



Vergleich von Gewichtsverlust, Metallauswaschung und Sickerwassertoxizität für Coppercoat und zwei herkömmliche selbstpolierende Beschichtungen unter standardisierten Scheuer- und Hochdruckwaschbedingungen.

Abschlussbericht: Version 1.2



Referenz: PMA 1705

Auftraggeber: Jayson Kenny,
Aquarius Marine Coatings Ltd.

Datum: März 2022

Erstellt von: Dr. Dimitrios Kaloudis

PML Applications Ltd Prospect Place

The Hoe
Plymouth
Devon PL1
3DH
Großbritanni
en

PML Applications ist Ihr Zugang zu den neuesten Erkenntnissen der Meeresforschung, von denen Ihr Unternehmen profitieren kann, insbesondere in den Bereichen Ballastwassermanagement, Biofouling, Vermessungsarbeiten und Satellitenfernerkundung.

Über unsere Muttergesellschaft Plymouth Marine Laboratory (eine weltweit renommierte Meeresforschungsorganisation mit über 500 globalen Partnern) hat PML Applications Zugang zu modernster Meerestechnologie und -kenntnissen, sodass unsere Experten Ihnen unabhängige und unparteiische Beratung, Bewertungen, Vermessungen und Tests anbieten können.

Die Arbeit in einer komplexen und oft extremen Umgebung birgt zahlreiche Herausforderungen, deren Folgen für die Betreiber und die Umwelt selbst kostspielig sein können. Wir bieten Dienstleistungen, Fachwissen und Beratung für eine Vielzahl von gewerblichen Kunden. Durch ein besseres Verständnis der Meeresumwelt lassen sich Zeit und Geld sparen.

Spezialgebiete

Biofouling, Ballastwasser, Ballastwasseraufbereitungssysteme, Meeresuntersuchungen, Bewertung der Meeresumwelt, Fernerkundung, Erdbeobachtung, schädliche Algenblüten

Projektkoordinator:

Dr. Tom Vance

thva@pml.ac.uk

E-Mail:

+44(0)1752 633412

Telefon:

+44(0)7867 525 735

Mobil:

+44(0)1752 633101

Fax:

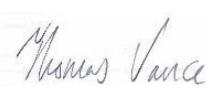
www.pml.ac.uk & www.pml-applications.co.uk

WWW:

<http://linkd.in/1LZzywt>

LinkedIn PML-Anwendungen:

Dokumentgenehmigung

Rolle	Verantwortung	Name und Adresse	Unterschrift
Autor	Inhalt, Datenauswertung, Ansichten und Meinungen	Dr. Dimitrios Kaloudis PML Applications Ltd Prospect Place West Hoe Plymouth Großbritanni en	
Überprüft von	Formatierung, Korrekturlesen, Datenüberprüfung und Fehlerprüfung	Maria Igochina PML Applications Ltd Prospect Place West Hoe Plymouth, Großbritanni en	
Genehmigt von	Endredaktion und Genehmigung	Dr. Tom Vance PML Applications Ltd Prospect Place West Hoe Plymouth, Großbritanni en	

Die von PML Applications Ltd in diesem Bericht bereitgestellten Informationen sind ausschließlich für die Verwendung im Rahmen dieses Berichts bestimmt. PML Applications Ltd gestattet keine Vervielfältigung oder Wiederverwendung dieses Materials, weder ganz noch teilweise, ohne die vorherige ausdrückliche Zustimmung von PML Applications Ltd. PML Applications Ltd übernimmt keine Haftung für Verluste, die durch die Vervielfältigung oder Wiederverwendung/den Missbrauch der in diesem Bericht bereitgestellten Informationen entstehen.

Inhaltsverzeichnis

1	Abbildungen und Tabellen.....	5
2	Zusammenfassung	7
3	Hintergrund und Umfang	8
4	Zusammenfassung der Methodik.....	9
4.1	Getestete Beschichtungen.....	9
4.2	Übersicht über die Tests	9
4.3	Vorbereitung der Platten und Eintauchen in der Millbay Marina.....	9
4.4	Testzeitpunkte	10
4.5	Wiederherstellungs- und Trocknungszeiten der Platten	11
4.6	Standardisiertes Schrubben	11
4.6.1	Beschreibung der Anlage.....	11
4.6.2	Prüfverfahren	13
4.7	Standardisierte Druckwäsche	14
4.7.1	Beschreibung der Vorrichtung	14
4.7.2	Prüfverfahren	15
4.8	Handhabung und Lagerung nach der Probenahme.....	16
4.9	ICP-MS zur Metallerkennung	16
4.10	Toxizitätstest	16
4.10.1	Testorganismen und Wachstumsbedingungen.....	16
4.10.2	Medienvorbereitung aus Waschwasser	16
4.10.3	Aufbau des Toxizitätstests	17
4.10.4	Plattenlesegerät-Aufbau und Datenerfassung	17
4.11	Messung des Gesamtgewichtsverlusts	18
4.12	Statistische Analyse	18
4.12.1	Metallgehalt des Waschwassers.....	18
4.12.2	Datenverarbeitung zum Algenwachstum.....	18
5	Ergebnisse	19
5.1	Metallauswaschung und Auswirkungen der Trocknungszeit	19
5.1.1	Erster Zeitpunkt (2 Monate Eintauchen).....	19
5.1.2	Zweiter Zeitpunkt (4,5 Monate Untertauchen)	22
5.1.3	Dritter Zeitpunkt (6,5 Monate Untertauchen)	25
5.2	Akuter Toxizitätstest.....	32
5.2.1	Erster Zeitpunkt (2 Monate Eintauchen).....	32
5.2.2	Zweiter Zeitpunkt (4,5-monatige Eintauchzeit)	34
5.2.3	Dritter Zeitpunkt (6,5 Monate Untertauchen)	35
5.3	Gewichtsverlust des Panels	36
6	Diskussion und Schlussbemerkungen.....	37
6.1.1	Allgemeine Schlussfolgerungen.....	37
6.1.2	Nutzen von <i>Phaeodactylum tricornutum</i> als Testorganismus und Extrapolation der Toxizitätsergebnisse auf andere Organismen	37
6.1.3	Auswirkung der Trocknungszeit auf die Metallauswaschung und Toxizität.....	37
7	Referenzen	38

1 Abbildungen und Tabellen

Abbildungen

Abbildung 1: Gewichtsverlust der Platten mit verschiedenen Beschichtungen nach drei Runden standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigen.....	7
Abbildung 2: Trägerfolie mit vier identischen Platten jeder der drei Testbeschichtungen: Cruiser 250 (blau), Coppercoat (kupfer/braun) und Micron 350 (rot).....	10
Abbildung 3: Scheuertestvorrichtung: A, Rüttler, Rahmen und Deckplatte; B, Detailansicht der Deckplatte mit befestigten Scheuerschwämmen; C, Detailansicht der Bodenplatte mit Scheuerfläche nach einem Scheuertest.	12
Abbildung 4: Zip-Lock-Beutel und Scheuerschwämme nach dem Ausdrücken der während des Scheuertests aufgenommenen Beschichtungen	13
Abbildung 5: Spuren der Hochdruckreinigung auf einer mit Micron 350 beschichteten Testplatte. Der Kontrast des Bildes wurde zur besseren Übersichtlichkeit verstärkt.	14
Abbildung 6: Standardisiertes Gehäuse für Hochdruckreiniger. A, Hauptkörper und Auslassschlauch; B, Plattenhalter; C, Drehverschlussdeckel mit Hochdruckreinigerdüse.	15
Abbildung 7: Probenflaschen mit Abwaschproben aus Hochdruckreinigung und Scheuern (Probenahmepunkt T3 – Januar 2022).....	16
Abbildung 8: Beispiel einer Mikrotiterplatte für den Toxizitätstest nach 48 Stunden Inkubation.	17
Abbildung 9: Repräsentatives Bild einer Trägerfolie und von Platten nach standardisiertem Schrubben, Hochdruckreinigung und Wiederzusammenbau nach dem Test.	19
Abbildung 10: Kupfer- und Zinkgehalt des Abwaschwassers nach standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigung.....	20
Abbildung 11: Vergleich der Trocknungswirkung auf den Kupfer- (A) und Zinkgehalt (B) des Abwaschwassers nach standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigen auf Coppercoat und zwei selbstpolierenden AF-Beschichtungen.	21
Abbildung 12: Repräsentatives Bild der Rückseitenfolie und der Paneele nach standardisierter Scheuerbeanspruchung, Hochdruckreinigung und Wiederzusammenbau nach der Prüfung, nach dem zweiten Prüfzeitpunkt	23
Abbildung 13: Kupfer- und Zinkgehalt des Abwaschwassers nach standardisierter Scheuerbehandlung und Hochdruckreinigung.....	24
Abbildung 14: T2-Vergleich der Trocknungswirkung auf den Kupfer- (A) und Zinkgehalt (B) des Abwaschwassers nach standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigen auf Coppercoat und zwei selbstpolierenden AF-Beschichtungen.	25
Abbildung 15: Repräsentatives Bild der Rückseitenfolie und der Paneele nach standardisiertem Schrubben, Hochdruckreinigung und Wiederzusammenbau nach dem Test, nach dem dritten Testzeitpunkt	27
Abbildung 16: Repräsentatives Nahbild eines Cruiser 250-Moduls nach drei simulierten Reinigungsvorgängen (Scheuern und Hochdruckreinigung).	28
Abbildung 17: Repräsentatives Nahbild einer Micron 350-Platte nach drei simulierten Reinigungsvorgängen (Schrubben und Hochdruckreinigung).	29
Abbildung 18: Repräsentative Nahaufnahme einer Coppercoat-Platte nach drei simulierten Reinigungsvorgängen (Schrubben und Hochdruckreinigung).	30
Abbildung 19: Kupfer- und Zinkgehalt des Abwaschwassers nach standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigung während des dritten Testzeitpunkts.....	31
Abbildung 20: T3-Vergleich der Trocknungswirkung auf den Kupfer- (A) und Zinkgehalt (B) des Abwaschwassers nach standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigen auf Coppercoat und zwei selbstpolierenden AF-Beschichtungen.	32
Abbildung 21: Wachstumsrate von <i>Phaeodactylum tricornutum</i> , basierend auf der Chlorophyllfluoreszenz, nach 48-stündiger Inkubation in f/2-ASW-Medium aus standardisierten Scheuer- und Hochdruckwaschabflüssen von Platten, die mit verschiedenen Beschichtungen versehen waren, nach 2-monatiger Untertauchung im Feld.	33
Abbildung 22: Wachstumsrate von <i>Phaeodactylum tricornutum</i> , basierend auf der Chlorophyllfluoreszenz, nach 48-stündiger Inkubation in f/2-ASW-Medien aus standardisierten Scheuer- und Hochdruckreinigungsabwaschungen von Platten, die mit verschiedenen Beschichtungen versehen waren, nach 4,5 Monaten Untertauchen im Feld. T.	34
Abbildung 23: Wachstumsrate von <i>Phaeodactylum tricornutum</i> , basierend auf der Chlorophyllfluoreszenz, nach 48-stündiger Inkubation in f/2-ASW-Medien aus standardisierten Schrubb- und Hochdruckwaschabläufen von Platten, die mit verschiedenen Beschichtungen versehen waren, nach 6,5 Monaten (T3) Untertauchen im Feld.....	35

Abbildung 24: Gewichtsverlust der Platten mit verschiedenen Beschichtungen nach drei Runden standardisierter Scheuer- und Hochdruckreinigung 36

Tabellen

Tabelle 1: Zusammenfassung der ICP-MS-Ergebnisse für die Kupfer- und Zinkkonzentration für verschiedene Beschichtungen und Prozesskontrollen	20
Tabelle 2: Zusammenfassung der ICP-MS-Ergebnisse für Kupfer- und Zinkkonzentrationen für verschiedene Beschichtungen und Prozesskontrollen zum Zeitpunkt 2 (T2).....	23
Tabelle 3: Zusammenfassung der ICP-MS-Ergebnisse für die Kupfer- und Zinkkonzentration für verschiedene Beschichtungen und Prozesskontrollen zum Zeitpunkt 3 (T3).....	26

2 Zusammenfassung

Die Wirkung einer simulierten Rumpfreinigung wurde an Versuchsplatten getestet, die mit Coppercoat und zwei herkömmlichen selbstpolierenden Beschichtungen (SPCs), nämlich Cruiser 250 und Micron 350, beschichtet waren. Zur Simulation der Reinigung wurden standardisiertes Schrubben (30 Sekunden) und standardisiertes Druckwaschen (3 Sekunden) verwendet.

Für jede Beschichtung wurden acht Platten verwendet. Bei vier Platten wurde die simulierte Reinigung unmittelbar nach dem Herausnehmen der Platten aus dem Wasser durchgeführt. Bei den anderen vier Platten wurde die Reinigung durchgeführt, nachdem die Platten aus dem Wasser genommen und vier Stunden lang unter Umgebungsbedingungen getrocknet worden waren.

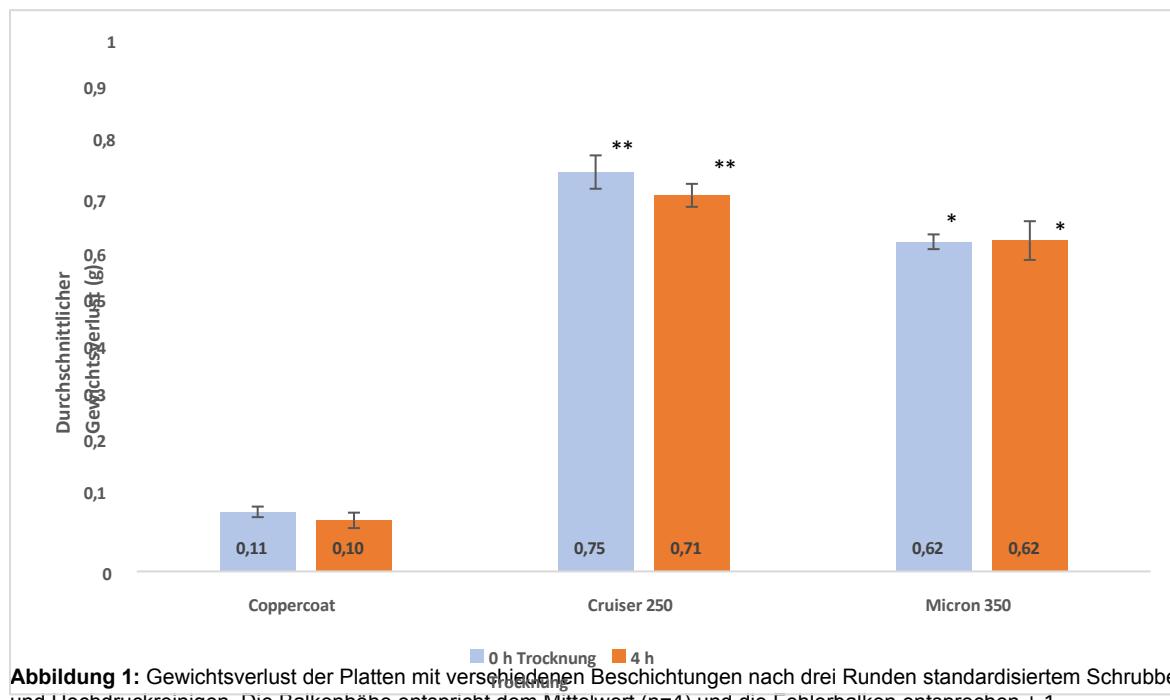
Die Konzentration der ausgewaschenen Metalle im Waschwasser und deren Toxizität wurden zu drei Zeitpunkten getestet: 2, 4,5 und 6,5 Monate nach dem Eintauchen. Der Gesamtgewichtsverlust wurde am Ende des Versuchs (6,5 Monate) getestet.

Coppercoat wies im Vergleich zu den anderen Beschichtungen einen geringeren Kupfergehalt im Abwaschwasser auf (Reduzierung um 59–88 %). Coppercoat zeigte während des größten Teils des Versuchs keine Zinkfreisetzung über den Hintergrundwerten.

Coppercoat zeigte nach 48 Stunden keine akute Toxizität gegenüber der Mikroalge *Phaeodactylum tricornutum*, während beide getesteten SPCs eine signifikante Toxizität zeigten, die sich in einer Verringerung der Wachstumsrate äußerte.

Schließlich verlor Coppercoat im Vergleich zu den beiden getesteten SPCs deutlich weniger Gewicht (82–86 %).

Die geringen Verluste sowohl an Kupfer als auch an Gesamtgewicht während der simulierten Reinigung von Coppercoat im Vergleich zu den beiden getesteten SPCs spiegeln den grundlegenden Unterschied in der Beschaffenheit dieser Beschichtungen wider. Coppercoat ist eine harte Antifouling-Beschichtung, die nicht dazu bestimmt ist, viel Material zu verlieren, während Cruiser 250 und Micron 350 selbstpolierende Beschichtungen sind, die dazu bestimmt sind, im Wasser langsam zu erodieren.



