

Maja WIEGEMANN & Burkard WATERMANN

Biozidfreie Bewuchsschutzmaßnahmen in der Seeschiffahrt – Forschungsstand und verfügbare Produkte

Biocide-free hull protection against marine fouling - scientific “*status quo*” and available products.

Abstract

Within the last three decades Tributyltin (TBT) antifoulants have been providing shipowners with effective protection against marine fouling for periods of up to five years. The traditional biocidal approach has been reliant upon highly toxic and persistent chemicals raising concerns about the environmental risk of such coatings. Those concerns have led to regulations of the use of organotin and other substances and increasing regulations are expected. These restrictions are key drivers of research efforts to develop effective fouling control coatings with low or negligible environmental impacts.

In addition, the EU’s biocide product directive has also great significance to put environmentally friendly coatings on the market. It can be assumed that the directive will lead to an essential reduction in the number of biocides. Since most of the globally active paint manufacturers are based in Europe, with joint ventures in Asia, the directive will have a world-wide effect.

This paper presents the current alternatives and scientific approaches to control fouling on ship hulls focussing on non-toxic techniques.

Keywords: Marine Fouling, antifouling, biocide, Tributyltin (TBT), non-stick coating, self-polishing coating, biogenic substances, balanids, bio-films.

1 Einleitung – Hintergrund und Rechtslage

Mariner Bewuchs (Fouling) ist seit dem Bestehen der Schifffahrt ein Problem. Bewuchs erhöht den Reibungswiderstand von Schiffsrümpfen und führt damit zu längeren Fahrtzeiten, Treibstoffmehrverbrauch und zusätzlichen Reinigungs- und Dockungskosten. Maßnahmen des Bewuchsschutzes sind deshalb essentiell für die Wirtschaftlichkeit der Schifffahrt.

In den 70er Jahren schien durch die Einführung der selbstpolierenden TBT-Antifoulingssysteme das Bewuchsproblem zunächst gelöst. Die Polierung der

Beschichtung während der Fahrt führt zu einer kontrollierten Abgabe des Biozids und damit zu einer perfekten Bewuchsverhinderung. Erstmals wurden Standzeiten (Zeitraum bis zur Erneuerung der Beschichtung) von 60 Monaten erreicht. Um Dockungskosten gering zu halten, wurde dieser Standzeit der Zeitraum für Klasedockungen (technische Überprüfung) angepasst. 60 Monate Standzeit gelten nun als Norm bei der Entwicklung neuer Beschichtungen.

Seit dem Bekanntwerden der negativen Auswirkungen von organozinnhaltigen Verbindungen auf die Meeresumwelt stehen TBT-haltige Antifouling-Farben in der öffentlichen Kritik.

Im Oktober 2001 wurde auf der Diplomatischen Konferenz der *International Maritime Organization (IMO)* die Konvention „International Convention on the Control of harmful Anti-Fouling Systems“ verabschiedet. Danach soll weltweit ab dem 01.01.2003 ein Applikationsverbot von TBT-haltigen Antifoulings wirksam werden, dem ab dem 01.01.2008 ein Nutzungsverbot folgen soll. Zur Förderung der Umsetzung der Konvention und unabhängig von der Inkraftsetzung der Konvention haben sich kürzlich mehrere große Farbfirmen – darunter Akzo Nobel/ International, Hempel und Jotun – dazu verpflichtet, ab dem 31.12.02 den Verkauf TBT-haltiger Farben einzustellen (GUREZKA 2002, ARNOLD 2002). In vielen Ländern laufen Anstrengungen, neben Organozinn die Nutzung weiterer Biozide als Antifoulingmittel zu reglementieren. Die wichtigsten Ersatz- und Cobiozide sind Kupferverbindungen, Diuron, Chlorthalonil, Irgarol (S-Triazin), Dithiocarbamate (Thiram, Maneb, Zineb), Dichlofluanid und Sea-NINE 211 (Isothiazolin) (WATERMANN 1997). In Schweden wurde die Anzahl der zugelassenen Biozide für Handelsschiffe bereits auf 4 reduziert: Organozinnverbindungen, Kupfer, Irgarol 1051 und Sea Nine-211, wobei Organozinn nur genehmigt ist, wenn die Schiffe überwiegend weltweit operieren (WATERMANN 1999).

Seit dem 14. Mai 1998 ist die Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten in Kraft. Demnach bedürfen Biozid-Produkte, bevor sie auf dem europäischen Markt in Verkehr gebracht und verwendet werden, einer Zulassung. Insbesondere werden in dem Prüfungsverfahren Fragen der Human- und Ökotoxizität sowie die mögliche Anreicherung in der Meeresumwelt eine Rolle spielen. Die Richtlinie ist im Mai 2002 in deutsches Recht umgesetzt worden. Danach dürfen Biozid-Produkte nicht mehr ohne eine entsprechende Zulassung in den Verkehr gebracht und verwendet werden. Altbiozide, die zuvor in einem Notifizierungsverfahren erfasst wurden, unterliegen einer Bestandsfrist von 10 Jahren. Dieser Zeitraum wurde eingeräumt, um diese Produkte in einem Zulassungsverfahren zu prüfen. In der EU sind derzeit ca. 30 in Antifoulings enthaltene Biozide in Gebrauch. Von der Chemischen Industrie wird geschätzt, dass die erheblichen Mehrkosten durch das Zulassungsverfahren die Einführung neuer Biozide stark abbremsen werden (WATERMANN 2001).

Im Folgenden werden die weltweit verfügbaren TBT-freien Antifoulingverfahren für die Seeschifffahrt vorgestellt. Das Augenmerk liegt dabei auf den biozidfreien Techniken. Im anschließenden Teil wird der Forschungsstand zu den aussichtsreichen alternativen Konzepten des Bewuchsschutzes dargestellt. Besonders ausführlich wird auf Antihafsysteme eingegangen. Es handelt sich dabei

um die bisher erfolgreichsten biozidfreien Kandidaten, die sich auch schon auf dem Weltmarkt behaupten.

2 Verfügbare Produkte

Als Reaktion auf das sich abzeichnende TBT-Verbot (siehe Abschnitt 1) haben fast alle Farbhersteller bereits vor einigen Jahren TBT-freie SPCs auf den Markt gebracht. Die Beschichtungen enthalten vor allem Kupfer- und Zinkverbindungen sowie eine deutlich reduzierte Anzahl von Co-Bioziden. Inzwischen werden für diese Produkte Standzeiten von bis zu 60 Monaten gewährleistet. Der Preis beträgt in etwa das drei- bis fünffache der organozinnhaltigen SPCs. Aber nur ein geringer Teil der Schifffahrtsunternehmen ist auf derartig lange Standzeiten angewiesen. So werden bei vielen Reedern auch bei Zwischenklassedockungen Farbarbeiten durchgeführt. Kupferhaltige ablative und konventionelle Beschichtungen, die für Standzeiten von bis zu 36 Monaten genügen, sind kostengünstigere Alternativen. Der Anschaffungspreis entspricht etwa dem der TBT-SPCs (siehe Tabelle 2).

Diese Antifoulingprodukte weisen zwei große Nachteile auf. Erstens ist ihre Leachingrate (Austrittsrate der Biozide) anfangs sehr hoch und fällt dann langsam ab; zweitens enthalten die konventionellen Antifouling noch zahlreiche bedenkliche Cobiozide (Diuron, S-Triazine, Dithiocarbamate etc.).

Aufgrund der Tatsache, dass Kupfer zwar in der Umwelt nur geringe Bioakkumulation zeigt, aber persistent ist, haben einige Farbhersteller Anstrengungen unternommen, SPCs auf der Basis von organischen Bioziden mit hoher biologischer Abbaubarkeit zu entwickeln. Erste Produkte sind mittlerweile auf dem Markt.

