphitrite* in the laboratory», *Marine fouling*, **12** (1), 9-13

Korinek J., Sourdin P., 2009, Maritime Transport Costs and Their Impact on Trade, OECD Working Paper TAD/TC/WP-2009-7

Legg M., Yücel M.K., Garcia de Carellan I., Kappatos V., Selcuk C., Gan T.H., 2015, «Acoustic methods for biofouling control: A review», *Ocean Engineering*, **103**, 237-247

Lejars M., Margailan A., Bressy C., 2012, «Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings», *Chemical Reviews*, **112**, 4347-4390

McCarthy S.A., Khambaty F.M., 1994, «International dissemination of epidemic *Vibrio cholerae* by cargo ship ballast and other nonpotable waters», *Applied and Environmental Microbiology*, **60**, 2597-2601

Muthukumar T., Aravinthan A., Lakshmi K., Venkatesan R., Vedaprakash L., Doble M., 2011, «Fouling and stability of polymers and composites in marine environment», *International Biodeterioration & Biodegradation*, **65**, 276

Ningshen S., Mudali U.K., Khatak H.S., Raj B. (Eds.), 2002, «Corrosion of Austenitic Stainless Steels», *Woodhead Publishing & Alpha Science*, 37

Notteboom T., Cariou P., 2009, Fuel surcharge practices of container shipping lines: Is it about cost recovery or revenue-making? in: Proceedings of the 2009 International Association of Maritime Economists (IAME) Conference, Copenhagen, Denmark, June, 2009

Nurioglu A. G., Catarina A., Esteves C., 2015, «Non-toxic, non-biocide-release antifouling coatings based on molecular structure design for marine applications», *Royal Society of Chemistry*, **3**, 6547-6570

Omae M., 2003, «General aspects of tin-free antifouling paints», *Chemical Reviews*, **103**, 3431-3448

Omae I., 2003, «Organotin antifouling paints and their alternatives», *Applied Organometallic Chemistry*, **17**, 81-105

Overturf C.L., Wormington A.M., Blythe K.N., Gohad N.V., Mount A.S., Roberts A.P., 2015, «Toxicity of noradrenaline, a novel anti-biofouling component, to two non-target zooplankton species, *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia*», *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 171, **49-54**

Perrings C., Mooney H., Williamson M., 2010, «Bioinvasions & Globalization – Ecology, Economics, Management and Policy», *Oxford University Press*

Phang I.Y., Chaw K.C., Choo S.S.H., Kang R.K.C., Lee S.S.C., Birch W.R., Teo S.L.M., Vancso G.J., 2009, «Marine biofouling field tests, settlement assay and footprint micromorphology of cyprid larvae of *Balanus amphitrite* on model surfaces», *Biofouling*, **25**, 139

Pickard G.L., Emery W.J., 1982, «Descriptive Physical Oceanography: An Introduction, Pergamon Press», Oxford, UK

Rascio V.J.D., Giúdice C.A., B. del Amo, 1988, «The use of calcium resinate in the formulation of soluble matrix antifouling paints based on cuprous oxide», *Corros. Rev.*, **8** (1–2), 87-153

Rittschof D., Orihuela B., Harder T., Stafslie S., Chisholm B., Dickinson G.H., 2011, «Compounds from silicones alter enzyme activity in curing barnacle glue and model enzymes», *PLoS ONE*, **6**

Rudyakova N.A., 1981, «Obrastanie v severo-zapadnoi chaste Tikhogo okeana [Fouling in the North-western Pacific]», *Nauka*, Moscow

Sangeetha R., Kumar R., Doble M., Venkatesan R., 2010, «Understanding the structure of the adhesive plaque of *Amphibalanus reticulatus*», *Materials Science and Engineering C*, **30**, 112-119

Scardino A.J., Zhang H., Cookson D.J., Lamb R.N., R. de Nys, 2009, «The role of nano-roughness in antifouling», *Biofouling*, **25** (8), 757-767

Schaefer R., Claudi R., Grapperhaus M., 2010, «Control of zebra mussels using sparker pressure pulses», *J. Am. Water Works Assoc.*, **102** (4), 113-122

Schernewski G., Schippmann B., Walczykiewicz T., 2014, «Coastal bathing water quality and climate change – A new information and simulation system for new challenges», *Ocean Coastal Management*, 101 (2014), pp. 53-60

Selim M.S., Shenashen M.A., Sherif A. El-Safty, Higazy S.A., Selim M.M., Isago H., Elmarakbi A., 2017, «Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings», *Progress in Materials Science*, **87**, 1-32

Selim M.S., El-Safty S.A., El-Sockary M.A., Hashem A.I., Abo Elenien O.M., EL-Saeed A.M., 2015, «Tailored design of Cu₂O nanocube/silicone composites as efficient foul-release coatings», *RSC Adv*, **5** (26), 19933-19943

Shutterstock,<https://www.shutterstock.com/video/clip-2140307-stock-footage-european-fan-worm-sabella-spallanzanii.html> (access on September 2017)

Smith D., 2013, «Ballast fears for small ships», *Nautilus International Telegraph*, **47**, 30

Smith T.W.P, O’Keeffe E., Aldous L., Agnolucci P., 2013, «Assessment of Shipping's Efficiency Using Satellite AIS data», UCL Energy Institute

Smithsonian Marine Station at Fort Pierce,
http://www.sms.si.edu/irlspec/perna_viridis.htm (access on September 2017)

Strand J., Jacobsen J.A., 2005, «Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters», *Science of The Total Environment*, **350**, 72-85

Swain G.W., Kovach B., Touzot A., Casse F., Kavanagh C.J., 2007, «Measuring the performance of today’s antifouling coatings», *J. Ship Prod.*, **23**, 164-170

Swami B.S., Udhayakumar M., 2010, «Seasonal influence on settlement, distribution and diversity of fouling organisms at Mumbai harbor», *Indian Journal Marine Science*, **39**, 57

Vedaprakash L., Dineshram R., Ratnam K., Lakshmi K., Jayaraj K., Mahesh Babu S., Venkatesan R., Shanmugam A., 2013, «Experimental studies on the effect of different metallic substrates on marine biofouling», *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **106**, 1-10

Wang P., Zhang D., Lu Z., «Slippery liquid-infused porous surface bio-inspired by pitcher plant», 2015, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **136**, 240-247

Woods Hole Oceanographic Institute, United States Naval Institute, 1952, «Marine Fouling and its Prevention», *Annapolis*

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