3 Hintergrund und Umfang

- Der Kunde, Aquarius Marine Coatings Ltd., ist Hersteller von Coppercoat, einer harten, epoxidbasierten Antifouling-Beschichtung, die mit reinem Kupferpulver imprägniert ist, das als Biozid wirkt und der Beschichtung ihre Antifouling-Eigenschaften verleiht.
- Der Kunde beauftragte PML Applications Ltd. mit der Durchführung von Versuchen zum Vergleich der Metallauswaschung von Coppercoat mit zwei selbstpolierenden (weichen) Antifouling-Beschichtungen unter simulierten Reinigungsbedingungen.
- Der Kunde stellte lackierte Platten mit allen drei Beschichtungen zur Verfügung, die am Teststandort von PML Applications in Millbay Marina (Plymouth, Großbritannien) zwei bzw. drei Monate lang untergetaucht wurden, bevor sie verschiedenen Tests unterzogen wurden.
- Als simulierte Reinigungsverfahren wurden standardisiertes Schrubben und standardisiertes Hochdruckreinigen ausgewählt.
- Das Waschwasser wurde für Metallanalysen (Kupfer und Zink) und Toxizitätstests gesammelt.

4 Zusammenfassung der Methodik

4.1 Getestete Beschichtungen

Die in diesem Versuch hauptsächlich getestete Beschichtung ist Coppercoat, eine harte Beschichtung auf Epoxidbasis, die nach dem Aushärten 82 % w/w feines Cu-Pulver enthält. Bei Kontakt mit Meerwasser reagiert Cu zu Cu₂O, das der Beschichtung wiederum Antifouling-Eigenschaften verleiht.

Um valide Vergleiche zu ermöglichen, wurden neben Coppercoat zwei handelsübliche selbstpolierende Beschichtungen getestet, um die Metallauslaufraten zu bewerten: Cruiser 250 (blaue Platten) und Micron 350 (rote Platten). Beide Beschichtungen werden von Akzo Nobel (International Paint) hergestellt und sind selbstpolierende Copolymer-Beschichtungen (SPC). Ihre Wirkstoffe sind Dikupferoxid (Cu₂O) und Zinkoxid (ZnO).

Alle Beschichtungen wurden vom Kunden ausgewählt, beschafft und aufgetragen. Die beschichteten Platten wurden vom Kunden zur Prüfung an PML Applications Ltd. geliefert.

4.2 Übersicht über die Tests

Die wichtigsten Schritte des Versuchsablaufs waren wie folgt:

Bei Erhalt:

- Platten entgegennehmen
- Platten bohren; lose befestigte Flocken entfernen
- Platten wiegen; Gewichte notieren (Waage mit einer Genauigkeit von 0,001 g)

Simuliertes Reinigungsverfahren (in drei Abständen von jeweils zwei Monaten):

- Befestigen Sie die Platten auf einer Trägerplatte.
- Tauchen Sie die Platten für 2 Monate in den Millbay Marina ein
- Entnehmen Sie die Platten aus dem Wasser.
- Die „nicht getrockneten“ Platten werden von der Trägerfolie entfernt und in einzelne Zip-Lock-Beutel mit 20 ml gefiltertem Meerwasser gelegt
- Die „4 Stunden getrockneten“ Platten wurden auf der Trägerplatte belassen und vor dem nächsten Schritt vier Stunden lang bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet
- Die Platten wurden einer standardisierten Scheuerbehandlung unterzogen
- Die Platten wurden einer standardisierten Hochdruckreinigung unterzogen, das Abwaschwasser wurde aufgefangen
- Die Platten wurden wieder auf der Trägerfolie befestigt und im Yachthafen von Millbay erneut untergetaucht.
- Das Waschwasser wurde in zwei Teile aufgeteilt: 50 ml für die Toxizitätsprüfung und der Rest (~250 ml) für die Metallanalyse.
- Ein Teil des Abwaschwassers wurde zur Metallanalyse (Cu & Zn) geschickt.
- Ein Teil des Abwaschwassers wurde für die Toxizitätsprüfung verwendet.

Berechnung des endgültigen Gewichtsverlusts:

- Die Platten vorsichtig mit Wasser und einem Schwamm reinigen, um alle Biofouling-Ablagerungen und Schlamm zu entfernen.
- 48 Stunden bei 50 °C trocknen lassen.
- Nach dem Trocknen wiegen.
- Lassen Sie die Platten wieder atmosphärische Feuchtigkeit aufnehmen.
- Erneut wiegen (Endgewicht).
- Lagern

4.3 Vorbereitung der Platten und Eintauchen in der Millbay Marina

Aquarius Marine Coatings Ltd. lieferte beschichtete Kunststoffplatten mit Abmessungen von ca. 100 x 100 mm (Bereich 90-120 mm). Von jeder der drei zu vergleichenden Beschichtungen wurden zehn identische Platten bereitgestellt (siehe Abschnitt 4.1). Acht dieser Platten wurden für die Prüfung vorbereitet, zwei wurden als Ersatz aufbewahrt. Jede Platte wurde auf der Rückseite mit einem wasserfesten Permanentmarker mit einem eindeutigen Identifikationscode versehen. Anschließend wurden die Platten mit einem 5-mm-Bohrer an zwei Ecken gebohrt, um sie an der Trägerplatte zu befestigen. Lose haftende Farb- und Kunststoffpartikel wurden sorgfältig entfernt und die Bohrlöcher mit einer Rundfeile geglättet. Anschließend wurde jede Platte auf einer Feinwaage der Serie Ohaus PR (Empfindlichkeit 1 mg) gewogen und das Ausgangsgewicht notiert.

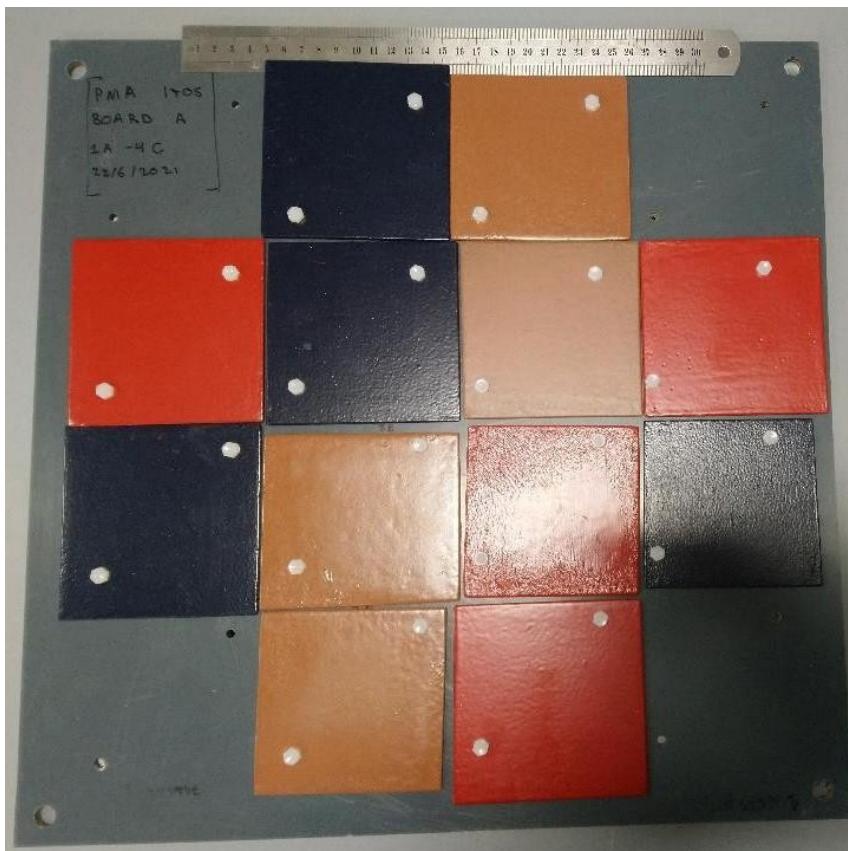


Abbildung 2: Trägerplatte mit vier identischen Platten jeder der drei Testbeschichtungen: Cruiser 250 (blau), Coppercoat (kupfer/braun) und Micron 350 (rot).

Nach dem Wiegen wurden die Platten auf einer Trägerplatte aus PVC mit vorgebohrten Löchern befestigt. Die Platten wurden mit Kunststoffmuttern und -schrauben (5 mm) befestigt. Zwei Trägerplatten wurden mit jeweils 12 Platten bestückt, d. h. vier Duplikate jeder Testbeschichtung ($n = 4$) (Abbildung 2). Diese beiden Trägerplatten dienten als unterschiedliche Behandlungen mit unterschiedlichen Trocknungszeiten vor der Prüfung (siehe Abschnitt 4.5).

Die Trägerplatten wurden dann am 23.Juni 2021 am Teststandort von PML Applications im Yachthafen von Millbay unter Wasser gesetzt. Die Trägerplatten wurden in horizontaler Position mit den Testplatten nach unten in einer Tiefe von 1,5 m unter Wasser gesetzt.

4.4 Testzeitpunkte

Es wurden drei Testzeitpunkte festgelegt:

- 2 Monate Untertauchen (23. August 2021),
- 4,5 Monate Untertauchen (8. November 2021) und
- 6,5 Monate Untertauchen (11. Januar 2022)

4.5 Wiederherstellungs- und Trocknungszeiten der Platten

Nach den vorab festgelegten Eintauchzeiten wurden die Trägerplatten zur Prüfung aus dem Yachthafen geborgen. Die Platten auf jeder der beiden Trägerplatten dienten als unterschiedliche Behandlung. Die Platten auf Trägerplatte A (n=4) durften vor der Prüfung nicht trocknen. Dies wurde erreicht, indem die Platten unmittelbar nach der Bergung von ihrer Trägerplatte entfernt und jeweils in beschriftete Zip-Lock-Beutel mit 20 ml gefiltertem Meerwasser gelegt wurden.

Die Platten auf der Trägerfolie B (n=4) wurden 4 Stunden lang bei Raumtemperatur (18 ± 2 °C) in einem temperaturgeregelten Raum trocknen. Der Grund für diese Behandlung war die Simulation eines Szenarios, in dem ein Schiff nicht sofort behandelt werden kann, um Bewuchs zu entfernen, sondern stattdessen zwischen den Gezeiten einige Stunden lang trocknen muss, bevor es mit einem Hochdruckreiniger gereinigt oder geschrubbt werden kann.

4.6 Standardisiertes Schrubben

Nach der Wiederherstellung wurden die Platten zunächst einem standardisierten Scheuertest unterzogen.

4.6.1 Beschreibung der Vorrichtung

Die standardisierte Scheueranlage bestand aus einem Orbitalenschüttler, der mit einem Außenrahmen und einer starren Aluminium-Deckplatte ausgestattet war (Abbildung 3).

Konkret wurden die Platten auf der Schüttelplatte (der Bodenplatte) des Orbitalenschüttlers mit doppelseitigem Klebeband fixiert. Um den Schüttler und die Bodenplatte herum wurde ein Außenrahmen mit vier senkrechten Stangen konstruiert, in den die Deckplatte eingeschoben wurde.

Die obere Platte (Abbildung 3B) wurde aus einer starren Aluminiumplatte mit 12 Taschen (20 mm Durchmesser, 5 mm Tiefe) hergestellt, in die die Scheuerschwämme eingesetzt wurden. In jede dieser Taschen wurden Klettverschlüsse geklebt, um sicherzustellen, dass die Scheuerschwämme während des Tests an ihrem Platz blieben. Das Gewicht der oberen Platte betrug 3,71 kg. Da die obere Platte aufgrund ihres Eigengewichts auf der unteren Platte auflag, sorgte dieses Gewicht für den Scheuerdruck und konnte durch Hinzufügen weiterer Gewichte auf der oberen Platte angepasst werden. In diesem Fall wurden jedoch keine zusätzlichen Gewichte hinzugefügt.

Die Scheuerschwämme wurden mit einem geschärften Kernbohrer aus einer größeren Platte (RS Components, Großbritannien, Artikelnummer: 898-8286) in Scheiben mit einem Durchmesser von 20 mm (7 mm Dicke) geschnitten.

Der Rotationsdurchmesser des Schüttlers betrug 20 mm. In Kombination mit den 20-mm-Scheuerschwämmen ergab sich eine scheibenförmige Scheuerfläche von 40 mm (Abbildung 3C).

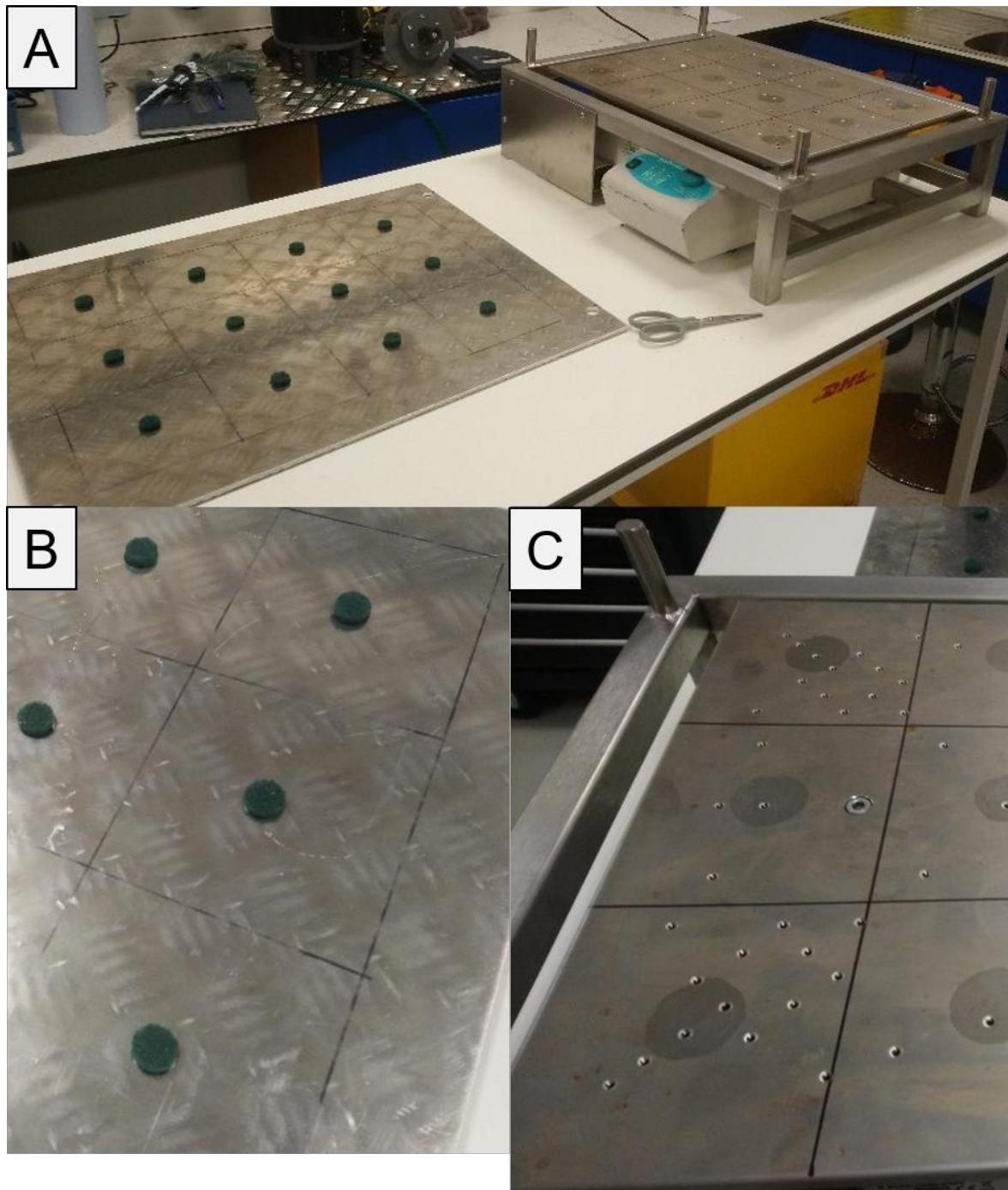


Abbildung 3: Scheuertestvorrichtung: A, Rüttler, Rahmen und Deckplatte; B, Detailansicht der Deckplatte mit befestigten Scheuerschwämmen; C, Detailansicht der Bodenplatte mit dem Scheuerbereich nach einem Scheuertest.