Tabelle 1 Biozidfreie Unterwasserbeschichtungen für die Seeschifffahrt

Hersteller	Produktbezeichnung	Typ
Akzo Nobel/ International	Intersleek-Serie	Silikon
Chugoku Marine Paints Ltd.	Sea Grandprix Eco-Speed	Silikon
General Electric Company	EXSIL 2200	Silikon
Hempel	Hempasil	Silikon
Lotréc AB	Le Fant-Serie	selbstpolierend
Relius	Freeline	selbstpolierend
Sealcoat	Sealcoat	Mikrofaser
Sigma	Sigma Glide	Silikon

Die im Zuge des Verbots von Organozinn als Antifoulingbiozid einhergehende ökologische Sensibilisierung bestärkte die Frage nach dem Ersatz der toxischen Mittel durch biozidfreie Alternativen. Auf diesem Gebiet gab und gibt es intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeiten (siehe Abschnitt 3). Die zur Zeit für die Großschifffahrt verfügbaren nichttoxischen Produkte sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Die aufgeführten Produkte werden mit recht unterschiedlicher Intensität vermarktet. Ein positives Beispiel ist das Produkt Intersleek, mit dem bereits über 40 Referenzschiffe in den Weltmeeren unterwegs sind (RAYNER 2002). Für die genannten Beschichtungen liegen sehr unterschiedliche Erfahrungen hinsichtlich der Wirksamkeit und der Standzeiten vor. Eine entscheidende Rolle für die Funktionalität der Beschichtungen spielt die Qualität der Applikationen. Unebenheiten der Oberfläche und geringe Schichtdicken können die Wirksamkeit enorm beeinträchtigen. Das trifft insbesondere auf Silikonbeschichtungen zu (DAEHNE et al. 2002). Die Bewuchsschutzleistungen der o. g. Beschichtungen ist auch stark abhängig vom Operationsprofil des Schiffes.

Silikonbeschichtungen können bis zu 60 Monate Bewuchsschutz gewährleisten. Mit Erfolg wird dieser Beschichtungstyp bereits auf etlichen Kreuzfahrt- und Containerschiffen sowie Schnellfähren eingesetzt. Der hohe Reibungswiderstand, der durch die Geschwindigkeit dieser Schiffe (15 - 45 Knoten) erzeugt wird, führt zur Ablösung der schwach haftenden Bewuchsorganismen. Seit Kurzem bietet die Firma Chugoku auch ein Silikon (zweiter Generation) an, das schon ab einer Schiffsgeschwindigkeit von 5 Knoten wirken soll (CHAPMAN 2002). Bei langsamen Fahrzeugen würde sich die Applikation von Antihaftbeschichtungen auch in Verbindungen mit schonenden Unterwasser-Reinigungssystemen anbieten. Solche Reinigungsarbeiten könnten zügig von Unterwasser-Robotern oder ferngesteuerten Geräten – wie z.B. von JONES (1999) vorgestellt - durchgeführt werden. Daneben gibt es bereits ein Konzept zu Offshore-Säuberungsanlagen für Ozeanriesen (Floating Dock Type of Cleaning Ship, kurz FDOCS) von der Firma Orca Marine Company Ltd.

Das relativ weiche Silikonmaterial ist allerdings recht anfällig für Beschädigungen, so dass der Bürstendruck der Reinigungsgeräte gut auf das empfindliche Material abgestimmt sein muss. Silikonbeschichtungen eignen sich demnach auch nicht für mechanisch beanspruchte Rumpfbereiche. Gute Erfahrungen liegen mit Kombinationen verschiedener AF-Typen vor, wobei z. B. der exponierte Wasserpasbereich statt mit einem Silikon mit einer SPC beschichtet wurde.

Biozidfreie selbstpolierende Beschichtungen sind kostengünstigere Alternativen, die mechanisch so belastbar sind wie biozidhaltige SPCs. Der Beschichtungstyp, der bisher nur Standzeiten von bis zu 24 Monaten aufweist, könnte für Schiffe in Frage kommen, für die Zwischenklassedockungen notwendig sind. Zu klären bleibt hier noch die Umweltverträglichkeit der Farbbestandteile, die bei der Polierung in die Meeresumwelt eingetragen werden (DAEHNE et al. 2002).

Eine dritte, in der obigen Tabelle erwähnte biozidfreie Technologie, ist *Sealcoat* – eine Mikrofaserbeschichtung nach dem Vorbild der Seehundshaut. Die ca. 1-2 mm langen Fasern drängen sich mehr oder weniger senkrecht stehend auf einem Epoxidgrund (200-300 Fasern/ cm² laut Hersteller). In langfristigen Schiffsversuchen zeigte sich im 1. Jahr nach der Applikation der Faserbeschichtung eine erfolgreiche Bewuchsverhinderung. Im darauffolgenden Jahr stellte sich aufgrund von Abnutzungserscheinungen der Fasern eine Besiedlung von über 50 % der Testfläche ein (WATERMANN et al. 2001).

Eine weitere umweltfreundliche Variante besteht im völligen Verzicht auf einen Antifoulinganstrich, was bei geringem Bewuchsdruck möglich ist. Schiffe, deren Operationsprofil durch stark wechselnde Salinitäten gekennzeichnet sind, können ohne Antifouling, nur mit einem Korrosionsschutz versehen, betrieben werden. Das wird z.B. von der Interscan Schiffahrtsgesellschaft mbH Hamburg praktiziert, deren Flotte (8 Containerschiffe) die brackige Ostsee durchkreuzen (WIEGEMANN & WATERMANN 2001a). In der Binnenhandelsschiffahrt werden generell keine Antifoulingfarben eingesetzt.

Tabelle 2 Preis- und Standzeitenübersicht zu den gängigen Antifoulingprodukten (Stand: Mai 2002)

AF - Typ	TBT-SPC	TBT-freie SPC	TBT-freie konventionelle Beschichtung	Biozidfrie Beschichtung
Anschaffungspreis [€/ Liter]	5 - 7	15 - 25	6 - 12	15 - 50
Standzeit [Jahre]	bis 5	bis 5	bis 3	bis 5

Der Anschaffungspreis biozidfrier Beschichtungen liegt noch um bis das Doppelte über dem der TBT-freien SPCs (siehe Tabelle 2), die z. Zt. marktbestimmend sind. Besonders bei der Durchsetzung der Silikone ist der recht hohe Anschaffungspreis von bis zu 50 €/ Liter (siehe Tabelle 2) ein Hemmnis, obwohl der Rohstoff für weitaus weniger zu haben ist. Grund dafür ist vermutlich der bisher noch geringe Produktionsumfang, so dass ein Sinken des Preises bei entsprechendem Absatz und Wettbewerb zu erwarten ist. Ein weiteres Manko der Silikonbeschichtungen ist der höhere Applikationsaufwand durch die Notwendigkeit der kompletten Einhausung des zu beschichtenden Schiffes. Die Einhausungskosten wurden vom Verband für Schiffbau und Meerestechnik auf bis zu DM 100.000 beziffert (WIEGEMANN & WATERMANN 2001a).

Der Einsatz umweltfreundlicher Antifoulings könnte neben gesetzlichen Auflagen in der Zukunft durch ökonomische Anreize gefördert werden. Ein Vorreiter dieser Entwicklung ist die *Green Award Foundation*. Sie vergibt auf der Grundlage eines Punktesystems, das sich an Sicherheit und Umweltfreundlichkeit an Bord orientiert, ein schiffsgebundenes Zertifikat. In der Checkliste des *Green Awards* wurde bereits das Kriterium TBT-freie Antifouling aufgenommen. Das Zertifikat wird weltweit in einer zunehmenden Anzahl von Häfen anerkannt und mit Gebührennachlässen belohnt.