4.6.2 Testverfahren

- Die Platten wurden auf die Bodenplatte gelegt und 1 ml gefiltertes Meerwasser wurde in die Mitte der Platte gegeben.
- Frische Scheuerschwämme wurden in die Klettverschlusstaschen der Deckplatte gelegt, bevor diese auf die Platten aufgelegt wurde.
- Das Scheuern wurde 30 Sekunden lang mit einer Geschwindigkeit von 100 U/min durchgeführt.
- Nach dem Scheuern wurden alle Scheuerschwämme entfernt und in die beschrifteten Zip-Lock-Beutel mit 20 ml gefiltertem Meerwasser gegeben, das zuvor für den Transport der Platten vom Yachthafen zum Labor verwendet worden war.
- In den Zip-Lock-Beuteln wurden die Scheuerschwämme zehnmal zusammengedrückt, um alle während des Scheuerns absorbierten Beschichtungen und Metalle freizusetzen (Abbildung 4), aus den Beuteln entfernt und entsorgt.



Abbildung 4: Zip-Lock-Beutel und Scheuerschwämme nach dem Ausdrücken der während des Scheuertests absorbierten Beschichtungen.

4.7 Standardisierte Hochdruckreinigung

Nach dem Schrubben wurden die Platten einer Hochdruckreinigung unterzogen.

4.7.1 Beschreibung der Anlage

4.7.1.1 Hochdruckreiniger

- Der für diesen Test verwendete Hochdruckreiniger war ein Kärcher K4 Full Control.
- Der Hochdruckreiniger wurde mit seiner maximalen Druckleistung (130 Bar Nennwert) und dem Full Control Power Jet-Adapter verwendet. Dadurch entstand ein fächerförmiger Wasserstrahl, der eine Linie aus hochdruckgereinigtem Bereich auf der Platte hinterließ (siehe Abbildung 5).
- Der Hochdruckreiniger wurde an eine Frischwasserversorgung angeschlossen, und die Durchflussrate des Hochdruckreinigers betrug bei den verwendeten Einstellungen 90 ml s^{-1} ($\pm 10 \text{ ml}$).



Abbildung 5: Spur der Hochdruckreinigung auf einer mit Micron 350 beschichteten Testplatte. Der Kontrast des Bildes wurde zur besseren Übersichtlichkeit verstärkt.

4.7.1.2 Gehäuse

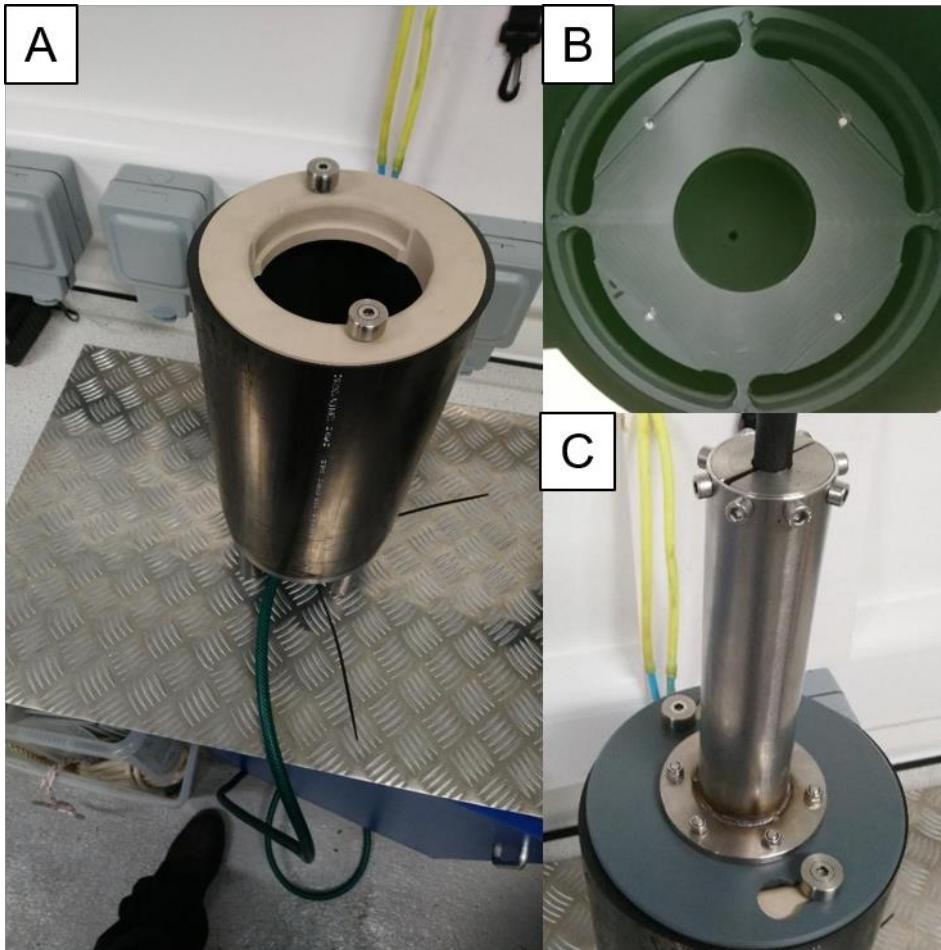


Abbildung 6: Standardisiertes Gehäuse für Hochdruckreiniger. A, Hauptkörper und Auslassschlauch; B, Blendenhalterung; C, Drehverschlussdeckel mit Hochdruckreiniger-Düse.

Das Gehäuse des Hochdruckreinigers bestand aus drei Hauptteilen, die in Abbildung 6 dargestellt sind. Dabei handelte es sich um den Hauptkörper (Abbildung 6A) mit dem Gehäusezylinder, der Aluminium-Bodenplatte und dem Auslassschlauch, den Plattenhalter (Abbildung 6B) mit einer 120 x 120 mm großen quadratischen Vertiefung zum Fixieren der Testplatten und den Deckel (Abbildung 6) mit der Hochdruckreinigerdüse und einem Drehverschlussmechanismus.

Sowohl der Plattenhalter als auch der Deckel stellten sicher, dass die Hochdruckreinigung in einem festen Aufprallwinkel (90°) und Abstand (150 mm) erfolgte, während der Hauptkörper und der Drehverschlussmechanismus dafür sorgten, dass das gesamte Abwaschwasser ohne Probenverlust gesammelt und analysiert werden konnte.

4.7.2 Prüfverfahren

- Nach dem standardisierten Schrubben wurden die Platten in den Halter des Hochdruckreinigers gelegt und der Deckel mit dem Drehverschluss verschlossen.
- Jede Platte wurde 3 Sekunden lang mit einem Hochdruckreiniger gereinigt, wobei die Zeit mit einem Timer gemessen wurde, und das abgewaschene Wasser wurde in vorab beschrifteten 1-Liter-PET-Flaschen aufgefangen.
- Anschließend wurden die Platten entfernt und wieder an der Trägerplatte befestigt.

Zwischen den Proben wurde das Gehäuse 5 Sekunden lang „leer“ mit einem Hochdruckreiniger gereinigt und das Wasser in einem Abfallbehälter aufgefangen, um die Unabhängigkeit zwischen den Proben zu gewährleisten. Nachdem alle Proben verarbeitet worden waren, wurden sechs Prozesskontrollen durchgeführt, bei denen eine Reinigung ohne Platten im Gehäuse durchgeführt wurde.

4.8 Handhabung und Lagerung nach der Probenahme

Nach Abschluss der Hochdruckreinigung wurden die 20 ml gefiltertes Meerwasser und die Rückstände von den Scheuerschwämmen (siehe Abschnitt 4.6.2) in die Probenflaschen gegeben (Abbildung 7). Die Probenflaschen wurden anschließend gründlich geschüttelt, und 50 ml wurden für Toxizitätstests entnommen und bei 4 °C gelagert. Das verbleibende Probenvolumen (~270 ml) wurde zur ICP-MS-Analyse auf Kupfer (Cu) und Zink (Zn) geschickt.

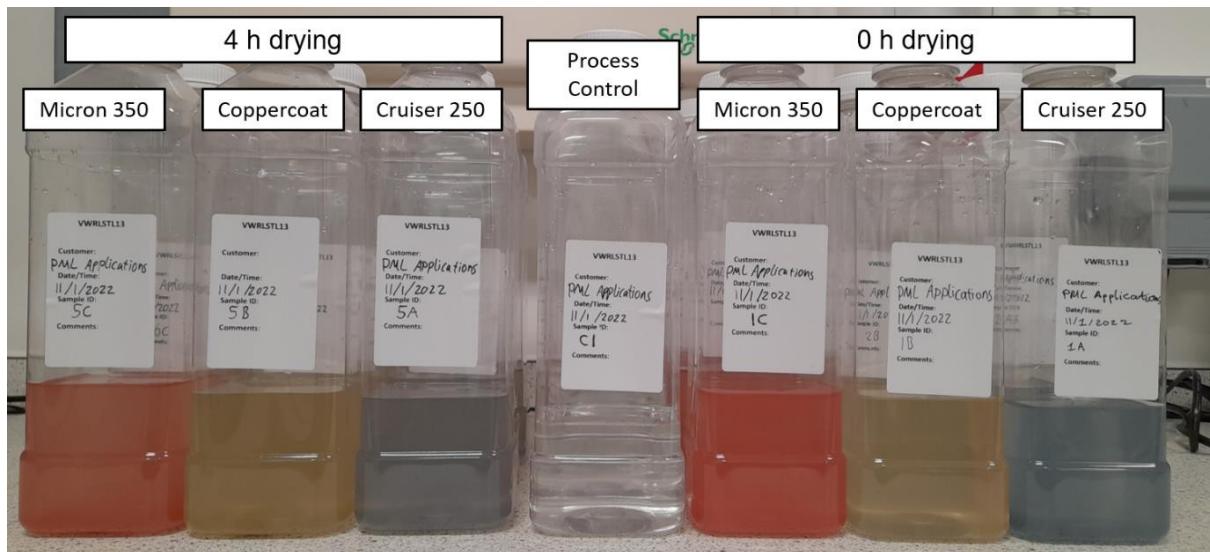


Abbildung 7: Probenflaschen mit Abwaschungen aus der Hochdruckreinigung und dem Schrubben (Probenahmestelle T3 – Januar 2022).

4.9 ICP-MS zur Metallerkennung

Die ICP-MS-Analyse wurde von einem Subunternehmer, ALS Environmental Ltd., durchgeführt. Als Matrix wurde Prozesswasser verwendet, und es kam das Verfahren WAS076 zum Einsatz. Gemäß dem Verfahrensprinzip: „Metalle werden nach erhitzter Auflösung in Gegenwart von Salpetersäure mittels ICP-MS bestimmt. Die Aufschlussvorbehandlung stellt sicher, dass alle suspendierten oder kolloidalen Formen in lösliche Formen umgewandelt werden.“ (https://www.alsenvironmental.co.uk/media-uk/method_statements/coventry/waste-water-inorganics/method-statement-was076.pdf).

4.10 Toxizitätstest

4.10.1 Testorganismen und Wachstumsbedingungen

Der Testorganismus war die ubiquitär vorkommende Mikroalge *Phaeodactylum tricornutum* Stamm CCAP1055/15, isoliert aus Blackpool, Großbritannien. Diese Art wurde aufgrund ihrer weltweiten Verbreitung, ihres robusten Wachstums und ihrer häufigen Verwendung in dieser Art von Tests ausgewählt (Cid et al., 1995; Internationale Organisation für Normung, 2016; Tovar-Sánchez et al., 2019; Wei et al., 2014).

Die Stammlagerkulturen wurden in gefiltertem Meerwasser f/2-Medium (FSW-f/2) gehalten (Guillard und Ryther, 1962). Die Kultivierung und die Toxizitätstests wurden in einem temperaturkontrollierten Wachstumsraum bei einer Temperatur von 21 °C und einem Licht-Dunkel-Zyklus von 16:8 Stunden durchgeführt. Die Lichtintensität betrug 20 (± 5) $\mu\text{mol PAR-Photonen m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4.10.2 Medienvorbereitung aus Waschwasser

„Washoff f/2“ wurde hergestellt, indem 20 g/l tropisches Aquariensalz zu den 50 ml Waschproben hinzugefügt wurden, die für Toxizitätstests aufbewahrt wurden, und durch Vortexen aufgelöst wurden, bevor 50 µl einer 1000-fach konzentrierten, steril gefilterten Mischung aus f/2-Nährstoffen, Spurenmetallen und Vitaminen hinzugefügt wurden. Washoff f/2 wurde in einem Kühlschrank bei 4 °C gelagert.

4.10.3 Aufbau der Toxizitätstests

Die Toxizitätstests wurden in 24-Well-Platten durchgeführt (Abbildung 8). Insgesamt wurden vier Well-Platten vorbereitet. Jede Well-Platte wurde mit Waschmedien aus einem Panel jeder Beschichtung und jeder Trocknungszeit in dreifacher Ausfertigung beimpft, was sechs Spalten für die verschiedenen Panels und drei Zeilen für die technischen Replikate für jedes Panel ergab. Die untere Zeile wurde mit den drei Waschmedien der Prozesskontrolle in doppelter Ausfertigung beimpft.

Das Funktionsvolumen jeder Vertiefung betrug 2 ml. In jede Vertiefung wurden 1,8 ml Waschmedium und 0,2 ml Algenkultur gegeben.

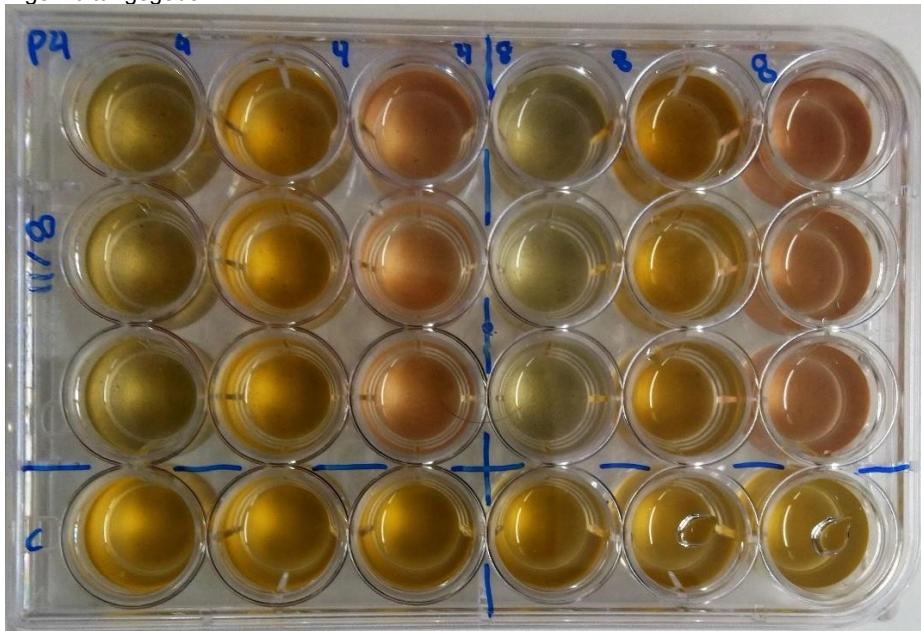


Abbildung 8: Beispiel einer Mikrotiterplatte für den Toxizitätstest nach 48 Stunden Inkubation. Die Platte ist in vier Kammern unterteilt: oben links – 0 Stunden Trocknung, oben rechts – 4 Stunden Trocknung, unten links – Kontrollen 1–3, unten rechts – Kontrollen 1–3 Replikate. Die Spalten von links nach rechts stehen für Cruiser 250, Coppercoat und Micron 350 für jede der beiden Trocknungszeiten. Die drei oberen Zeilen stehen für verschiedene technische Replikate für jede Beschichtung. Die untere Zeile steht für Prozesskontrollreplikate.

Alle Mikrotiterplatten wurden 48 Stunden lang in einem temperaturkontrollierten Wachstumsraum (siehe Abschnitt 4.10.1) inkubiert, wobei die Chlorophyllfluoreszenz nach 0, 24 und 48 Stunden aufgezeichnet wurde. Die Chlorophyllfluoreszenz wurde als Toxizitätsindikator gewählt, da sich die Chlorophyllfluoreszenz sowohl mit dem Wachstum als auch mit dem relativen Gesundheitszustand der Mikroalgen verändert. Darüber hinaus können Chlorophyllfluoreszenzdaten aufgrund ihres einzigartigen Fluoreszenzspektrums ohne Störungen durch andere Materialien im Abwasch, wie z. B. Farbe und Metallpartikel, aufgezeichnet werden.

4.10.4 Einrichtung des Plattenlesegeräts und Datenerfassung

Die Chlorophyllfluoreszenz wurde mit einem ClarioStar-Plattenlesegerät aufgezeichnet. Die Anregungswellenlänge betrug 480 nm und die Emissionswellenlänge 680 nm. Die Verstärkung wurde auf 1740 eingestellt und die Fokustiefe auf 9,6 mm.

Die Chlorophyllfluoreszenz wurde nach 0, 24 und 48 Stunden gemessen. Vor der Messung wurden die Algen durch Mischen jedes Wells mit einer Pipette resuspendiert.

4.11 Messung des Gesamtgewichtsverlusts

Nachdem alle drei Analysezeitpunkte durchgeführt worden waren, wurden alle Platten vorsichtig gereinigt, um Biofouling und Schlammb zu entfernen, bevor sie 48 Stunden lang bei 50 °C getrocknet wurden. Nach dem Trocknen wurden die Platten sofort gewogen und erneut, nachdem sie sich mehrere Wochen lang an die Umgebungsfeuchtigkeit angepasst hatten.

Die Feuchtigkeitsausgleichung war notwendig, da die Platten vor der ersten Wägung nicht getrocknet worden waren und daher die Luftfeuchtigkeit in die ersten Messungen einfloss. Durch den Ausgleich mit der Luftfeuchtigkeit vor der letzten Wägung wurde sichergestellt, dass die Schätzungen des Gewichtsverlusts so genau wie möglich waren.

Die Endgewichte wurden mit einer Feinwaage der Serie Ohaus PR (Empfindlichkeit 1 mg) aufgezeichnet.

4.12 Statistische Analyse

4.12.1 Metallgehalt des Abwaschwassers

Die aus der ICP-MS-Analyse abgeleiteten Metallkonzentrationen wurden aus den vier Wiederholungsplatten für jede Beschichtung gemittelt und als Balkendiagramme dargestellt. Für die Fehlerbalken wurde die Standardabweichung verwendet. Signifikante Unterschiede wurden mit einem Konfidenzniveau von 95 % ($\alpha = 0,05$) bewertet. Zur Bewertung signifikanter Unterschiede und zur Ableitung von p-Werten wurden zweiseitige t-Tests unter der Annahme ungleicher Varianzen verwendet.

4.12.2 Verarbeitung der Algenwachstumsdaten

Die Algenwachstumsraten wurden aus den Chlorophyllfluoreszenzdaten zwischen $t=24$ Stunden und $t=48$ Stunden berechnet. Die Wachstumsrate und die Verdopplungszeit wurden anhand der folgenden Gleichungen 1 und 2 berechnet:

Wachstumsrate Gleichung (1):

$$\mu = \frac{\ln(\frac{X_2}{X_1})}{t_2 - t_1}$$

wobei μ die Wachstumsrate, x_2 und x_1 die Chlorophyllfluoreszenz nach 48 h bzw. 24 h und t_2 und t_1 die jeweiligen Zeiten in Stunden bezeichnen.

Verdopplungszeitgleichung (2):

$$T_d = \frac{\ln(2)}{\mu}$$

T_d bezeichnet die Verdopplungszeit, während μ die Wachstumsrate bezeichnet.

5 Ergebnisse

5.1 Metallauswaschung und Auswirkungen der Trocknungszeit

5.1.1 Erster Zeitpunkt (2 Monate Eintauchen)

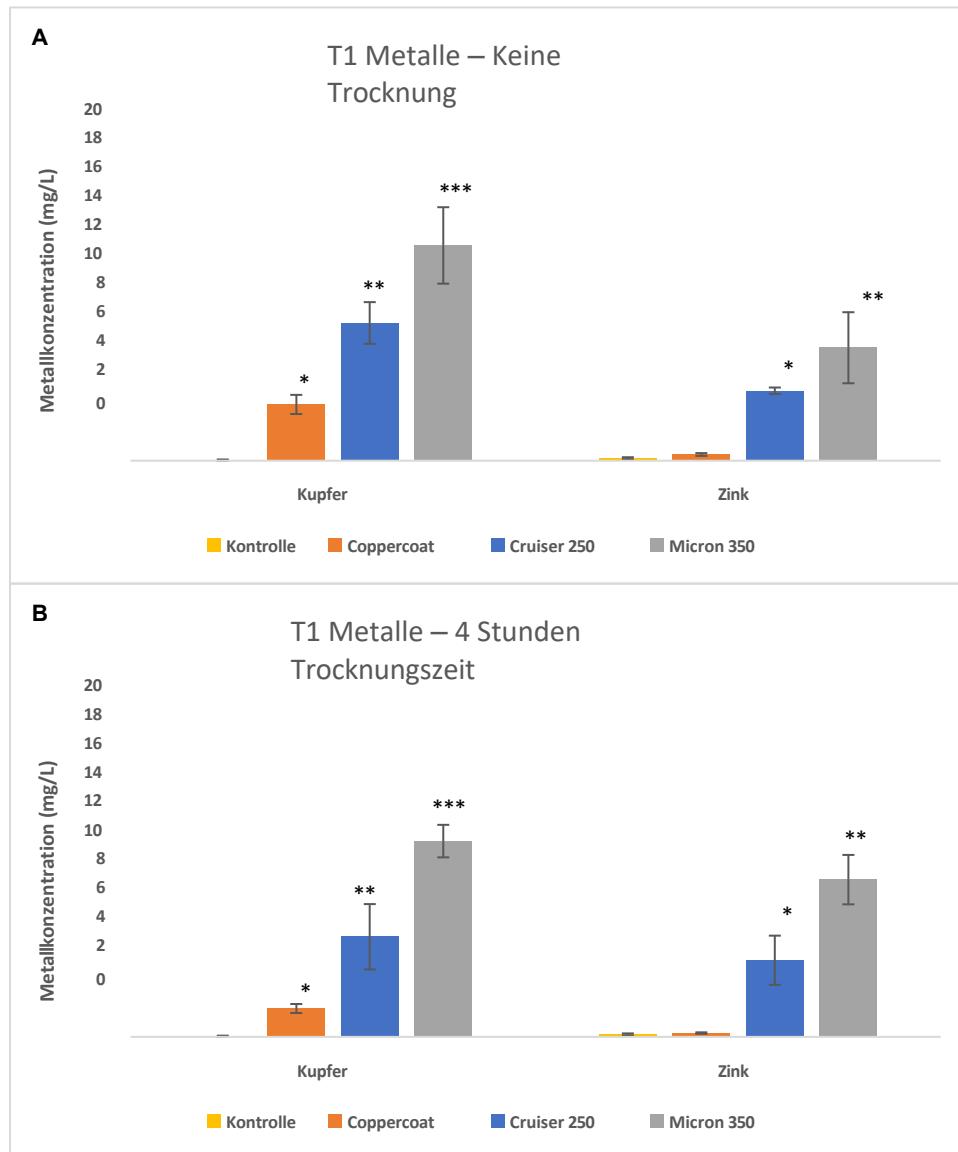
Mit zwei selbstpolierenden Beschichtungen (Cruiser 250, Micron 350 von Akzo Nobel) beschichtete Platten wurden mit der epoxidbasierten, harten AF-Beschichtung Coppercoat (Aquarius Marine Coatings) des Kunden verglichen. Vier identische Platten für jede Beschichtung wurden einer standardisierten Scheuerbehandlung unterzogen, gefolgt von einer Hochdruckreinigung, wobei das Abwaschwasser für die Metallanalyse (Cu und Zn) aufgefangen wurde. Abbildung 9 zeigt die Platten nach der Prüfung, während die Metallgehalte des Abwaschwassers in Tabelle 1, Abbildung 10 und Abbildung 11 zusammengefasst sind.



Abbildung 9: Repräsentatives Bild einer Trägerplatte und von Platten nach standardisiertem Scheuern, Hochdruckreinigung und Wiederzusammenbau nach dem Test. Blaue Platten stehen für Cruiser 250, braune/kupferfarbene Platten für Coppercoat und rote Platten für Micron 350. Beachten Sie die kreisförmigen Scheuerspuren und die linearen Hochdruckreinigungsspuren. Beachten Sie auch, dass die Behandlungen in allen Fällen stark genug waren, um alle Verschmutzungen aus den behandelten Bereichen zu entfernen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der ICP-MS-Ergebnisse für die Kupfer- und Zinkkonzentration für verschiedene Beschichtungen und Prozesskontrollen.

	Kupfer (mg/l)		Zink (mg/l)	
	Nein Trocknun g	4 h Trocknung	Nein Trocknen	4 h Trocknen
Prozesssteuerung	0,037	0,037	0,140	0,140
Kupferbeschichtung	3,175	1,600	0,350	0,215
Kreuzer 250	7,775	5,650	3,950	4,325
Micron 350	12,150	11,050	6,375	8,875

**Abbildung 10:** Kupfer- und Zinkgehalt des Abwaschwassers nach standardisierter Reinigung und Hochdruckreinigung. A: Platten, die sofort und ohne Trocknen verarbeitet wurden, und B: Platten, die 4 Stunden lang trocknen konnten. Die Fehlerbalken stellen ± 1 Standardabweichung von vier wiederholten Platten dar ($n=4$). Sternchen stehen für Gruppen mit signifikanten Unterschieden in der Metallkonzentration zwischen Beschichtungen für ein bestimmtes Metall und Trocknungszeit ($p>0,05$).

Bei beiden Behandlungen (null Stunden Trocknung und vier Stunden Trocknung) und beiden Metallen (Cu und Zn) wies Coppercoat immer einen signifikant niedrigeren ($p<0,05$) Metallgehalt auf als Cruiser 250 oder Micron 350 (Abbildung 10).

Nach identischer Behandlung zeigte Coppecoat eine um 59,2 % bis 73,9 % geringere Kupferauswaschung im Waschwasser als Cruiser 250 bzw. Micron 350 (0 Stunden Trocknung) und eine um 71,7 % bis 85,5 % geringere Kupferauswaschung im Waschwasser als Cruiser 250 bzw. Micron 350 (4 Stunden Trocknung).

In Bezug auf Zink zeigte Coppecoat keine Zinkfreisetzung über den Werten der Prozesskontrolle ($p > 0,05$). Dies liegt hauptsächlich daran, dass Coppecoat im Gegensatz zu den beiden Vergleichsbeschichtungen kein Zink als Wirkstoff in seiner Formulierung enthält.

Die Auswirkungen der Trocknungszeit auf die Metallauswaschung nach standardisierter Reinigung und Hochdruckreinigung sind in Abbildung 11 zusammengefasst.

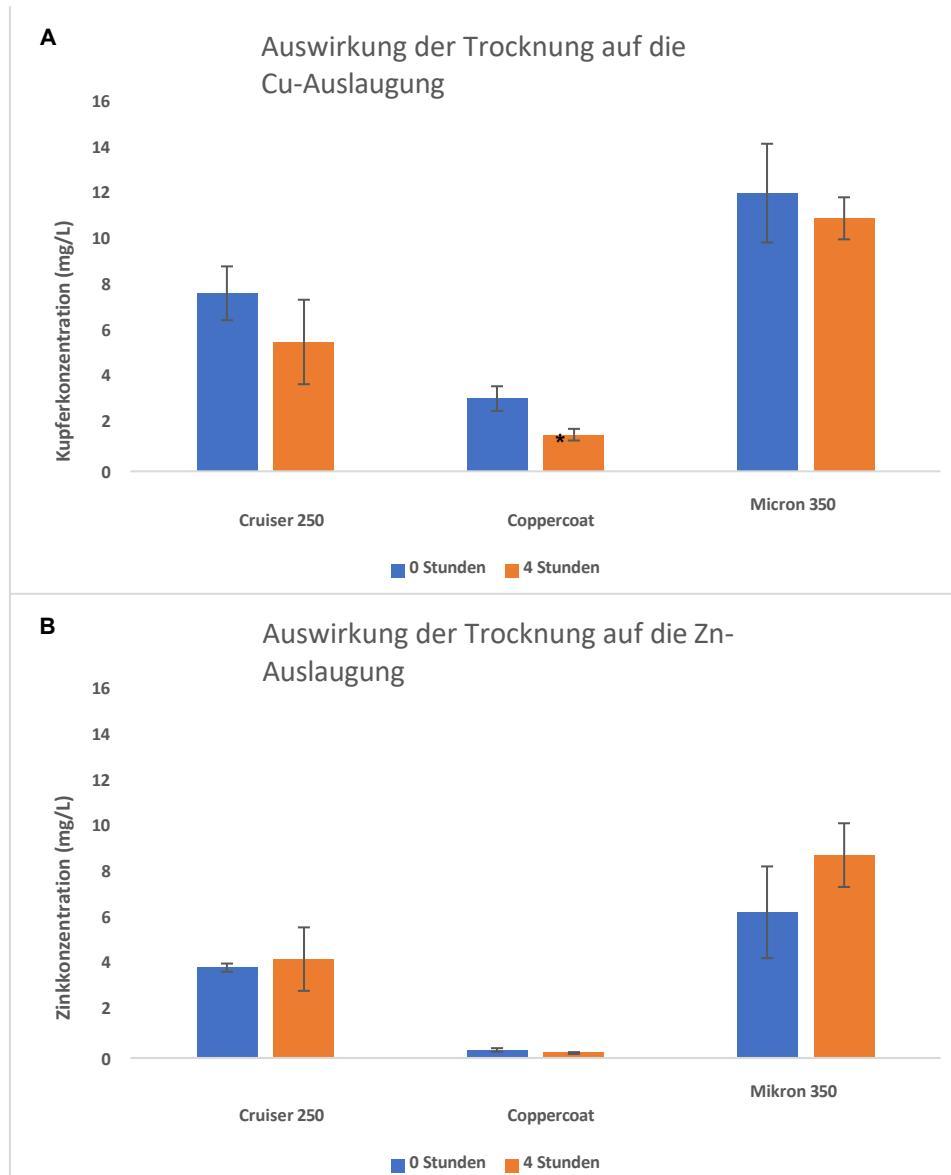


Abbildung 11: Vergleich der Trocknungswirkung auf den Kupfer- (A) und Zinkgehalt (B) des Abwaschwassers nach standardisierter Reinigung und Hochdruckreinigung auf Coppercoat und zwei selbstpolierenden AF-Beschichtungen. Die Fehlerbalken stellen ± 1 Standardabweichung von vier Wiederholungsplatten dar ($n=4$). Sternchen stehen für Gruppen mit signifikanten Unterschieden in der Metallkonzentration zwischen den Trocknungszeiten für ein bestimmtes Metall und eine bestimmte Beschichtung ($p>0,05$).

Alle drei Beschichtungen zeigten nach vierstündiger Trocknungszeit eine Verringerung der durchschnittlichen Kupferkonzentration im Abwaschwasser (Abbildung 11). Allerdings zeigte nur Coppercoat eine statistisch signifikante Verringerung ($p<0,011$) des Kupfergehalts nach der Trocknung, während die anderen innerhalb der Fehlermarge des Versuchs lagen.

Umgekehrt zeigten die Zinkwerte nach vier Stunden Trocknung bei den beiden selbstpolierenden Beschichtungen im Durchschnitt einen nicht signifikanten Anstieg und bei Coppercoat einen leichten Rückgang. Aufgrund der häufigen Verwendung in Laborumgebungen und beim Versand sind geringe Unsicherheiten bei den Messungen der Zinkkonzentration möglich (Kim et al., 2015). Alle diese Veränderungen lagen jedoch innerhalb der experimentellen Fehlergrenze, sodass in diesem Fall keine Aussagen über einen tatsächlichen Einfluss der Trocknungszeit getroffen werden können.

5.1.2 Zweiter Zeitpunkt (4,5 Monate Eintauchen)

Die zweite Zeitpunktprüfung und -analyse erfolgte nach 4,5 Monaten vollständiger Eintauchzeit der beschichteten Platten. Auf Wunsch des Kunden wurde der Scheuerbereich während dieser Testrunde in die obere linke Ecke jeder Platte verlegt, um eine Überschneidung mit dem Druckwaschbereich zu vermeiden (siehe Abbildung 12). Die Ergebnisse dieser Analyse stimmten weitgehend mit den Mustern überein, die bei den ersten Zeitpunkttests beobachtet wurden (zusammengefasst in Tabelle 2).

Im Einzelnen:

- Coppercoat setzte deutlich weniger Kupfer frei als die beiden getesteten SPCs (Abbildung 13).
- Der Unterschied war beträchtlich: Coppercoat setzte 79 % bis 88 % weniger Kupfer frei als die getesteten SPCs.
- Coppercoat setzte nicht mehr Zink frei als die Prozesskontrolle, während beide SPCs erhebliche Mengen an Zink freisetzen (Abbildung 13).
- Die Trocknungszeit hatte in den meisten Fällen keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die Metallfreisetzung (Abbildung 14).