3. Forschungsstand alternativer Antifoulingtechnologien

3.1 Antihaftbeschichtungen

Wie Tabelle 1 vermuten lässt, besteht das zur Zeit aussichtsvollste nicht-toxische Bewuchsschutzkonzept in den sogenannten **Antihaftbeschichtungen** (auch Non-stick coatings oder Foul-release coatings genannt). Die ersten Ideen dazu entstanden in den 70er Jahren (MULLER et al. 1972). Doch im Schatten des damals neuen Antifoulingssystems TBT-SPC erhielten sie nur geringe Aufmerksamkeit. Mit den zunehmenden legislativen Bestimmungen hinsichtlich der toxischen Antifoulingss seit Ende der 80er Jahre steigerte sich auch das Interesse an den Antihaftbeschichtungen. Inzwischen sind einige Beschichtungen dieses Typs zu kommerzieller Reife gelangt. In der Seeschifffahrt handelt es sich dabei ausschließlich um Silikonbeschichtungen (siehe Tabelle 1). In zahlreichen Publikationen wurde die Funktionalität des Beschichtungsmaterials dokumentiert (z.B. SWAIN & SCHULTZ 1996, WATERMANN et al. 1997, DAEHNE et al. 2000). Antihaftbeschichtungen auf Silikonbasis lassen nur schwache Bindungen mit potentiellen Besiedlern zu und besitzen Eigenschaften, welche die Bewuchsalösung fördern. Dennoch wird angestrebt, die zur Ablösung des Bewuchses notwendige Kraft weiter zu reduzieren und die Beschichtung gleichzeitig stabiler zu gestalten. Dieses Vorhaben verlangt ein fundamentales Verständnis der Grenzschicht Substrat - Bewuchs, der Adhäsionsvorgänge und der Ablösungsmechanik.

Schon seit längerem ist bekannt, dass Seepocken nur auf älteren Stamm- oder Thallusteilen von marinen Pflanzen siedeln. Messungen der Oberflächenspannung ergaben, dass auf den älteren Teilen sehr hohe Werte auftraten, wie sie für Glas typisch sind. Dagegen fanden sich auf den jüngeren Trieben der Pflanzen niedrige Oberflächenspannungen, wie sie auch bei Silikon, Teflon oder Wachsen gemessen werden können. Die letztgenannten Materialien können offensichtlich nur schwer besiedelt werden (HOLM 1990). Diese Erkenntnisse führten zur Entwicklung von Antihaftbeschichtungen.

Zur Erklärung des Phänomens wird oft der o.g. Terminus Oberflächenspannung (surface free energy) herangezogen. Durch die Ermittlung der kritischen Oberflächenspannung (Critical Surface Tension, kurz CST) können Aussagen über die Benetzbarkeit einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit getroffen werden. Die kritische Oberflächenspannung kann durch die Messung des Kontaktwinkels zwischen Oberfläche und Flüssigkeit ermittelt werden.

Eine Flüssigkeit wird eine Oberfläche benetzen, wenn die Oberflächenspannung dieser Flüssigkeit niedriger ist als die CST der Oberfläche. Ist sie höher, wird die Flüssigkeit Tropfen bilden. Geht man vom Benetzungsmittel Wasser aus, ist die Oberfläche im erstgenannten Fall hydrophil, im zweiten hydrophob. An Oberflächen mit geringem Bewuchs erhielt man jedoch in zahlreichen Experimenten eine mittlere CST von 20-24 mN/m (Abb. 1). Dieses Phänomen ist auch als „Baier-Kurve“ bekannt (BAIER & DEPALMA 1971).

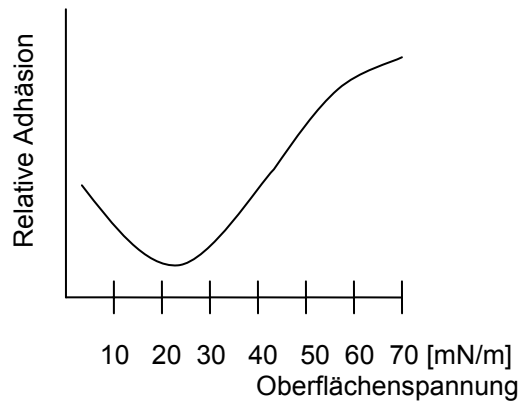


Abb. 1 „Baier-Kurve“ – die empirische Beziehung zwischen Oberflächenspannung [mN/m] und Adhäsion (dimensionslos) von Bewuchs in natürlichen Systemen

Hier liegt das Minimum der Bioadhäsion nicht bei der niedrigsten CST, sondern in dem o. g. „biokompatiblen“ Bereich.

Bei Silikonen stellte man fest, dass sich die Kontaktwinkel im Medium Wasser nach einer gewissen Zeit ändern, so dass sich die CST-Werte dann nicht mehr im biokompatiblen Bereich befinden (NEVELL et al. 1996). Um diese Entwicklung zu verstehen, muss man sich den Chemismus eines Silikons genauer ansehen:

Eine Silikonbeschichtung (Polydimethylsiloxane, kurz PDMS) besteht aus einem Siloxangerüst mit organischen Seitenketten, in der Regel Methylgruppen (Abb. 2).

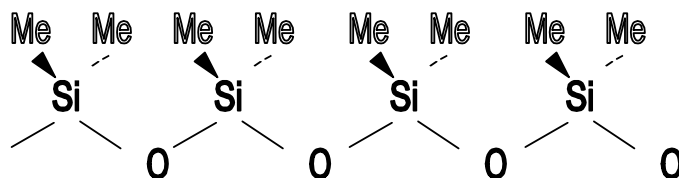


Abb. 2 Molekülstruktur einer PDMS-Beschichtung

PDMS sind durch sehr niedrige Glasübergangstemperaturen (T_g) gekennzeichnet. Die T_g gibt an, bei welcher Temperatur ein Stoff von einem starren (glasartigen) in einen flexiblen Zustand übergeht. Die T_g für Silikonbeschichtungen liegt bei -127°C . Die daraus resultierende hohe Flexibilität ermöglicht dem Polymer bei Umgebungstemperatur verschiedene Konfigurationen anzunehmen (ESTARLICH et al. 2000). Während im Medium Luft die Si-O-Sequenzen nach innen zeigen, ist die Oberfläche des Materials methyliert, was eine niedrige Oberflächenenergie zur Folge hat (ca. 21 mN/m). Im wässrigen Milieu könnte eine Inversion der Moleküle, bei der die Si-O-Gruppen an der Polymer-Wasser-Grenzschicht zu liegen kommen, zu der oben erwähnten Änderung der Oberflächenspannung führen (NEVELL et al. 1996).

Der Grund für diese Umstellung liegt in dem Bestreben nach Stabilität, was für jedes System gilt. Es ist für das Silikon-Polymer energetisch attraktiver, die Si-O-Bausteine nach außen ragen zu lassen, da diese dann mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Umstritten ist die Hypothese, dass die Konformationsänderung so umfangreich ist, dass sich eine am Silikon adsorbierte Schicht von Wassermolekülen bildet (ESTARLICH et al. 2000). Extrapolymeren Substanzen von potenziellen Besiedlern würden in der Folge mit den Wassermolekülen Dipolbindungen eingehen, die jedoch wesentlich schwächer sind als Ionen-Bindungen. Somit wäre die Adhäsion der Zellen sehr schwach. In diesem Fall wäre die Konformationsänderung der Moleküle von Vorteil.

Andererseits könnte die Konformationsänderung des Polymers und die resultierende Änderung der Oberflächenspannung auch der Grund für das Versagen einiger Silikone nach längerer Expositionszeit sein. Aus dieser Überlegung ergab sich das Bestreben, die Hydrophobie der Substratoberflächen konstant zu halten. Das erreichten z. B. BERGLIN et al. (2001) durch die Fluorierung von Silikonen. Dennoch erhöhte sich auch hier mit zunehmender Expositionszeit die Besiedlung der Beschichtungen durch Seepockenlarven.

Gleichzeitig kann durch die Fluorierung von Silikonen die Oberflächenspannung gesenkt werden. Durch die Senkung der CST verringert sich, wie oben angesprochen, die Benetzungsfähigkeit des Substrats. Die Benetzung ist für die Adsorptionsfähigkeit eines Klebstoffes von Bedeutung. Eine unvollständige Benetzung eines Substrats hat Klebfehlstellen zufolge. Diese Fehlstellen können sich bei mechanischer Belastung erweitern und zur Ablösung führen. Desweiteren wird durch eine schlechtere Benetzung die thermodynamische Arbeit der Adhäsion (DUPRÉ 1869) verringert. Aus diesem Zusammenhang heraus erhoffte man sich durch die Senkung der Oberflächenspannung eine Steigerung der Antihafwirkung. LINDNER (1992) zeigte, dass innerhalb einer zweimonatigen Testphase einige perfluorierte Oberflächen mit Spannungen unterhalb der des Balanidzements (12 mN/m) die Ansiedlung von Larven verhinderten. Jedoch erwiesen sich Antihafbeschichtungen dieses Typs (teflonhaltige Beschichtungen) in der Praxis als unwirksam (DAEHNE et al. 2000), da es bisher nicht möglich ist eine geschlossene Teflonoberfläche oder perfluorierte Beschichtung technisch und ökonomisch vertretbar aufzubringen.

Die bisherigen Erfahrungen zeigten, dass durch die bloße Senkung der Oberflächenspannung die thermodynamische Adhäsionsarbeit nicht genügend gesenkt werden kann, um Oberflächen bewuchsfrei zu halten. Es ist deshalb von Vorteil, wenn die Beschichtung die Ausweitung von Klebfehlstellen und somit die Ablösung unterstützen kann. In diesem Sinne untersuchten KOHL & SINGER (1999) die Ablösung eines starren epoxigebundenen Körpers von einer Silikonbeschichtung. Sie beobachteten, dass bei Einwirkung einer Scherkraft die Ablösung an einer Schwachstelle beginnt und sich von dort aus fortsetzt. Je elastischer (niedriges Elastizitätsmodul) und dicker das Substrat ist, desto besser ist die Unterstützungsfunktion des Prozesses. Dieses Prinzip wurde von KENDALL (1971) mit folgender Gleichung erstmals beschrieben:

$$P_c = \pi A^2 \left(\frac{2W_A K}{t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

In der Gleichung ist die Kraft P_c (peel force), die notwendig ist, um den Körper abzuschälen, dargestellt in Abhängigkeit von der Kontaktfläche A , der thermodynamischen Adhäsionsarbeit W_A , dem Elastizitätsmodul der Beschichtung K und der Schichtdicke t . Dabei ist P_c proportional zu K und umgekehrt proportional zu t . Sie gilt unter der Bedingung, dass $A / t \gg 1$. Trifft diese Bedingung nicht zu, dann ist P_c unabhängig von der Dicke der Beschichtung.

Bisher wurde das Modell an realen Bewuchsverhältnissen (z. B. Seepocken) noch nicht hinreichend überprüft.

In Experimenten von SINGER et al. (2000) deutete sich an, dass Seepocken einem abweichenden Ablösungsmechanismus unterliegen. Die Ursache liegt in den andersartigen Eigenschaften des Klebsekrets der Seepocken im Vergleich zu Epoxiklebstoff. Desweiteren hängen die Art der Sezernierung des Seepockenzements sowie dessen Eigenschaften (Wassergehalt, Elastizität) stark von den Charakteristika des Substrats ab (WIEGEMANN & WATERMANN 2001b). Diese Variationen des Seepockenzements haben vermutlich substratspezifische Ablösungsmechanismen zur Folge.

Videoaufnahmen des Ablösungsvorganges von Seepocken, die auf PDMS hafteten, zeigten in einigen Fällen einen Schlupfeffekt (slippage) (BRADY & SINGER 2000). Dieser rein mechanische Vorgang, der weitaus weniger Energie beansprucht, umgeht in diesen Fällen den viscoelastischen Abschälprozess (BRADY & SINGER 2000).

Durch lose verknüpfte Seitenketten der Silikonmatrix kann eine instabile Oberfläche erzeugt werden und somit der Schlupfeffekt gefördert werden. Dieses Ziel versucht man auch durch Inkorporation von Silikonöl in die Silikonmatrix zu erreichen (MILNE 1977, MILNE & CALLOW 1985, MULLER et al. 1972, SHELL INTERNATIONAL RESEARCH 1981). Differenziertere Untersuchungen dazu liegen von EDWARDS et al. (1994) vor. Die gesteigerte Antifoulingwirkung konnte nur bei einigen Kombinationen von Polydimethylsiloxan- oder Polydimethyldiphenylsiloxan-Öl mit einer Polydimethylsiloxan-Matrix beobachtet werden. Die Beimischung des niedrigviskosen Silikonöls verbesserte die Antifoulingeneigenschaft des Silikons. Der Effekt trat erst auf, wenn das Öl in entsprechenden Mengen (> 10 %) zugesetzt wurde, so dass eine Phasentrennung zur Bildung eines Oberflächenfilms führte. TRUBY et al. (2000) berichteten, dass das Zusetzen von nichtbindendem Öl (10 %) eine Verminderung der Haftkraft von Bewuchsorganismen bewirkte.

Allerdings ist die Verwendung von Silikonöl aus ökologischer Sicht nicht favorisierbar, da hier persistente Stoffe kontinuierlich abgegeben werden. Vielleicht könnten stattdessen abbaubare Stoffe, z. B. Isoparaffine, eingesetzt werden.

3.2 Weitere Antifoulingkonzepte

Ein wichtiger Aspekt bei der Anheftung von Makrofoulingorganismen ist der Biofilm. Das Verhalten von Bakterien – inklusive Biofilmformation – wird durch ein komplexes System chemischer Signale gesteuert, welches die Expression spezifischer Gene reguliert. Solche Signale bzw. Signalblocker, die die Biofilmformation inhibieren (Fuarone), werden bereits kommerziell eingesetzt (COSTERTON 2001). Die Steuerung der Bakterien über diese Komponenten ist zwar gegenüber den Methoden der Abtötung bereits ein erheblicher Fortschritt, doch sind Auswirkungen auf die Umwelt noch ungenügend erforscht (COSTERTON 2001).

Lange Zeit galt die Hypothese, dass Flächen ohne Mikrofoulingbedeckung nicht von Makrofouling-Organismen besiedelt werden. Diese Annahme erwies sich als falsch. Dennoch siedeln Balanidenlarven sich eher auf ausgereiften Biofilmen an als auf sich entwickelnden Biofilmen oder unbefilmten Oberflächen (THOMPSON et al. 1998). Die Biofilmorganismen, die die Fähigkeit besitzen, sich auf hydrophoben Oberflächen anzusiedeln, stellen somit eine „Haftvermittlung“ zwischen Makrobewuchs und Substrat dar. Eine spezielle Gruppe der Makrofauna, die auf Silikonbeschichtungen von Seepocken oft als „Haftvermittler“ besiedelt werden, sind Bryozoen. Diese lassen sich entgegen dem allgemeinen Trend vorzugsweise auf Substraten mit niedriger Oberflächenspannung nieder.