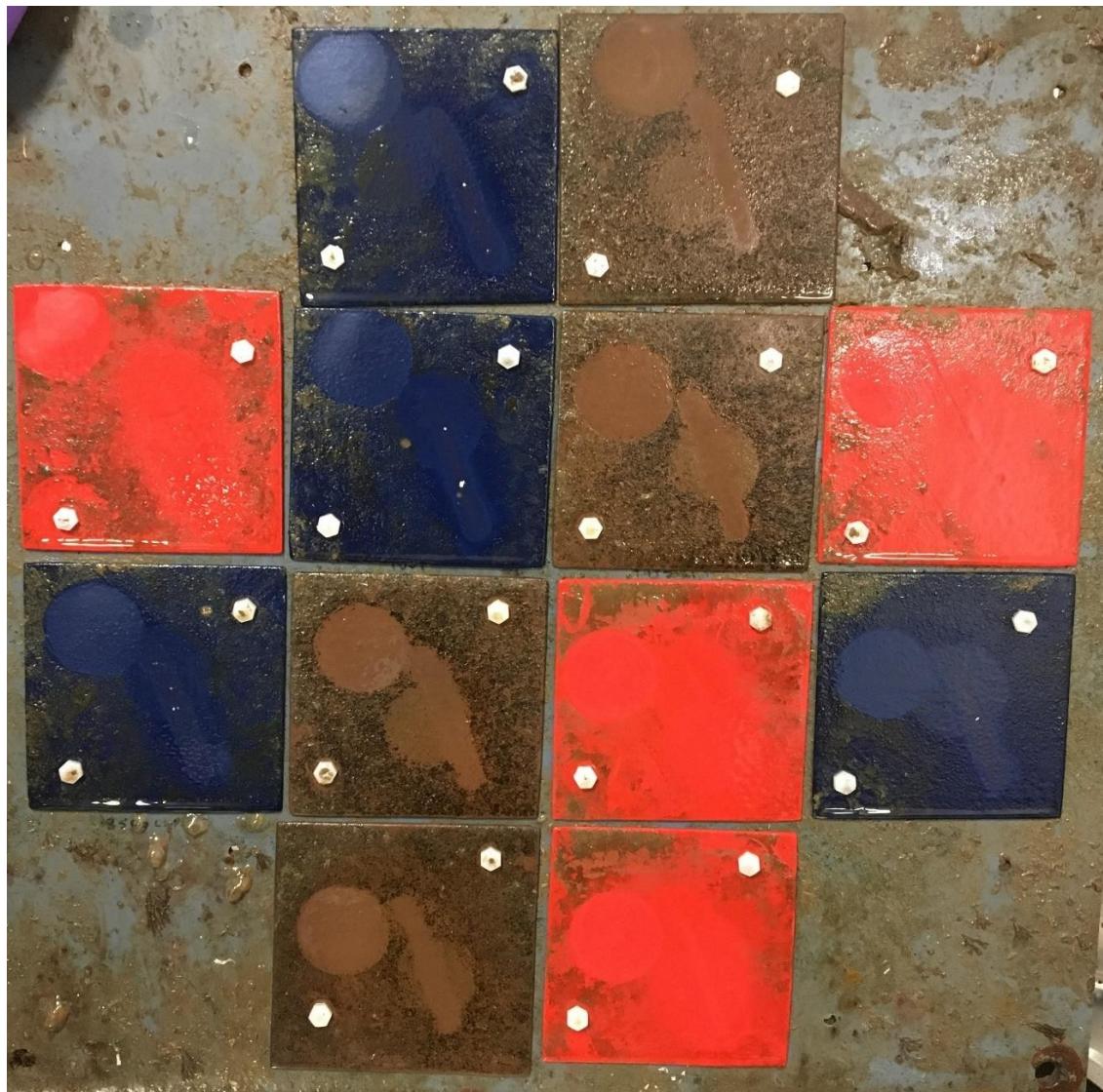


Abbildung 12: Repräsentatives Bild der Rückseitenfolie und der Paneele nach standardisiertem Schrubben, Hochdruckreinigung und Nachprüfung nach dem zweiten Testzeitpunkt. Blaue Paneele stehen für Cruiser 250, braune/kupferfarbene Paneele für Coppercoat und rote Paneele für Micron 350. Beachten Sie den Schrubbereich, der zum zweiten Zeitpunkt verschoben wurde, um sich nicht mit dem Hochdruckreinigungsbereich zu überschneiden.

Tabelle 2: Zusammenfassung von Zeitpunkt 2 (T2), ICP-MS-Ergebnisse für die Kupfer- und Zinkkonzentration für verschiedene Beschichtungen und Prozesskontrollen.

	Kupfer (mg/L)		Zink (mg/L)	
	Nr. Trocknung	4 h Trocknung	Nein Trocknen	4 h Trocknen
Prozesssteuerung	0,157	0,157	0,277	0,28
Coppercoat	1,88	2,20	0,31	0,38
Cruiser 250	11,05	10,53	9,38	7,93
Micron 350	14,88	19	14,33	15,82

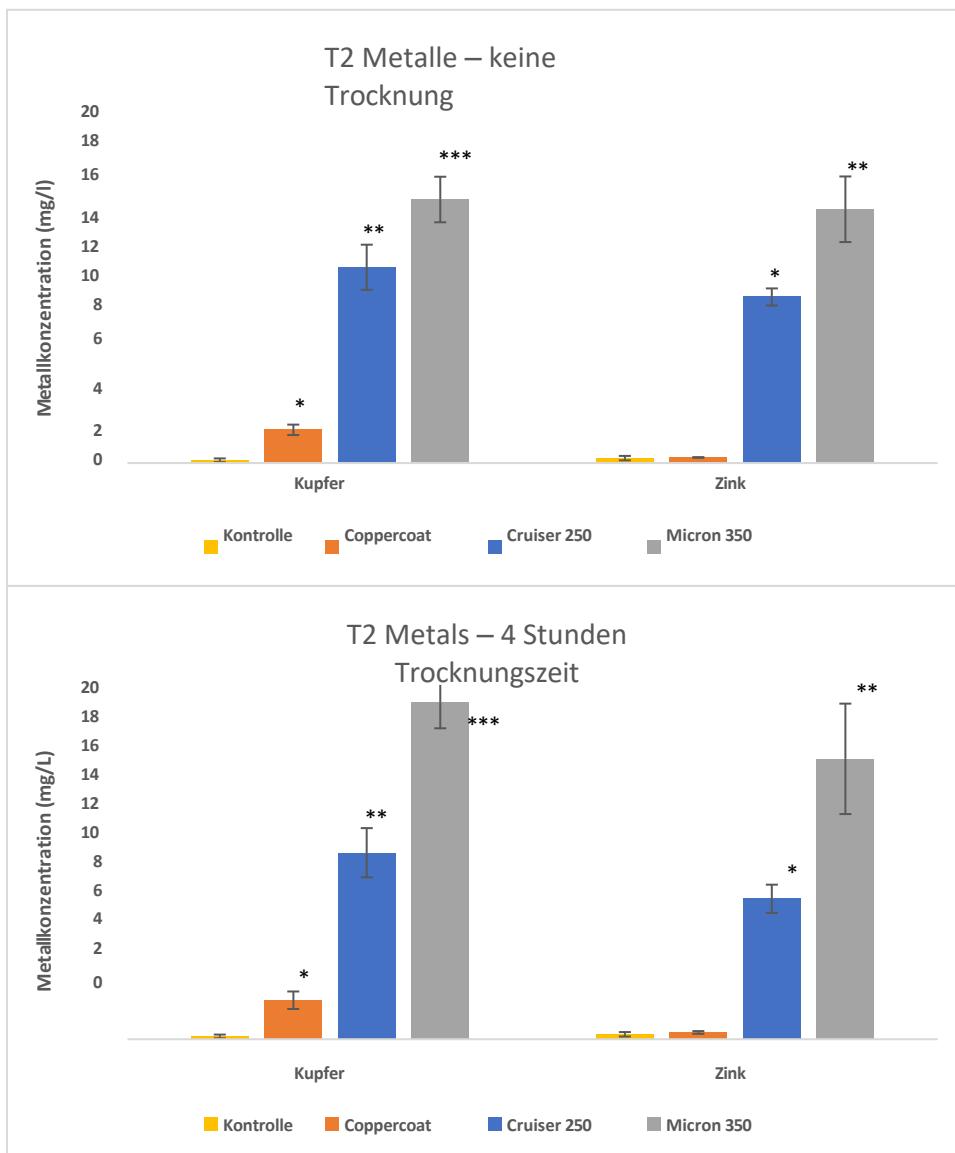


Abbildung 13: Kupfer- und Zinkgehalt des Abwaschwassers nach standardisierter Reinigung und Hochdruckreinigung. A: Platten, die sofort und ohne Trocknen verarbeitet wurden, und B: Platten, die 4 Stunden lang trocknen konnten. Die Fehlerbalken stellen ± 1 Standardabweichung von vier wiederholten Platten dar ($n=4$). Sternchen stehen für Gruppen mit signifikanten Unterschieden in der Metallkonzentration zwischen Beschichtungen für ein bestimmtes Metall und Trocknungszeit ($p>0,05$).

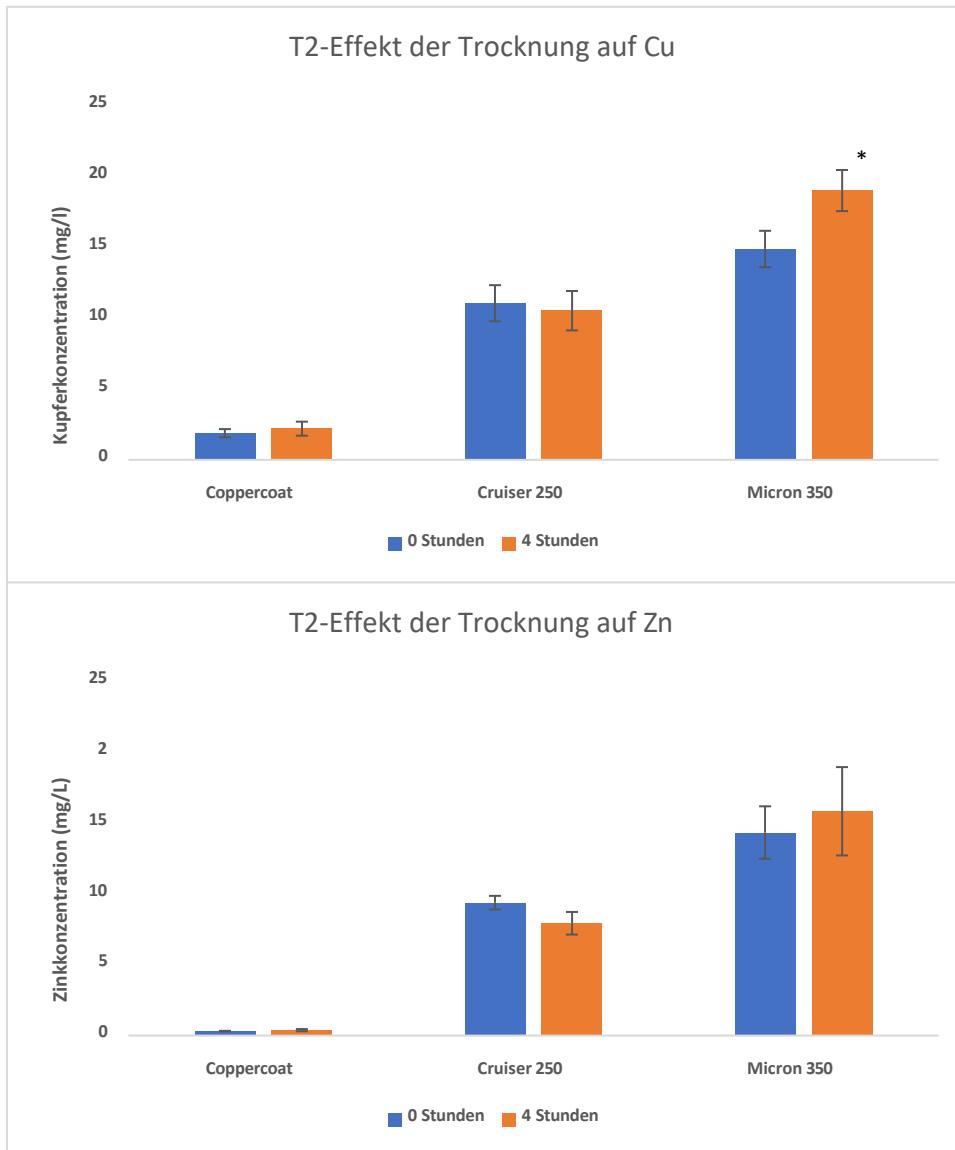


Abbildung 14: T2-Vergleich der Trocknungswirkung auf den Kupfer- (A) und Zinkgehalt (B) des Abwaschwassers nach standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigen auf Coppercoat und zwei selbstpolierenden AF-Beschichtungen. Die Fehlerbalken stellen ± 1 Standardabweichung von vier wiederholten Platten dar ($n=4$). Sternchen stehen für Gruppen mit signifikanten Unterschieden in der Metallkonzentration zwischen den Trocknungszeiten für ein bestimmtes Metall und eine bestimmte Beschichtung ($p>0,05$).

5.1.3 Dritter Zeitpunkt (6,5 Monate Eintauchen)

Der dritte und letzte Testzeitpunkt fand nach 6,5 Monaten vollständiger Eintauchzeit der beschichteten Platten statt. Die Ergebnisse dieser Analyse stimmten weitgehend mit den Mustern der ersten beiden Testzeitpunkte überein, jedoch wurden bei diesem letzten Testzeitpunkt einige bemerkenswerte Unterschiede festgestellt.

Ähnliche Muster im Verhalten der Beschichtungen wurden in Bezug auf folgende Aspekte beobachtet:

- Coppercoat setzte in allen Fällen bis auf einen (aufgrund einer metallarmen Probe von Micron 350, die später erläutert wird) deutlich weniger Kupfer frei als die beiden getesteten SPCs (Abbildung 19).
- Der Unterschied war beträchtlich: Coppercoat setzte 66 % bis 70 % weniger Kupfer frei als die getesteten SPCs.

- Coppercoat setzte nicht mehr Zink frei als die Prozesskontrolle, während beide SPCs erhebliche Mengen an Zink freisetzen (Abbildung 19).
- Die Trocknungszeit hatte in den meisten Fällen keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die Metallfreisetzung (Abbildung 20).

Im Vergleich zu den beiden anderen Zeitpunkten wurden jedoch auch einige deutliche Unterschiede festgestellt. Im Einzelnen:

- Drei von vier Cruiser 250-Platten wiesen nach dem letzten Testzeitpunkt Bereiche mit Beschichtungsabbau auf, an denen das weiße Substrat unter der blauen Beschichtung zu sehen war (siehe Pfeile, Abbildung 15).
- Die durchschnittlichen Metallauslaugungswerte (Tabelle 3) waren im Allgemeinen niedriger als zu den ersten beiden Zeitpunkten (Tabelle 1 und Tabelle 2). Dies könnte auf eine Verringerung der Antifouling-Leistung beider SPCs nach wiederholten Tests hindeuten, dies wurde jedoch nicht speziell getestet.
- Eine Wiederholung von Micron 350 (8 °C – 4 Stunden Trocknung) ergab unerwartete Ausreißerwerte mit Metallgehalten, die denen der Kontrolle ähnelten. Dies könnte ebenfalls auf eine Abnutzung der Beschichtung hindeuten.

Tabelle 3: Zusammenfassung von Zeitpunkt 3 (T3), ICP-MS-Ergebnisse für die Kupfer- und Zinkkonzentration für verschiedene Beschichtungen und Prozesskontrollen.