Sehr dicker Biofilm scheint hingegen eine haftungsvermindernde Wirkung auf Seepocken auszuüben. Beobachtungen von WIEGEMANN & WATERMANN (2001b) zeigten, dass der Seepockenzement auf einer biozidfreien selbstpolierenden Beschichtung mit mehr als 2 mm dickem Biofilm durch einen sehr hohen Wassergehalt und eine geringe Festigkeit charakterisiert war. Hier konnten Parallelen zu den Eigenschaften des Klebsekrets, das von Seepocken auf Silikonen erzeugt wurde, gezogen werden. Vermutet wurde, dass diese Eigenschaften auf eine verminderte Vernetzung der im Kleber enthaltenen Proteine zurückzuführen sind (WIEGEMANN & WATERMANN 2001b).

Biofouling stellt nicht nur ein Problem für künstliche Unterwasserflächen dar. Auch aquatische bodenlebende, sessile und freischwimmende Organismen müssen ihre Oberflächen von Bewuchs freihalten. Hierdurch verhindern sie sowohl Einschränkungen ihrer Lebensfunktionen (Atmung, Photosynthese, Schwimmfähigkeit etc.) als auch das Festsetzen und Eindringen von Krankheitserregern. In der Absicht, Wirkungsprinzipien natürlicher Phänomene zu erkennen und technisch umzusetzen, wurden und werden die Antifouling-Strategien einer großen Zahl mariner Lebewesen intensiv untersucht (siehe Review von WAHL 1998). Lebende Organismen setzen in aller Regel eine Kombination verschiedener Antifoulingstrategien (mechanisch, chemisch, physikalisch) ein (BECKER & WAHL 1996, WAHL 1998). In der technischen Entwicklung von umweltfreundlichen Antifoulingssystemen hat sich dieses Prinzip bisher nur sehr spärlich durchgesetzt. Dennoch könnte es wesentlich erfolgreicher sein als ein monofaktorielles System.

BAUM et al. (2000, 2001) verfolgen die Antifoulingmechanismen der Epidermis des Wals *Globicephala melas*. Das Antifoulingssystem besteht aus verschiedenen Komponenten: Zunächst wirkt ein Sekret der Epidermis der Anheftung von

potentiellen Besiedlern entgegen. In diesem Sekret enthaltene Enzyme zeigen hydrolytische Aktivität gegenüber haftvermittelnden Glykokonjugaten (BAUM et al. 2001). Eine unterstützende Antihafwirkung erhält die Walhaut durch eine spezifische Oberflächenstruktur im μm -Bereich (BAUM et al. 2000). Sollte es einem Besiedler doch gelingen, auf der Waloberfläche „Fuß zu fassen“, kann er durch die Abschuppung von Epidermiszellen wieder abgelöst werden. Das Springverhalten der Wale, das hohe Scherkräfte an der Walhaut erzeugt, unterstützt diesen Ablösungsprozess.

Die aufgezeigten Antifoulingkomponenten der Walhaut finden sich auch bei anderen Organismen wieder. Es ist bekannt, dass verschiedene Organismen wie Algen, Schwämme und Korallen sich durch Schleimüberzüge vor Bewuchs und vor dem Anheften von Krankheitserregern schützen. Ihr Vorteil besteht zudem darin, dass sie nachgewiesenermaßen z. B. Fischen ermöglichen, schneller zu schwimmen (ROSEN & CORNFORD 1971). Bewuchsschutzmittel in Form von Hydrogelen sind für die Sportschiffahrt im Handel, eignen sich wegen der mechanisch instabilen Eigenschaften und kurzen Standzeiten jedoch nicht für die Handelsschiffahrt.

Zusätzlich schützen sich die meisten marinen Organismen durch die Ausscheidung spezifisch wirkender bewuchsabweisender Substanzen. Besonders Korallen, Schwämme, Manteltiere, Moostierchen und Algen wurden daraufhin intensiv untersucht, aber auch Seesterne, Seegurken, Seeigel und Eikapseln von Haifischen, die über Monate im Meer bewuchsfrei bleiben, sind von Interesse. Eine der üblichsten Methoden besteht in der Extraktion von Abschlussgeweben, um in anschließenden Bioassays (Laborversuche mit den Larven von Bewuchsorganismen) die gewonnenen Extrakte auf ihre bewuchshemmende Wirkung zu testen. Mittlerweile sind eine Fülle von Substanzen bekannt, die biogen produziert werden: Halogenierte Furanone, Terpene und Phenole, des Weiteren Tannine, Acetylene, Lipidverbindungen etc. Häufig ist noch unklar, ob diese Stoffe von den Organismen selbst oder von symbiontischen Bakterien auf ihren Oberflächen produziert werden (CLARE 1996).

Doch ist dabei zu beachten, dass trotz der enormen Fülle von biogenen Substanzen mit bewuchshemmender Wirkung, die von der Mehrzahl der benthischen Organismen ausgeschieden werden, keine Anreicherungen im Meer oder Schädigungen von Nicht-Zielorganismen beobachtet wurden. Das beruht vor allem darauf, dass diese Substanzen nur bei Bedarf produziert werden und sehr kurzlebig sind.

Jedoch können bereits geringe Veränderungen der chemischen Struktur bei der synthetischen Herstellung die Abbaubarkeit erheblich vermindern. Damit wäre der Vorteil der biogenen Biozide gegenüber bisher gebäuchlichen synthetischen Bioziden nicht mehr gegeben. Aus diesem Grund wird gegenwärtig vor allem nach Substanzen gesucht, die von Bakterien erzeugt werden. Bakterien können in großen Mengen kultiviert und die Stoffwechselprodukte problemlos gewonnen werden (s.a. HOLMSTRÖM & KJELLEBERG 1994, STEINBERG et al. 1998).

Neben dem quantitativen Problem tragen natürliche Biozide zwei weitere Schwierigkeiten in sich: Die Substanzen sollten kein hohes toxisches Potenzial besitzen, sondern nur eine abweisende Wirkung auf die Larven von

Aufwuchsorganismen ausüben. Gleichzeitig ist aber eine Breitbandwirkung auf die wichtigsten Bewuchsorganismen gewünscht.

Eine aktuelle Forschungsrichtung verfolgt die hydrolytische Wirkung von Enzymen auf die Klebersubstanzen der Bewuchsorganismen (z.B. SCHNEIDER & ALLERMANN 2001) – wie oben bei der Walhaut beschrieben. Enzymhaltige Antifoulingprodukte finden bereits für Kühlkreisläufe Anwendung.

Weitere potenzielle Antifoulingwirkstoffe könnten in Neurotransmittern bestehen, die das Ansiedlungsverhalten der Besiedler stören. Diese Wirkung konnte für Katemine an Seepockenlarven bereits nachgewiesen werden (DAHLSTRÖM 2001).

Biozide werden als Antifoulingwirkstoff in Kombination mit selbstpolierenden, ablativen oder selbsterodierenden Beschichtungen eingesetzt. Auch biozidfreie selbstpolierende Beschichtungen sind auf dem Markt erhältlich (siehe Abschnitt 2.1.). Diese Systeme erreichen jedoch noch keine Standzeiten von fünf Jahren. Dazu wären enorme Schichtdicken notwendig, die aufgrund der geringen Kohäsion der Farbpartikel nicht möglich sind. Der verminderte Zusammenhalt der Partikel ist wiederum notwendig, um einen entsprechenden Poliereffekt zu gewährleisten. Farbsysteme die aus mehreren Schichten unterschiedlicher Kohäsion bestehen, wobei die Schichten zur Oberfläche hin weicher werden und somit eine höhere Polierate zulassen, erwiesen sich als aussichtsreich (DAEHNE et al. 2002).

Als Vorbild für diesen Beschichtungstyp ist das Prinzip der regenerierbaren Oberflächen in der Meeresumwelt nicht nur an Walhäuten und anderen Meeres-säugetern, sondern auch an Algen, Korallen und Krebsen, die sich regelmäßig häuten oder schuppen, wiederzufinden.

Einen erheblichen Einfluss scheint auch die Oberflächenstruktur bzw. Mikrorauigkeit auf die Besiedlungsfähigkeit auszuüben.

Mikrostrukturen sind besonders für die Entwicklung von Antihaft-Beschichtungen von Interesse, da es bei einigen Produkten möglich wäre, sie mit einer spezifischen Oberflächenstruktur zu applizieren. Allerdings können diese Feinstrukturen auf Schiffsrümpfen von deren Eigenstruktur (Schweißnähte, Unebenheiten durch Korrosion, Schleifspuren durch Ankerketten etc.) überlagert werden.

Ein populäres Beispiel für die Funktionalität mikrostrukturierter Oberflächen ist der Lotus-Effekt (BARTHLOTT 1992) – entdeckt an der gleichnamigen Pflanze (lat. *Nelumbo nucifera*). Ursache des Effektes ist die mit Mikrostrukturen versehene epikutikuläre Wachsschicht der Oberfläche. Wassertropfen haften schlecht auf diesem Substrat, rollen ab und nehmen dabei Schmutzpartikel mit sich. Da der Effekt nur mit Hilfe der Oberflächenspannung des Wassertropfens funktioniert, sind Lotusoberflächen unter Wasser nicht einsetzbar.

Bei der Betrachtung der existierenden Veröffentlichungen zu Besiedlungsversuchen in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur zeigt sich, dass die Ergebnisse je nach der Stärke des gewählten Bereiches der Rauigkeit variieren. HILLS & THOMASON (1998a, 1998b), die Oberflächen mit Rauigkeitskomponenten zwischen 0,5 mm und 4 mm testeten, berichten, dass sich eine klare Tendenz zur

stärkeren Besiedelung rauer Oberflächen durch Seepocken zeigte. Die Autoren vermuten als Ursache für diesen Effekt, dass Strukturen dieser Größe, die in etwa der Körpergröße der siedelnden Larven (0,5-2 mm) entsprechen, den Organismen geeigneten Schutz vor Scherkräften bieten. Ähnliche Ergebnisse erzielten KÖHLER et al. (1999) bei Experimenten mit Rauigkeiten zwischen 0,1 und 5 mm, wobei sich für verschiedene Organismengruppen artspezifische Präferenzen hinsichtlich der Substratrauigkeit ergaben.

Einen negativen Effekt auf die Besiedlungsfähigkeit eines Substrats durch Seepockenlarven scheint jedoch die Mikrorauigkeit der Oberfläche zu besitzen. In Versuchen mit jungen Miesmuscheln zeigte sich, dass deren mikrorauere Schalenstruktur wesentlich zum Schutz vor Besiedlung durch Seepocken beiträgt (WAHL 1998).

Wenige Untersuchungen beschäftigten sich bisher mit Makrofoulingphänomenen auf mikrostrukturierten Oberflächen unterhalb des mm-Bereichs. Doch werden die Haftung beeinflussende Strukturen vermutlich unterhalb von 150 µm liegen, da die Anheftungsstelle der Cyprislarve auf annähernd dieses Ausmaß begrenzt ist.

LE TOURNEUX & BOURGET (1988) verglichen Heterogenitäten (1-300 µm) natürlicher Oberflächen und stellten fest, dass sich die bevorzugten Besiedlungsflächen durch stärkere Unregelmäßigkeiten auszeichneten. Diese Ergebnisse widersprechen denen von HOLMES et al. (1997), die Besiedlungsexperimente auf verschiedenen Typen natürlichen Gesteins durchführten. Dabei stellten sie entgegen den obigen Ergebnissen eine signifikant stärkere Besiedlung des Gesteins mit einer Korngröße von ca. 100 µm fest. Bei diesen Experimenten könnten andere, je nach Substrat variierende physiko-chemische Eigenschaften zu den Ergebnisunterschieden geführt haben.

Zu einem dritten Resultat kamen ANDERSSON et al. (1999) durch Versuche mit mikrostrukturierten (50-100 µm) Silikonen (PDMS). Die rauen PDMS-Oberflächen wurden weniger stark besiedelt als die mikroskopisch glatten Vergleichsflächen. Ein entscheidender Unterschied in den Versuchsanordnungen bestand eventuell darin, dass das Oberflächenprofil der Silikone gegenüber dem der natürlichen Substrate eine ausgeprägte 3-Dimensionalität besaß.

Unabhängig von der Bewuchsproblematik im aquatischen Milieu studierte man im medizinischen Bereich bereits seit den 80er Jahren den Einfluss von Mikrostrukturen auf zellulärer Ebene, z. B. BRUNETTE et al. (1983), BRUNETTE (1986), CHEHUROUDI et al. (1988), CLARK et al. (1987), SZYCHER et al. (1980). SCHMIDT & RECUM (1991) beobachteten in einer Studie an mikrotexturiertem Implantatmaterial auf Silikonbasis ein geringeres Zellwachstum an Oberflächen mit 2-5 µm großen Strukturen als an 8 µm-strukturierten Oberflächen. Vermutlich sind die Größendimensionen zwischen dem betrachteten Organismus und der Oberflächenstruktur entscheidend für die Besiedlungsfähigkeit.

Eine anderes Bewuchsschutzkonzept gründet sich auf der Überlegung, dass plötzliche Wechsel der Lebensbedingungen jedem Organismus Probleme bereiten. Ein Beispiel sind die oben bereits erwähnten Salinitätsschwankungen, die man sich

bei Schiffen mit einer entsprechenden Operationsroute zunutze macht. Eine weitere Methode ist die elektronisch gesteuerte Änderung des pH-Wertes am Schiffsrumpf. Dabei wird durch die Induktion von Gleichstrom auf der Schiffsaußenhaut die Elektrolyse des umgebenden Wassers (im μm -Bereich) eingeleitet, was eine Verschiebung des Säuregrads zur Folge hat (SANDROCK & SCHARF 1997). Der Vorteil dieses Systems, das sich in der Testphase befindet, besteht darin, dass der Bewuchsschutz nach Bedarf eingeschaltet werden kann. Allerdings ist die Applikation der speziellen Beschichtungen sehr kostenintensiv.

Eine weitere biozidfreie Bewuchsschutzvariante, die in der Vergangenheit verfolgt wurde, ist die Aussendung akustischer Wellen, die durch die Erzeugung von Turbulenzen an der Substrat-Wasser-Grenzschicht die Ansiedlung von Larven verhindern sollen.

Der Blick in die Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Ansiedlung von Organismen zeigt, dass die realen Vorgänge hochkomplex sind. Zu berücksichtigen sind u. a. Substrat, Strömungsbedingungen, Temperatur, Licht, Interaktionen zwischen den Mikrofilm-Organismen, Interaktionen zwischen den Makrofouling-Larven, sowie die Interaktionen zwischen noch nicht angesiedelten und bereits angesiedelten Larven. Die Larven von Makrofouling-Organismen sind zu erstaunlichen Sinnesleistungen bei der Auswahl der Substrate befähigt. Sie reagieren auf Licht, Schwerkraft, mechanische und chemische Stimuli und sind in der Lage, Schwingungen und physiko-chemische Oberflächeneigenschaften wahrzunehmen.