	Kupfer (mg/L)		Zink (mg/L)	
	Nr. Trocknung	4 h Trocknung	Nein Trocknen	4 h Trocknen
Prozesssteuerung	0,079	0,079	0,383	0,383
Cruiser 250	3,975	3,450	6,125	4,900
Coppercoat	1,250	1,055	0,495	0,428
Mikron 350	4,225	3,140	9,175	4,075

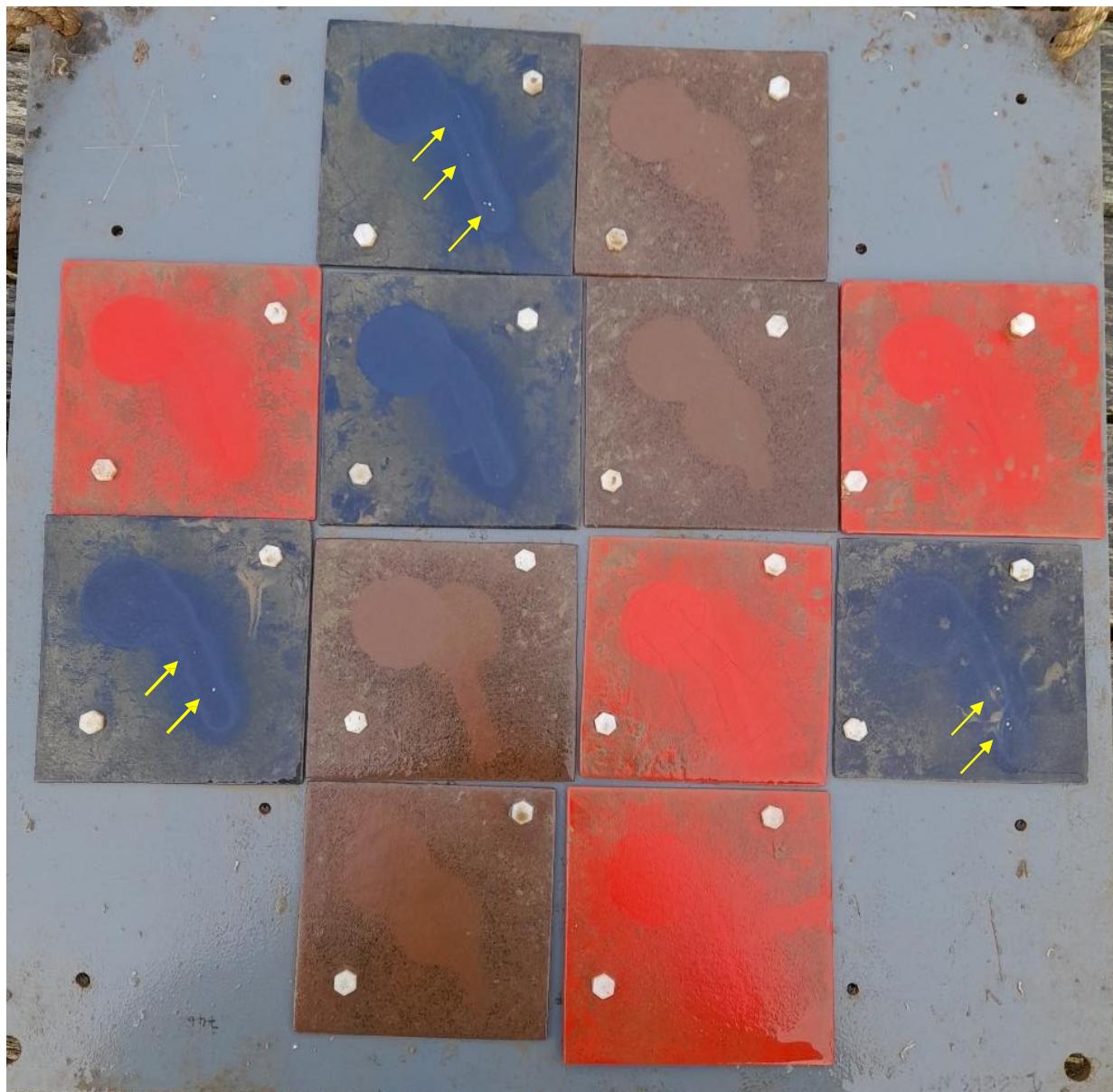


Abbildung 15: Repräsentatives Bild der Rückseitenfolie und der Paneele nach standardisiertem Schrubben, Hochdruckreinigung und Nachprüfung nach dem dritten Testzeitpunkt. Blaue Paneele stehen für Cruiser 250, braune/kupferfarbene Paneele für Coppercoat und rote Paneele für Micron 350. Gelbe Pfeile markieren Bereiche mit Beschichtungsabrieb auf Cruiser 250-Paneeelen, d. h. Bereiche, in denen das Substrat sichtbar war.



Abbildung 16: Repräsentatives Nahbild einer Cruiser 250-Platte nach drei simulierten Reinigungsvorgängen (Scheuern und Hochdruckreinigung), abschließender Reinigung von Biofouling und Trocknung. Beachten Sie die runde Markierung des standardisierten Schrubbens oben links auf der Platte und die lineare Markierung des standardisierten Hochdruckreinigens in der Mitte bis unten rechts auf der Platte. Beachten Sie auch, dass diese Beschichtung durch die Hochdruckreinigung so weit entfernt wurde, dass das Substrat nach dem dritten Hochdruckreinigungszyklus sichtbar wurde (weiße Flecken im Bereich der Hochdruckreinigung).

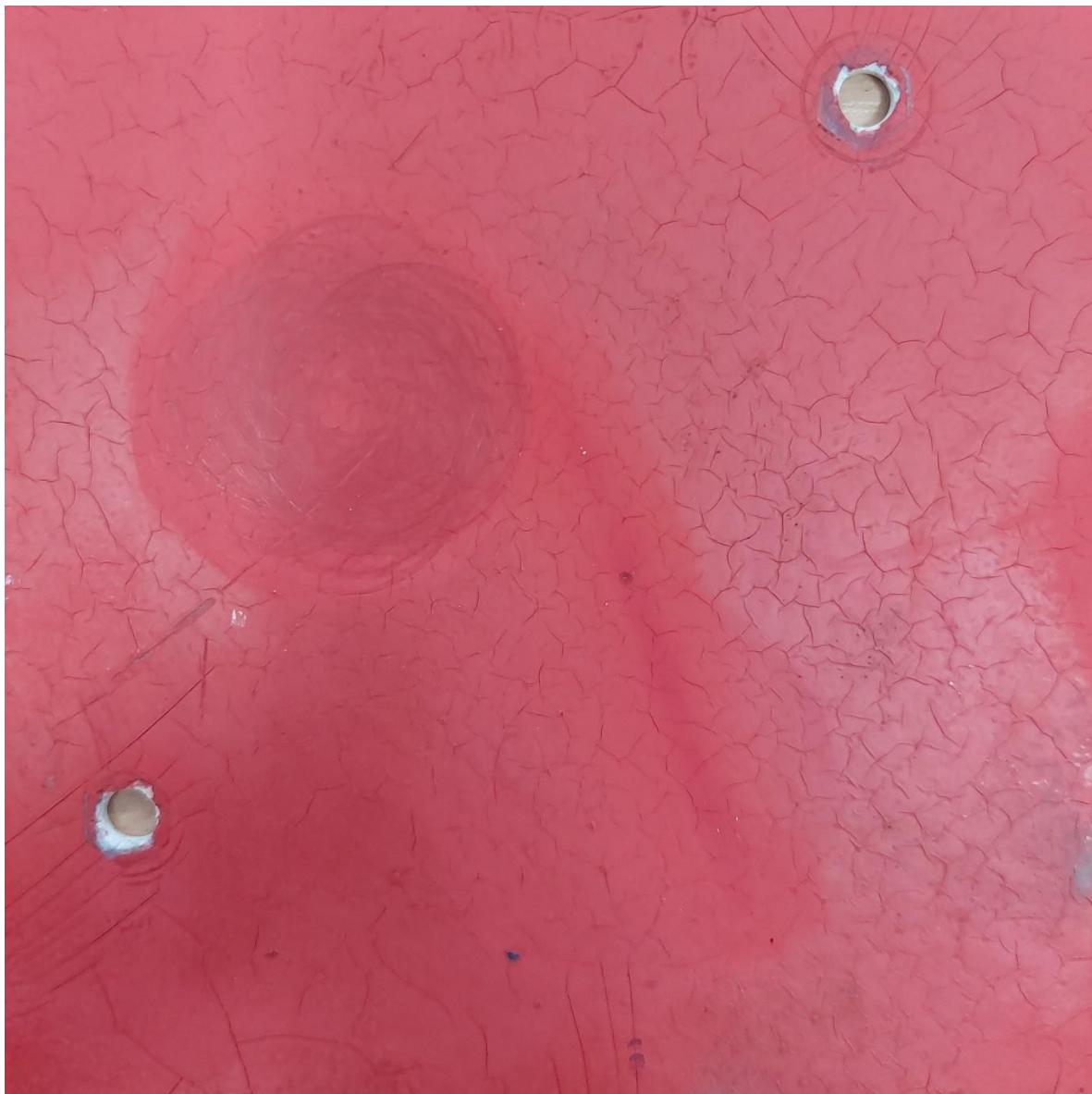


Abbildung 17: Repräsentatives Nahbild einer Micron 350-Platte nach drei simulierten Reinigungsvorgängen (Schrubben und Hochdruckreinigung), abschließender Reinigung von Biofouling und Trocknung. Beachten Sie die runde Markierung des standardisierten Schrubbens oben links auf der Platte und die lineare Markierung der standardisierten Hochdruckreinigung in der Mitte bis unten rechts auf der Platte.

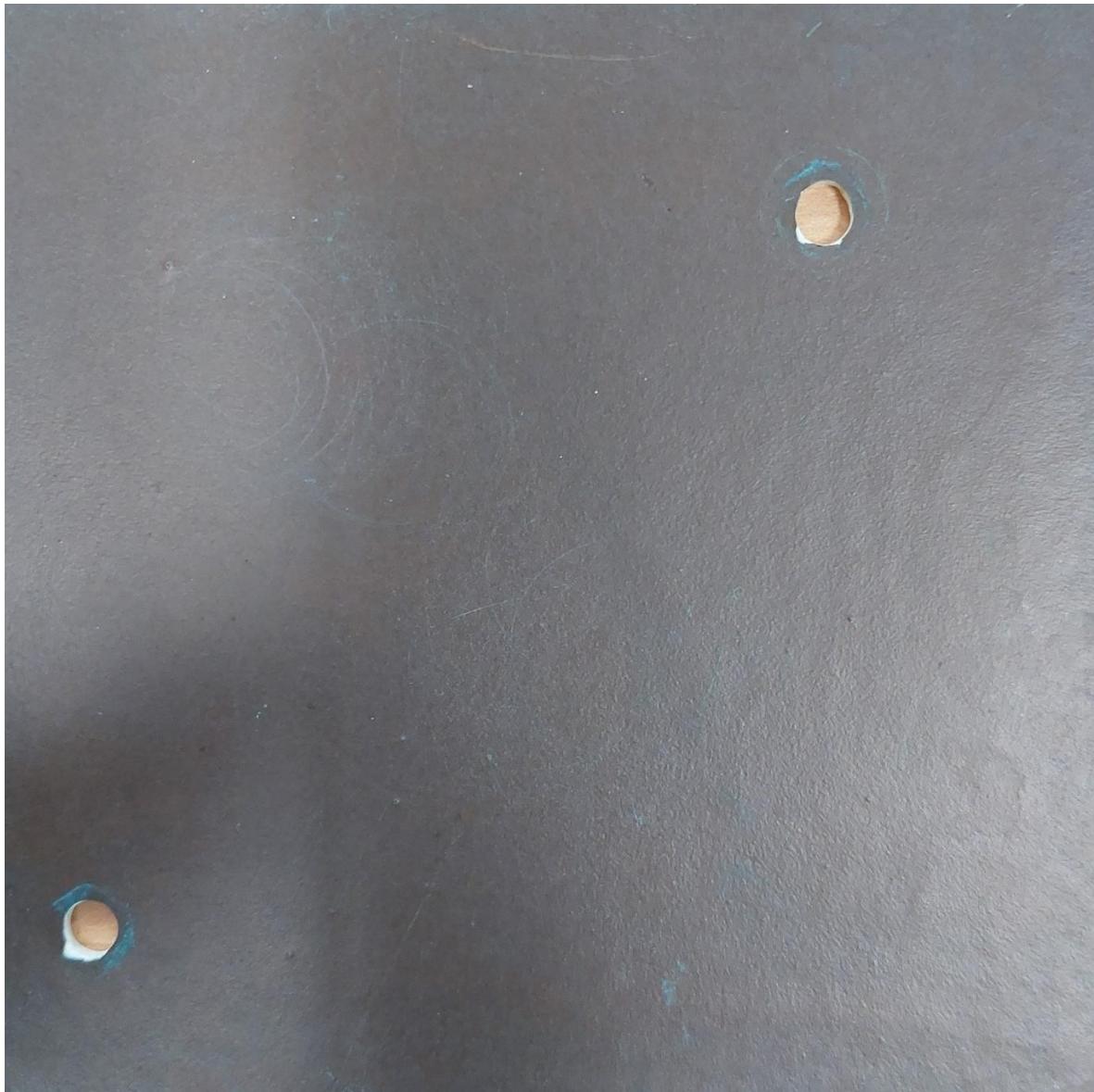


Abbildung 18: Repräsentatives Nahbild einer Coppercoat-Platte nach drei simulierten Reinigungsvorgängen (Schrubben und Hochdruckreinigung), abschließender Reinigung von Biofouling und Trocknung. Beachten Sie die sehr schwache runde Markierung durch standardisiertes Schrubben oben links auf der Platte und das vollständige Fehlen einer Hochdruckreinigungsmarkierung im Gegensatz zu den getesteten SPC-Beschichtungen.

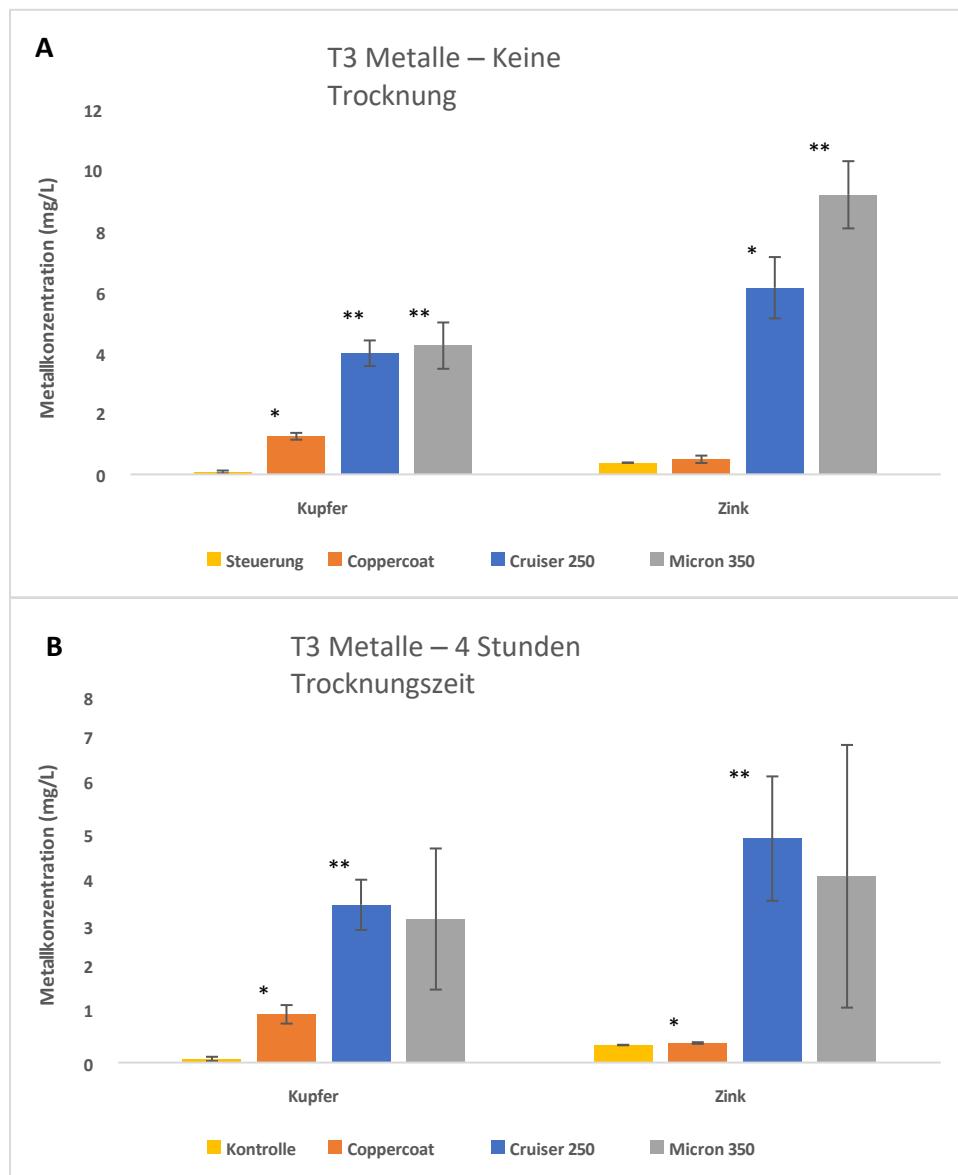


Abbildung 19: Kupfer- und Zinkgehalt des Abwaschwassers nach standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigung während des dritten Testzeitpunkts. A: Platten, die sofort verarbeitet wurden, ohne trocknen zu können, und B: Platten, die 4 Stunden lang trocknen konnten. Die Fehlerbalken stellen ± 1 Standardabweichung von vier wiederholten Platten ($n=4$) dar. Sternchen stehen für Gruppen mit signifikanten Unterschieden in der Metallkonzentration zwischen Beschichtungen für ein bestimmtes Metall und Trocknungszeit ($p>0,05$). Beachten Sie, dass Micron 350 nach 4 Stunden Trocknung (B) keinen signifikanten Unterschied zu den anderen Behandlungen aufwies, da eine der vier wiederholten Proben einen sehr geringen Metallgehalt aufwies.