4 Zusammenfassung

Beschichtungen, die ein oder mehrere aktive Biozide inkorporieren dominieren derzeit den Markt. Das Konzept der selbstpolierenden Copolymere ist nun auf der Basis von Kupfer (statt TBT) in Verbindung mit Cobioziden sehr erfolgreich. Jedoch führt die zunehmende Regulierung der Anwendung von Bioziden hin zur Entwicklung umweltfreundlicher Bewuchsschutzsysteme. Biozidfreie Produkte, insbesondere Antihafbeschichtungen, sind bereits auf dem Weltmarkt vertreten. Eine wichtige Forschungsrichtung ist deshalb die Weiterentwicklung des Antihafkonzepts. Die Problematik der Adhäsionsmechanismen der Bewuchsorganismen ist noch nicht geklärt.

In diesem Sinne fördert die Deutsche Bundesstiftung Umwelt im Rahmen des Ostseeschwerpunktes eine Promotionsarbeit zu den Haftmechanismen von Balaniden.

Literatur

- ANDERSSON, M., BERTSSON, K., JONSSON, P. & GATENHOLM, P. (1999): Microtextured surfaces: towards macrofouling resistant coatings. – *Biofouling*, 14 (2): 167-178.
- ARNOLD, D. E. J. (2002): The challenge of converting from tin to tin-free antifoulings. – [In:] TBT-freie Antifoulinganstriche für die Seeschifffahrt. Tagungsband der WWF Veranstaltung am 3. Juni 2002, Abstract: 8-9; Frankfurt (Umweltstiftung WWF-Deutschland).
- BARTHLOTT, W. (1992): Die Selbstreinigungsfähigkeit pflanzlicher Oberflächen durch Epicuticularwachse. – [In:] Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (ed.): Klima- und Umweltforschung der Universität Bonn: 117-120.
- BAIER, R. E. (1973): Influence of the initial surface condition of materials on bioadhesion. – [In:] ACKER, R. F., BROWN, B. F., DEPALMA, J. R. & IVERSON, W. P. (eds.): Proceedings of the 3rd international congress on marine corrosion and fouling: 633-639; Gaithersburg (National Bureau of standards).
- BAUM, C., MEYER, W., ROESSNER, D., SIEBERS, D. & FLEISCHER, L. G. (2001): A zymogel enhances the self-cleaning abilities of the skin of the pilot whale (*Globicephala melas*). – *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A*, 130: 835-847.
- BAUM, C., STELZER, R., MEYER, W., SIEBERS, D. & FLEISCHER, L. G. (2000): A cryo-scanning electron microscopy study of the skin surface of the pilot whale *Globicephala melas*. – *Aquatic Mammals*, 26: 7-16.
- BECKER, K. & WAHL, M. (1996): Behaviour patterns as natural antifouling mechanisms of tropical marine crabs. – *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 203: 245-258.
- BERGLIN, M., JOHNSTON, E., WYNNE, K. & GATENHOLM, P. (2001): Fluorinated silicone coatings with controlled surface chemistry and microstructure. Fluorinated surfaces, coatings and films. – [In:] CASTNER, D. G. & GRAINGER, D. W. (eds.): ACS Symposium Series 787: 96-111; Oxford (University Press).
- BRADY, R. F. & SINGER, I. L. (2000): Mechanical factors favoring release from fouling release coatings. – *Biofouling*, 15 (1-3): 73-81.
- BRUNETTE, D. M. (1986): Fibroblasts on micromachined substrata orient hierarchically to grooves of different dimensions. – *Experimental Cell Research*, 164: 11-26.
- BRUNETTE, D. M., KENNER, G. S. & GOULD, T. R. L. (1983): Grooved titanium surfaces orient growth and migration of cells from human gingival explants. – *Journal of Dental Research*, 62 (10): 1045-1048.
- CHAPMAN, R. (2002): Selecting a suitable tin-free antifouling - How ship operators can learn from the Japanese experience. – [In:] TBT-freie Antifoulinganstriche für die Seeschifffahrt. Tagungsband der WWF Veranstaltung am 3. Juni 2002, Abstract: 11; Frankfurt (Umweltstiftung WWF-Deutschland).
- CHEHUROUDI, B., GOULD, T. R. & BRUNETTE, D. M. (1988): Effects of a grooved epoxy substratum on epithelial cell behavior in vitro and in vivo. – *Journal of Biomedical Material Research*, 22: 459-473.
- CLARE, A. S. (1996): Marine natural product antifoulants: status and potential. – *Biofouling*, 9 (3): 211-229.
- CLARK, P., CONNOLLY, P., CURTIS, A. S. G., DOW, J. A. T. & WILKINSON, C. D. W. (1987): Topographical control of cell behavior. – *Development*, 99: 439-448.
- COSTERTON, J. W. (2001): Why kill bacteria when we can now persuade them to behave? – Workshop on environmentally friendly marine coatings. Göteborg, Sweden. Abstract, <http://www.brc.org.gu.se/marinworkshop/abstracts.pdf>, 31.05.02.
- DAEHNE, B., WATERMANN, B., HAASE, M., MICHAELIS, H., ISENSEE, J. & JAKOBS, R. (2000): Alternativen zu TBT - Erprobung von umweltverträglichen Antifoulinganstrichen auf Küstenschiffen im niedersächsischen Wattenmeer. – 169 S.; Bremen (Umweltstiftung WWF-Deutschland).
- DAEHNE, B., WATERMANN, B., MICHAELIS, H., SIEVERS, S., DANNENBERG, R., WIEGEMANN, M. & SEVERIN, T. (2002): Performance of biocide-free antifouling paints. Trials on deep-sea going vessels. Volume 2. – 88 S.; Frankfurt (Umweltstiftung WWF-Deutschland).
- DAHLSTRÖM, M. (2001): Catemines as settlement inhibitors - surface affinity, field assessment and slow release. – Workshop on environmentally friendly marine coatings. Göteborg, Sweden. Abstract, <http://www.brc.org.gu.se/marinworkshop/abstracts.pdf>, 31.05.02.
- DUPRÉ, A. (1869): Théorie mécanique de la Chaleur. 369 p; Paris (Gauthier-Villars).