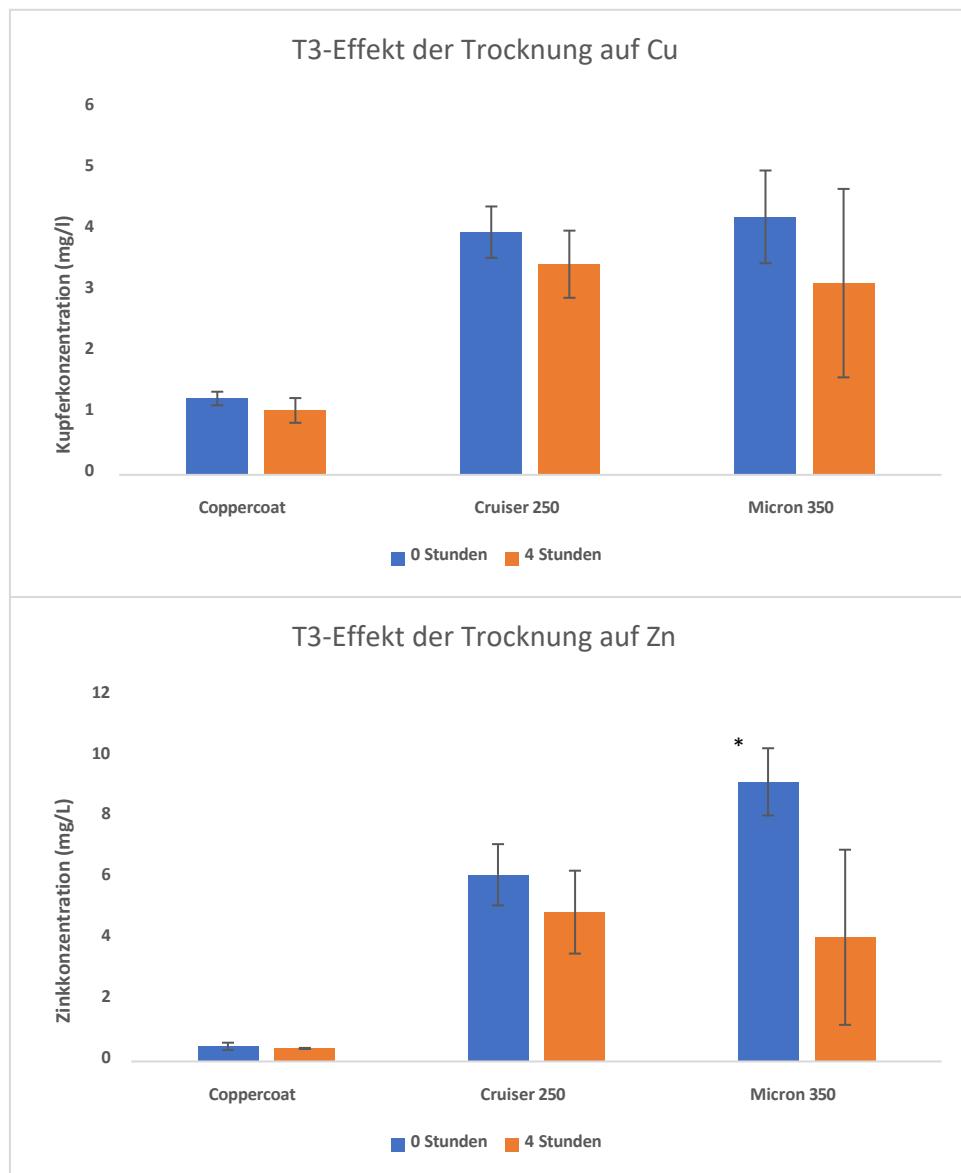


Abbildung 20: T3-Vergleich der Trocknungswirkung auf den Kupfer- (A) und Zinkgehalt (B) des Abwaschwassers nach standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigen auf Coppercoat und zwei selbstpolierenden AF-Beschichtungen. Die Fehlerbalken stellen ± 1 Standardabweichung von vier wiederholten Platten dar ($n=4$). Sternchen stehen für Gruppen mit signifikanten Unterschieden in der Metallkonzentration zwischen den Trocknungszeiten für ein bestimmtes Metall und eine bestimmte Beschichtung ($p>0,05$).

5.2 Akuter Toxizitätstest

Akute Toxizitätstests wurden an der Modellmikroalgenart *Phaeodactylum tricornutum* durchgeführt. Die Chlorophyllfluoreszenz wurde als Indikator für das Wachstum herangezogen, da die Stärke der Chlorophyllfluoreszenz sowohl ein Indikator für das Wachstum als auch für die Gesundheit ist. Toxizität kann sich in Form einer Verringerung der Wachstumsrate (Wachstumsrate > 0 , aber deutlich niedriger als bei der Kontrollgruppe), einer Wachstumshemmung (Wachstumsrate ~ 0) oder einer Mortalität der Organismen (Wachstumsrate < 0) äußern.

5.2.1 Erster Zeitpunkt (2 Monate Unterwasser)

Die Ergebnisse des Toxizitätstests, der aus der simulierten Reinigung der Platten nach 2 Monaten Eintauchen resultierte, sind in Abbildung 21 zusammengefasst. Kurz gesagt zeigten die Abwaschungen von Coppercoat-Platten keine

messbare Toxizität bei dieser Methode im Vergleich zur Prozesskontrolle, während die beiden anderen getesteten Beschichtungen eine signifikante Verringerung der Wachstumsraten zeigten (Abbildung 21). Es gab jedoch einen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Beschichtungen, wobei Micron 350 stets zu niedrigeren Wachstumsraten führte als Cruiser 250. Dies steht im Einklang mit den Metallgehalten im Abwaschwasser (Abschnitt 5.1.1), wo Micron 350 in den meisten Fällen eine höhere Metallauswaschung aufwies als Cruiser 250-Platten (Abbildung 10).

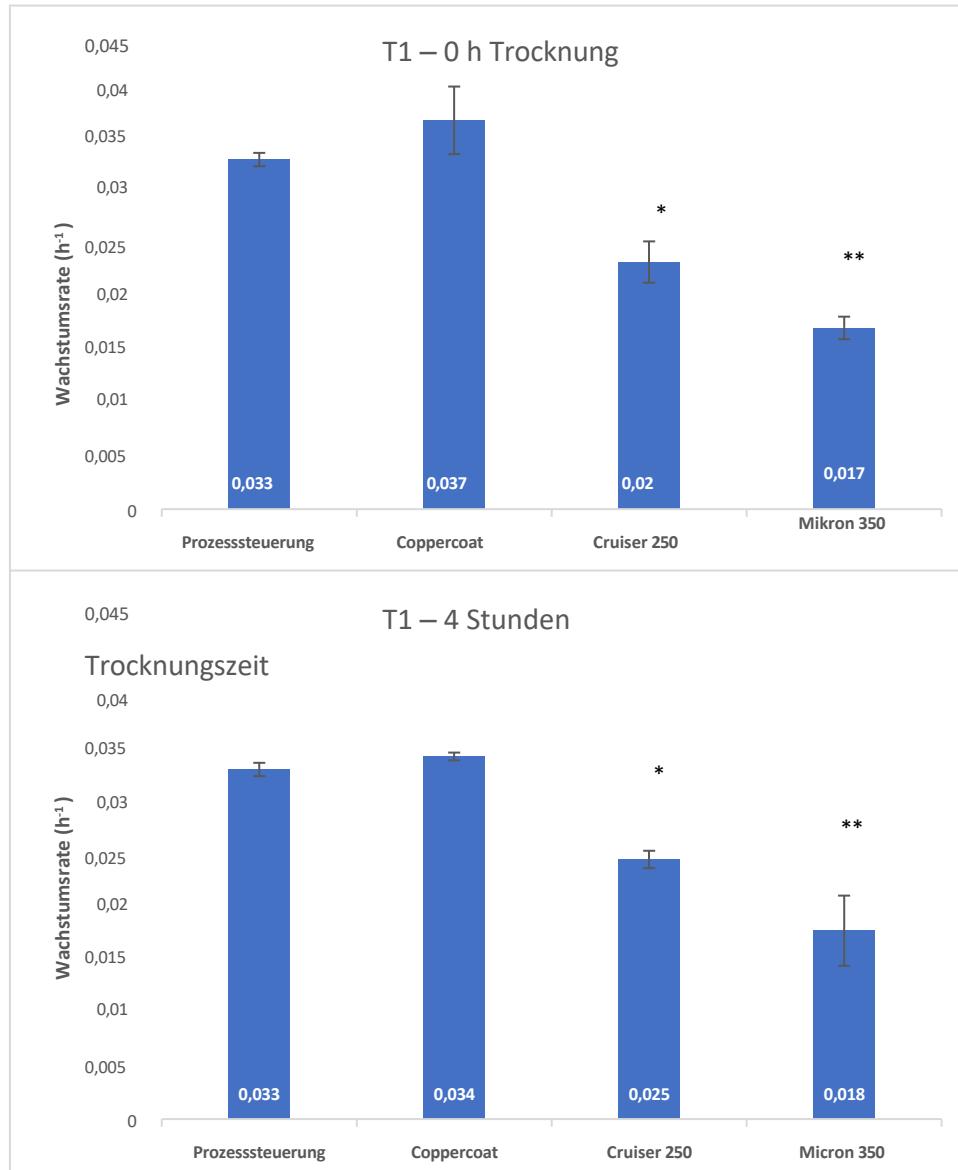


Abbildung 21: Wachstumsrate von *Phaeodactylum tricornutum*, basierend auf der Chlorophyllfluoreszenz, nach 48-stündiger Inkubation in f/2-ASW-Medien aus standardisierten Abwaschungen und Hochdruckreinigungen von Platten, die mit verschiedenen Beschichtungen versehen waren, nach 2 Monaten Untertauchen im Feld. Oben: sofort verarbeitete Platten (0 Stunden Trocknungszeit) und unten: Platten, die vor der simulierten Reinigung 4 Stunden lang trocknen konnten. Die Höhe der Balken und die Zahl an der Basis jedes Balkens stellen Durchschnittswerte dar. Die Fehlerbalken stellen ± 1 Standardabweichung von vier Wiederholungen ($n=4$) für die beschichteten Platten und drei Wiederholungen ($n=3$) für die Prozesskontrollen. Sternchen kennzeichnen Gruppen mit signifikanten Unterschieden ($p<0,05$) zwischen den Beschichtungen für jede Trocknungsbehandlung.

Die Trocknungszeit hatte keinen Einfluss auf die Toxizität der Abwaschungen für keine der getesteten Beschichtungen, da alle Unterschiede in den Wachstumsraten zwischen keiner Trocknungszeit und vier Stunden Trocknung innerhalb der Fehlermarge für diesen Versuch lagen ($p>0,05$).

5.2.2 Zweiter Zeitpunkt (4,5 Monate Eintauchen)

Die Ergebnisse des Toxizitätstests nach 4,5 Monaten Eintauchen spiegelten sowohl hinsichtlich der absoluten Wachstumsraten als auch hinsichtlich der Unterschiede zwischen Beschichtungen und Trocknungszeiten sehr genau die Ergebnisse nach 2 Monaten wider. Die Ergebnisse des zweiten Toxizitätstests sind in Abbildung 22 zusammengefasst.

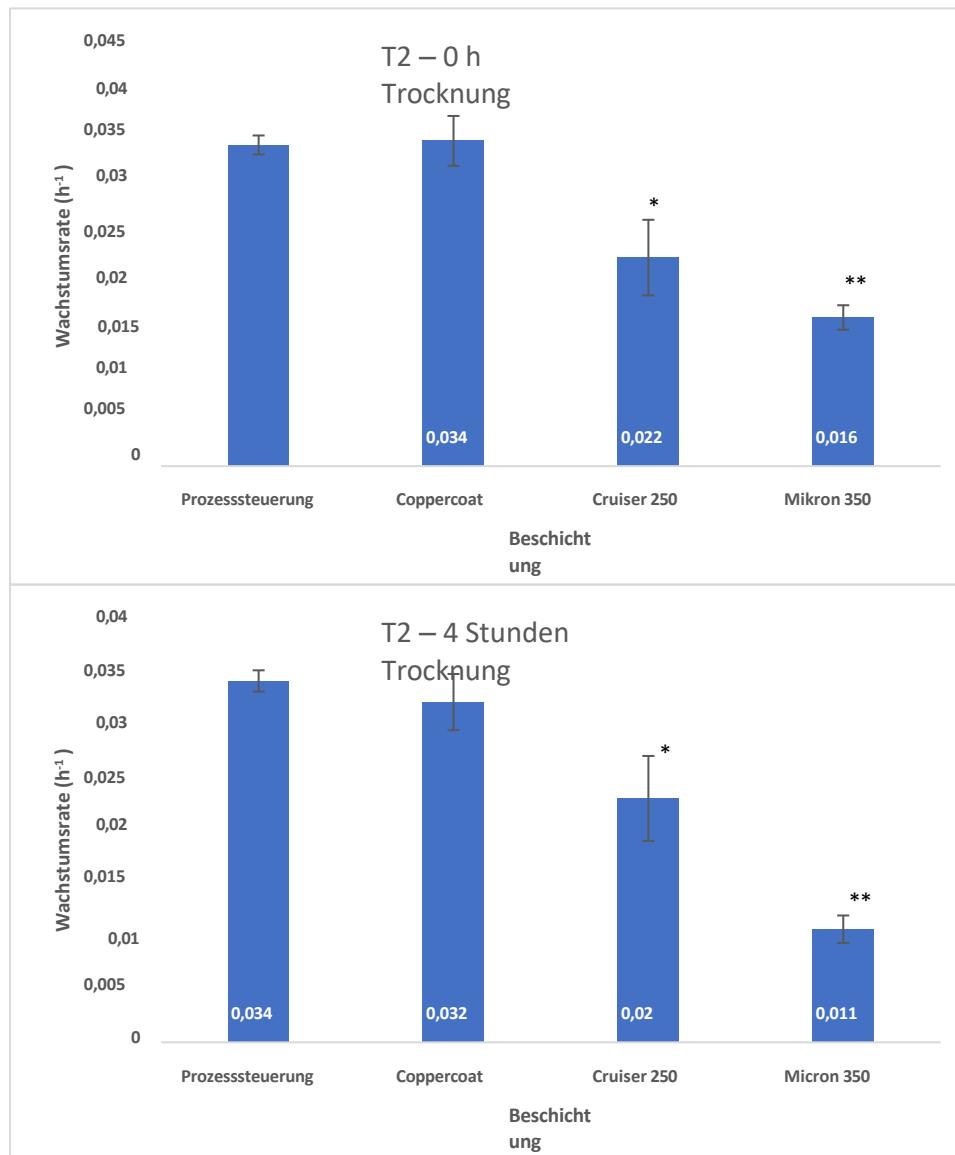


Abbildung 22: Wachstumsrate von *Phaeodactylum tricornutum*, basierend auf der Chlorophyllfluoreszenz, nach 48-stündiger Inkubation in f/2-ASW-Medien aus standardisierten Abwaschungen und Hochdruckreinigungen von Platten, die mit verschiedenen Beschichtungen versehen waren, nach 4,5 Monaten Untertauchen im Feld. Oben: sofort verarbeitete Platten (0 Stunden Trocknungszeit) und unten: Platten, die vor der simulierten Reinigung 4 Stunden lang trocknen konnten. Die Höhe der Balken und die Zahl an der Basis jedes Balkens stellen Durchschnittswerte dar. Die Fehlerbalken stellen ± 1 Standardabweichung von vier Wiederholungen (n=4) für die Beschichtungsplatten und drei Wiederholungen (n=3) für die Prozesskontrollen. Sternchen kennzeichnen Gruppen mit signifikanten Unterschieden ($p<0,05$) zwischen den Beschichtungen für jede Trocknungsbehandlung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Abwaschungen von Coppercoat zu Wachstumsraten führten, die sich nicht signifikant von der Prozesskontrolle unterschieden, und somit keine Toxizität für den Testorganismus zeigten, wie anhand der hier beschriebenen Methoden festgestellt wurde. Die Abwaschungen von Cruiser 250 und Micron 350 führten zu signifikant niedrigeren Wachstumsraten als die Kontrolle und Coppercoat. Darüber hinaus ergaben die Abwaschungen von Micron 350 niedrigere Wachstumsraten als Cruiser 250.

Wie im ersten Toxizitätstest gab es bei keiner der in diesem Versuch getesteten Beschichtungen einen signifikanten Unterschied zwischen 0 Stunden Trocknung und vier Stunden Trocknung.

5.2.3 Dritter Zeitpunkt (6,5 Monate Unterwasseraufenthalt)

Toxizitätstests, die an T3-Abwaschungen durchgeführt wurden, spiegelten die reduzierten Metallwerte der beiden SPCs wider, die zusammen mit Coppercoat getestet wurden (siehe Abschnitt 5.1.3). Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 23 zusammengefasst.

Zwar waren die Wachstumsraten für Cruiser 250 und Micron 350 im Vergleich zur Prozesskontrolle und zu Coppercoat geringer, doch waren diese Unterschiede nicht so ausgeprägt wie in den ersten beiden Zeitpunkten, und die Verringerung der Wachstumsrate war nur in einem Fall statistisch signifikant (Micron 350 – keine Trocknung).

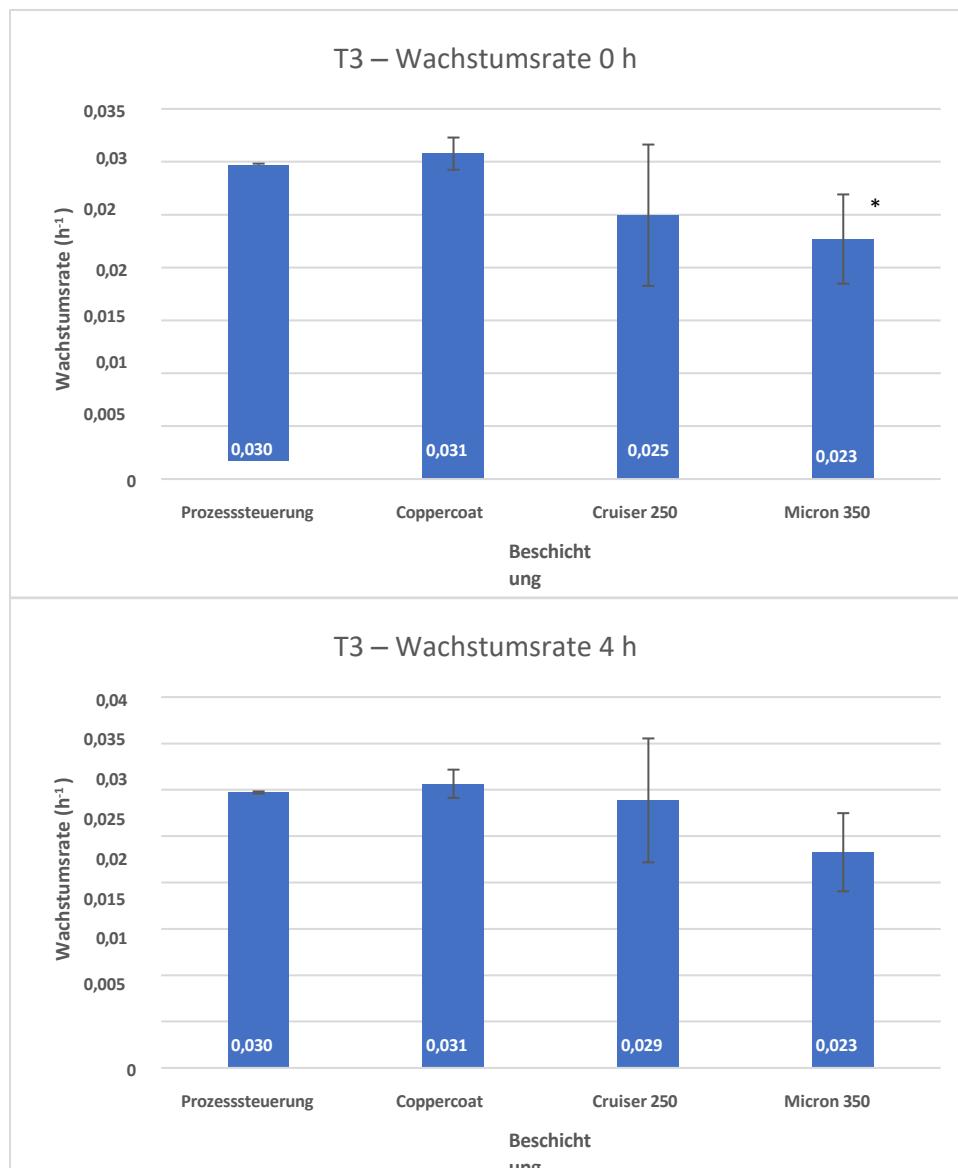


Abbildung 23: Wachstumsrate von *Phaeodactylum tricornutum*, basierend auf der Chlorophyllfluoreszenz, nach 48-stündiger Inkubation in f/2-ASW-Medien aus standardisierten Abwaschungen und Hochdruckreinigungen von Platten, die mit verschiedenen Beschichtungen versehen waren, nach 6,5 Monaten (T3) Untertauchen im Feld. Oben: sofort bearbeitete Platten (0 Stunden Trocknungszeit) und unten: Platten, die vor der simulierten Reinigung 4 Stunden lang trocknen konnten. Die Höhe der Balken und die Zahl an der Basis jedes Balkens stellen Durchschnittswerte dar. Die Fehlerbalken stellen ± 1 Standardabweichung von vier Wiederholungen ($n=4$) für die beschichteten Platten und drei Wiederholungen ($n=3$) für die Prozesskontrollen. Sternchen kennzeichnen Gruppen mit signifikanten Unterschieden ($p<0,05$) zwischen den Beschichtungen für jede Trocknungsbehandlung.

5.3 Gewichtsverlust der Platten

Das Gewicht der Platten wurde zu Beginn und am Ende des Versuchs gemessen. Der Gewichtsverlust für verschiedene Beschichtungen und Trocknungszeiten ist in Abbildung 24 dargestellt. Der Gewichtsverlust ist ein guter Indikator für die allgemeine „Weichheit“ der Beschichtung, wobei eine geringere Gewichtsänderung auf eine härtere Beschichtung hinweist, bei der insgesamt weniger Material (Wirkstoffe, Biozide, Farbpartikel usw.) von der Beschichtung in das Waschwasser übergeht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Coppercoat im Vergleich zu den beiden getesteten SPCs deutlich weniger Gewicht verlor. Dieser geringere Gewichtsverlust war ebenfalls sehr groß, wobei Coppercoat einen um 82 % bis 86 % geringeren Gewichtsverlust aufwies. Dies entspricht der während des Versuchs beobachteten Verringerung der Kupferauswaschung (59 % bis 88 %, siehe Abschnitt 5.1).

Das Trocknen führte in allen Fällen zu einem geringeren Gewichtsverlust, wobei zwei davon statistisch signifikant waren (Coppercoat und Cruiser 250).

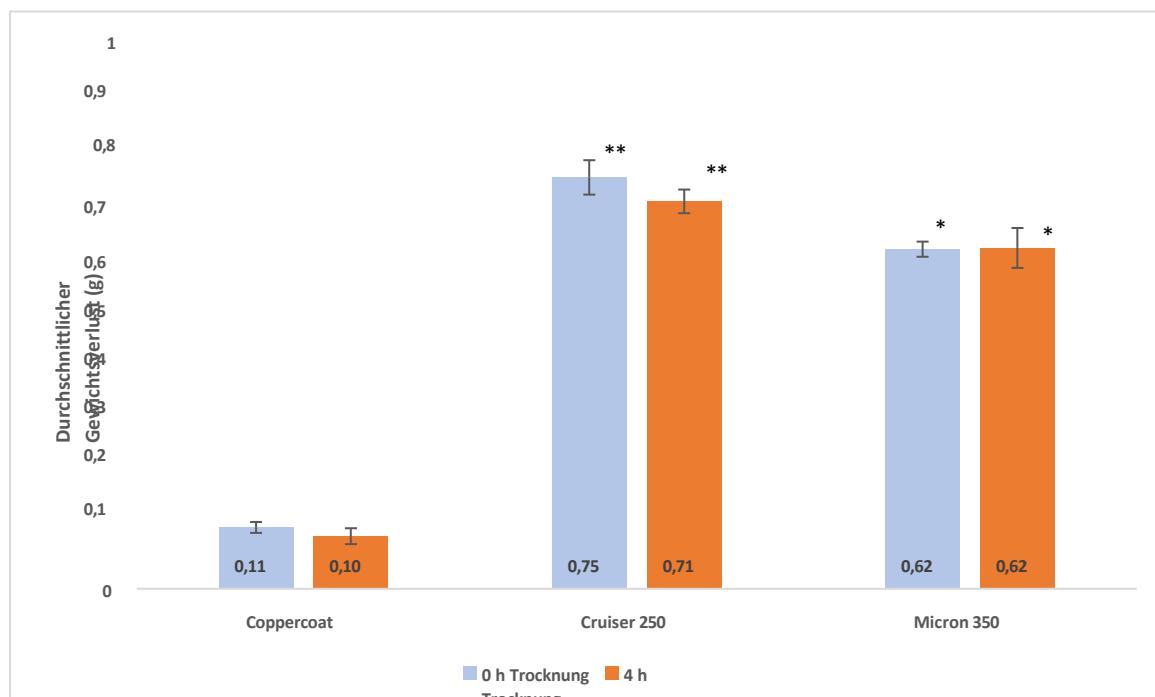


Abbildung 24: Gewichtsverlust der Platten mit verschiedenen Beschichtungen nach drei Runden standardisiertem Schrubben und Hochdruckreinigen. Die Balkenhöhe entspricht dem Durchschnitt (n=4) und die Fehlerbalken entsprechen ± 1 Standardabweichung. Sternchen kennzeichnen signifikante Gruppen, d. h. Balken mit unterschiedlicher Anzahl von Sternchen kennzeichnen Durchschnittswerte, die sich signifikant voneinander unterscheiden ($p<0,05$).

6 Diskussion und Schlussbemerkungen

6.1.1 Allgemeine Schlussfolgerungen

In dieser Studie wurde deutlich, dass Coppercoat eine harte Beschichtung ist und im Vergleich zu selbstpolierenden Beschichtungen sehr unterschiedlich auf simulierte Reinigungen reagiert.

Coppercoat wies weniger Kupfer- und Zinkverlust auf und zeigte insgesamt einen geringeren Gewichtsverlust, wenn es denselben simulierten Reinigungsbedingungen wie zwei selbstpolierende Beschichtungen ausgesetzt wurde.

Das Coppercoat-Abwaschwasser zeigte ebenfalls keine akute Toxizität gegenüber der Mikroalge *Phaeodactylum tricornutum*, während die beiden anderen SPCs einige Anzeichen von Toxizität aufwiesen, was sich in einer signifikanten Verringerung der Wachstumsrate zeigte.

Die beiden getesteten SPCs zeigten gegen Ende des Versuchs Anzeichen einer Beeinträchtigung der Beschichtungsintegrität, die sich in einer geringeren Metallauswaschung und Stellen mit „Abblättern“ der Beschichtung äußerte. Dieser Versuch war jedoch nicht darauf ausgelegt, die allgemeine Haltbarkeit oder Langlebigkeit der getesteten Beschichtungen zu prüfen.

Es ist wichtig, die Ergebnisse dieses Versuchs als Vergleich zwischen Beschichtungen zu betrachten, die denselben standardisierten Behandlungen unterzogen wurden, und nicht als eigenständige Ergebnisse.

Daher soll dieser Bericht keine Aussagen über die Gesamtumweltbelastung der getesteten Beschichtungen treffen.

6.1.2 Nützlichkeit von *Phaeodactylum tricornutum* als Testorganismus und Extrapolation der Toxizitätsergebnisse auf andere Organismen

Das abgewaschene Coppercoat war weniger toxisch als die beiden getesteten SPCs. Dieses Ergebnis war angesichts der großen Unterschiede in der Metallkonzentration zwischen den abgewaschenen Beschichtungen zu erwarten.

Allerdings schien auch das Abwaschen von Coppercoat keine toxische Wirkung auf das Wachstum von *Phaeodactylum* zu haben. Dies war unerwartet, da die in Coppercoat-Abwaschungen festgestellten Kupferkonzentrationen zu einer messbaren Verringerung der Wachstumsrate oder sogar zu einer vollständigen Hemmung hätten führen müssen (Cid *et al.*, 1995; Reiriz *et al.*, 1994; Wei *et al.*, 2014).

Tatsächlich war keiner der Abwaschungen toxisch genug, um die Sterblichkeit oder eine vollständige Wachstumshemmung des Testorganismus zu verursachen. Obwohl diese Toxizitätswerte viel niedriger sind als in einigen Veröffentlichungen angegeben (z. B. Cid *et al.*, 1995), wurde bereits zuvor über eine ähnlich geringe Kupferoxizität berichtet (Wei *et al.*, 2014). Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das in diesem Versuch anfallende Abwaschwasser von Natur aus einen hohen Gehalt an organischem Kohlenstoff aus vorhandenen Ablagerungen auf den Platten sowie an organischen Polymeren in den Beschichtungen aufweist. Diese können die Bioverfügbarkeit von Kupfer verringern (Wei *et al.*, 2014). Die hier für alle drei Beschichtungen berichteten relativ geringen toxischen Wirkungen sind zwar interessant, eine weitere Untersuchung dieser Wirkungen würde jedoch den Rahmen der vorliegenden Studie sprengen.

6.1.3 Auswirkung der Trocknungszeit auf die Metallauswaschung und Toxizität

In dieser Studie hatte die Trocknungszeit in den meisten Fällen keinen signifikanten Einfluss auf die Metallauswaschung oder die Abwaschbarkeit. Das bedeutet, dass bei gleichem Aufwand für die Beschichtungen ungefähr die gleiche Menge an Metall in das Waschwasser ausgelaugt wurde. Dies galt sowohl für Coppercoat als auch für die beiden selbstpolierenden Beschichtungen. Die Trocknungsbedingungen entsprachen dem Klima im Vereinigten Königreich (18 °C) und lassen sich daher nicht unbedingt auf tropische Bedingungen übertragen, wo eine Trocknungszeit von vier Stunden einen wesentlich größeren Einfluss auf das Verhalten der Beschichtung haben könnte. Darüber hinaus könnte in einem realistischen Szenario aufgrund der Verschmutzung durch Trocknung und der damit verbundenen etwas schwierigeren Entfernung der Reinigungsaufwand nach einer Trocknungsphase im Vergleich zu einer sofortigen Reinigung des Rumpfes nach dem Herausnehmen eines Schiffes aus dem Wasser erhöht sein. Daher stellt die Anwendung genau des gleichen Aufwands auf die beiden Behandlungen zwar einen nützlichen Vergleich zur Erläuterung des Beschichtungsverhaltens dar, aber keine vollständig realistische Reinigungssimulation.

7 Referenzen

- Cid, A., Herrero, C., Torres, E., Abalde, J., 1995. Kupfertoxizität bei der Meeresmikroalge *Phaeodactylum tricornutum*: Auswirkungen auf die Photosynthese und damit verbundene Parameter. *Aquatic Toxicology* 31, 165–174. [https://doi.org/10.1016/0166-445X\(94\)00071-W](https://doi.org/10.1016/0166-445X(94)00071-W)
- Guillard, R.R.L., Ryther, J.H., 1962. Studien zu marin planktonischen Kieselalgen. I. *Cyclotella nana* Hustedt und *Detonula cfervaceae* (Cleve). *Gran. Can. J. Microbiol.* 8, 229–239.
- Internationale Organisation für Normung, 2016. ISO 10253:2016(E) Wasserqualität – Test zur Hemmung des Wachstums von Meeresalgen mit *Skeletonema* sp. und *Phaeodactylum tricornutum*. Genf.
- Kim, T., Obata, H., Gamo, T., Nishioka, J., 2015. Probenahme- und Bordanalysemethoden zur Bestimmung subnanomolarer Zinkkonzentrationen in Meerwasser. *Limnologie und Ozeanographie: Methoden*. <https://doi.org/10.1002/lom3.10004>
- Reiriz, S., Cid, A., Torres, E., Abalde, J., Herrero, C., 1994. Unterschiedliche Reaktionen der marin Kieselalge *Phaeodactylum tricornutum* auf Kupfertoxizität. *Microbiologia* (Madrid, Spanien) 10, 263–272.
- Tovar-Sanchez, A., Twinning, B., Lopez, J.S., Biogeochemie, M., Lee, L., Mackey, K.R.M., 2019. Die Toxizität von Kupfer für *Crocospaera watsonii* und anderes marines Phytoplankton: Eine systematische Übersicht. *Frontiers in Marine Science* | www.frontiersin.org 1, 511. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00511>
- Wei, Y., Zhu, N., Lavoie, M., Wang, J., Qian, H., Fu, Z., 2014. Kupfertoxizität für *Phaeodactylum tricornutum*: eine Untersuchung der Empfindlichkeit verschiedener Toxizitätsendpunkte auf physiologischer, biochemischer, molekularer und struktureller Ebene. *Biometals* 27, 527–537. <https://doi.org/10.1007/s10534-014-9727-6>

Ende des Berichts

P M L

AnwendungLtd

www.pml-applications.co.uk