- EDWARDS, D. P., NEVELL, T. G., PLUNKETT, B. A. & OCHILTREE, B. C. (1994): Resistance to marine fouling on elastomeric coatings of some poly(dimethylsiloxanes) and poly(dimethyldiphenylsiloxanes). – International Journal of Biodeterioration and Biodegradation: 349-359.
- ESTARLICH, F. F., LEWEY, S. A., NEVELL, T. G., THORPE A. A., TSIBOUKLIS, J., UPTON, A. C. (2000): The surface properties of some silicone and fluorosilicone coating materials immersed in seawater. – Biofouling, 16: 263-275.
- GUREZKA, M. (2002): Bindemitteltechnologie zinnfreier Antifoulingfarben. - [In:] TBT-freie Antifoulinganstriche für die Seeschifffahrt. Tagungsband der WWF Veranstaltung am 3. Juni 2002, Abstract: 6-7; Frankfurt (Umweltstiftung WWF-Deutschland).
- HILLS, J. M. & THOMASON, J. C. (1998a): The effect of scales of surface roughness on the settlement of barnacle (*Semibalanus balanoides*) cyprids. – Biofouling, 12 (1-3): 57-69.
- HILLS, J. M. & THOMASON, J. C. (1998b): On the effect of tile size and surface texture on recruitment pattern and density of the barnacle (*Semibalanus balanoides*). – Biofouling, 13 (1): 31-50.
- HOLM, E. R. (1990): Settlement site choice in the barnacle *Balanus amphitrite*, demographic and evolutionary consequences. – PhD dissertation, Duke University.
- HOLMES, S. P., STURGESS, C., J. & DAVIES, M. S. (1997): The effect of rock-type on the settlement of *Balanus balanoides* (L.) cyprids. – Biofouling, 11 (2): 137-147.
- HOLMSTRÖM, C. & KJELLEBERG, S. (1994): The effect of external biological factors on settlement of marine invertebrate and new antifouling technology. – Biofouling, 8: 147-160.
- JONES, D. F. (1999): Meeresbewuchs durch Antifouling-Beschichtungen und Unterwasserschiffkörper-Reinigung kontrollieren. – Protective Coatings Europe, 4 (11): D1-D8.
- KENDALL, K. (1971): The adhesion and surface energy of elastic solids. – Journal of physics, D, 4: 1186-1195.
- KÖHLER, J., HANSEN, P. D. & WAHL, M. (1999): Colonization patterns at the substratum-water interface: How does surface microtopography influence recruitment patterns of sessile organisms? – Biofouling, 14 (3): 237-248.
- KOHL, J. G. & SINGER, I. L. (1999): Pull-off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings. – Progress in organic coatings, 36: 15-20.
- LINDNER, E. (1992): A low surface free energy approach in the control of marine biofouling. – Biofouling, 6: 193-205.
- MILNE, A. (1977): Coated marine surfaces. – GB Patent Specification 1470465, 14/03/1977.
- MILNE, A. & CALLOW, M. E. (1985): Non-biocidal antifouling processes. - [In:] R. SMITH (ed.): Transaction of the Institute of Marine Engineers (C): Polymers in the marine environment, 87: 229-233.
- MULLER, W. J., NOWACKI, L.J. & LOUIS, J. (1972): Ship's hull coated with antifouling silicone rubber. – US Patent Specification 3702778, 14/11/1972.
- NEVELL, T. G., EDWARDS, D. P., DAVIS, A. J. & PULLIN, R. A. (1996): The surface properties of silicone elastomers exposed to seawater. – Biofouling, 10(1-3): 199-212.
- RAYNER, A. (2002): Antifouling ohne TBT. – [In:] TBT-freie Antifoulinganstriche für die Seeschifffahrt. Tagungsband der WWF Veranstaltung am 3. Juni 2002, Abstract: 10; Frankfurt (Umweltstiftung WWF-Deutschland).
- ROSEN, M. W. & CORNFORD, N. E. (1971): Fluid friction of fish slimes. – Nature, (234) 5: 49-51.
- SANDROCK, S. & SCHARF, E.-M. (1997): Antifoulingforschung in Rostock. – DGM-Mitteilungen, 4/1997: 21-23.
- SCHMIDT, J. A. & VON RECUM, A. F. (1991): Texturing of polymer surfaces at the cellular level. – Biomaterials, 12: 385-389.
- SCHNEIDER, I. & ALLERMANN, K. (2001): Enzymes as antifouling agents. – Workshop on environmentally friendly marine coatings. Göteborg, Sweden. Abstract, <http://www.brc.org.se/marinworkshop/abstracts.pdf>, 31.05.02.
- SHELL INTERNATIONAL RESEARCH (1981): Coated Marine Structures. – European Patent Specification 0032597, 29/07/1981.
- SINGER, I. L., KOHL, J. G. & PATTERSON, M. (2000): Mechanical aspects of silicone coatings for hard foulant control. Biofouling, 16 (2-4): 301-309.
- SWAIN, G., W. & SCHULTZ, M. P. (1996): The testing and evaluation of non-toxic antifouling coatings. – Biofouling, 10: 187-197.
- SZYCHER, M., POIRIER, V., BURORHARD, W. F., FRENZBLAU, C., HAUDENSCHILD, C. C. & TOSELLI, P. (1980): Integrally textured polymeric surfaces for permanently implantable cardiac assist devices. – ASAIO Trans XXVI: 470-474.

- STEINBERG, P. D., DE NYS, R. & KJELLEBERG, S. (1998): Chemical inhibition of epibiota by Australian seaweeds. – *Biofouling*, 12 (1-3): 227-244.
- THOMPSON, R. C., NORTON, T. A. & HAWKINS, S. J. (1998): The influence of epilithic microbial films on the settlement of *Semibalanus balanoides* cyprids - a comparison between laboratory and field experiments. – *Hydrobiologia*, 375/376: 203-216.
- TOURNEUX, L. F. LE & BOURGET, E. (1988): Importance of physical and biological settlement cues used at different spatial scales by the larvae of *Semibalanus balanoides*. – *Journal of Marine Biology*, 97: 57-66.
- TRUBY, K., WOOD, C., STEIN, J., CELLA, J., CARPENTER, J., KAVANAGH, C., SWAIN G., WIEBE, D., LAPOTA, D., MEYER, A., HOLM, E., WENDT, D., SMITH, C. & MONTEMARANO, J. (2000): Evaluation of the performance enhancement of silicone biofouling-release coatings by oil incorporation. – *Biofouling*, 15 (1-3): 141-150.
- WAHL, M. (1998): Living attached: Aufwuchs, Fouling Epibiosis. – [In:] NAGABUSHANAM, R. & THOMPSON, M.F. (eds.): *Fouling organisms of the Indian Ocean: Biology and Control Technology*: 31-83; New Delhi.
- WATERMANN, B. (1997): Novel antifouling techniques - present and future. – *Deutsche Hydrographische Zeitschrift, Suppl.*, 7: 99-105.
- WATERMANN, B., BERGER, H.-D., SÖNNICHSEN, H. & WILLEMSEN, P. (1997): Performance and effectiveness of non-stick coatings in seawater. – *Biofouling*, 11 (2): 101 - 118.
- WATERMANN, B. (1999): *Antifouling in Europa*. – 24 S.; Konstanz (Bodensee-Stiftung).
- WATERMANN, B. (2001): *Umweltfreundliche Beschichtungen: Was kommt nach dem TBT-Verbot 2003*. – *Schiff & Hafen*, 10: 43-46; Hamburg.
- WATERMANN, B., DAEHNE, B., MICHAELIS, H., SIEVERS, S., DANNENBERG, R., WIEGEMANN, M. & SEVERIN, T. (2001): Performance of biocide-free antifouling paints. Trials on deep-sea going vessels. Volume 1. – 102 S.; Frankfurt (Umweltstiftung WWF-Deutschland).
- WIEGEMANN, M. & WATERMANN, B. (2001a): *Erfahrungen mit TBT-freien Anstrichen - Akzeptanz von TBT-freien Antifoulingfarben bei deutschen Reedern und Werften*. – 26 S.; Frankfurt am Main (WWF Deutschland).
- WIEGEMANN, M. & WATERMANN, B. (2001b): Observations on the interface barnacles/ fouling-release coatings. – Workshop on environmentally friendly marine coatings. Göteborg, Sweden. Abstract, <http://www.brc.org.gu.se/marinworkshop/abstracts.pdf>, 31.05.02.

Autoren:

Maja Wiegemann^{1,2} & Burkard Watermann¹

¹ Labor LimnoMar
Bei der Neuen Münze 11
D-22145 Hamburg

E-mail: maja.wiegemann@limnomar.de

² Zoologisches Institut und Museum
E.-M.-Arndt-Universität Greifswald
Bachstr. 11/12
D-17489 Greifswald



