

Biotsiid vaskoksiidi kasutuse vähendamine Läänemere laevade kattumisvastastes värvides

Antud näide põhineb avalikul teabel ja selle eesmärk on illustreerida asendamise protsessi. Esitatud näite koostamisel on lähtutud nii ettevõtete reaalsetest kogemustest kui ka teoreetilistest allikatest: kirjeldatakse ainete ohtusid, võimalikke alternatiive ning toetatakse õigusaktidele. Näide ei ole kõikehõlmav ega illustreeri kõiki aine asendamise võimalusi.

1. Sissejuhatus

Kattumisvastaseid (ehk kasvutõrje) tehnoloogiaid on kasutatud juba ammustest aegadest, et vältida mereorganismide kinnitumist laevakerele ja seeläbi vähendada hõõrdumist. Nii väheneb lõpptulemusena kütusetarbimine ja võimalik, et saab isegi vältida laeva kahjustusi. Kasvutõrjeks on kasutatud mitmeid erinevaid tehnoloogiaid, näiteks plii- ja vasklehed, arseen, väävel ja pigi [1], kaasaegsemad võimalused hõlmavad tinaorgaaniliste ühendite, vaskoksiidide, tsinkpüritiooni ja orgaaniliste biotsiidsete toimeainete kasutamist. Vasel on pikk kasutusajalugu ja isegi tänapäeval on vaskoksiid kõige enam kasutatav biotsiid kattumisvastastes värvides, ehkki on tõendatud, et see tekitab tõsiseid keskkonnaprobleeme. Vaatamata sellele, et alternatiivsed tehnoloogiad on küll olemas, ei ole need veel väga laialdast kasutust leidnud.

2. Vaskoksiidi ohud

Vaskoksiid (CAS-number 1317-38-0; EC-number 215-269-1) on väga mürgine veeorganismidele, avaldades keskkonnas väga pikaajalist toimet. Järgnevad ohulaused on toodud klassifitseerimis- ja märgistusandmikus:

- H410 (Väga mürgine veeorganismidele,)
- H410 (Väga mürgine veeorganismidele, pikaajaline toime)



2.1. Vask mõjutab mereelustikku

Uuringud on näidanud, et lahustunud vask võib lisaks sihtliikidele negatiivselt mõjuda ka mitmetele teistele mereorganismidele, häirides nende ensümaatilist aktiivsust ja suurendades suremust [2]. Vabad vaskioonid Cu^{2+} ja Cu^+ on kõige biosaadavamad, samas kui metalliline vask on kättesaadav vähemal määral. Tavaliselt ei ületa vasekontsentratsioon mere- ja suudmevees $5 \mu\text{g}/\text{l}$. Siiski ei võeta väga sageli arvesse vaske, mis on seondunud lahustunud orgaanilise süsinikuga, ning on teada, et kontsentratsioonid põhjasettes, kus see akumuleerub, on kõrgemad kui vees. Mõned liigid on näidanud erilist tundlikkust vase suhtes, samas kui teised, nagu näiteks kalaliigid, on sellise reostuse suhtes vastupidavamad [3]. Viimasel ajal on vase tasemed Läänemeres kasvanud. [4]

LIFE / FIT FOR REACH

2.2. Vanade värvide kasutuselt kõrvaldamine

Suur kogus kattumisvastase värvi osakesi tekib paadi- ja laevatehastes hoolduse ja parandustööde käigus. Osades riikides kogutakse laevade hoolduse käigus tekkivad jäätmekokku ja need kõrvaldatakse nõuetekohaselt, samas paljudes riikides nõuetekohast jäätmekõrvaldamist ei toimu või seda ei reguleerita õigusaktidega. Lõbusõidulaevandust kontrollitakse palju vähem, seetõttu aitab see kaasa olulise koguse kattumisvastase värvi osakeste tekkele.

Vaske, tsinki ja isegi tina sisaldavaid kattumisvastase värvi osakesi leitakse nii ranniku lähedalt kui ka merepõhja reostamast. Need käituvad sarnaselt põhjasette osakestega ja neelatakse alla mittefiltrerivate hõljumtoiduliste põhjaloomade poolt. Aja jooksul leostuvad mürgised metallid merekeskkonda. [5]

3. Läänemere piirkonna olukord

3.1. Laevakere kattumine bioloogiliste organismidega (bioreostumine) ja kattumisvastaste vahendite kasutamine

On teada, et umbes 3 miljonit lõbusõidulaeva silduvad Läänemere-äärsetes sadamates. Samuti on teada, et Rootsisis on umbes 80% lõbusõidulaevadel kasutatud vaske või tsinki sisaldavat kattumisvastast värvi. Veelgi enam, umbes 30% laevadest kasutavad kattumisvastaseid värve, milles biotsiidina kasutatava vase sisaldus on tarbetult kõrge. Läänemerd peetakse riimveeliseks keskkonnaks ja mitte „mereliseks“, seetõttu on laevakere bioloogiliste organismidega kattumise koormus palju madalam. Paljudel laevadel on endiselt tinaorgaanilisi ühendeid sisaldavate kattumisvastaste värvide kihid ja laeva hoolduse käigus võivad selle värvi mahakraapimise järgid sattuda hooletuse korral maapinnale, reostades mulda ning veekogusid. Rootsisis leiti ühe hiljutise uuringu käigus, et 80% kasutajatest jätaavad mahakraabitud värvi lihtsalt maapinnale. [6]

3.2. Õiguslik staatus

3.2.1. Euroopa Liidu õigusaktid

Kattumisvastaste biotsiidide autoriseerimise saab laias laastus jagada kaheks osaks: kattumisvastases vahendis kasutatavate toimeainete autoriseerimine ja kattumisvastase biotsiidi enda autoriseerimine. Biotsiididena kasutatavad toimeained (kindla kasutusega) on reguleeritud Biotsiidimäärusega. Samas tuleb teistes keemiatoodetes kasutatavad toimeained (kahesuguse kasutusega ained) registreerida vastavalt REACH määrusele. Siiski on kattumisvastased tooted sellised, millele ei anta Euroopa Liidus ühtset autoriseeringut. Seega on võimalik rahvusliku autoriseeringu käigus otsustada, millised tooted heakskiidu saavad, sealjuures on suurem võimalus arvesse võtta kohalikke tingimusi.

Oluline on viidata Veepoliitika raamdirektiivile ja Merestrateegia raamdirektiivile. Nende direktiivide riiklikul rakendamisel tuleb hinnata hetkeolukorda, seada keskkonnaeesmärgid ja –standardid ning määrata meetmed hea seisundi saavutamiseks. Kuigi osad laevakerede bioloogiliste organismidega kattumise tõrjeks kasutatavad ained kuuluvad Euroopa Liidus prioriteetsete ohtlike ainete nimekirja (näiteks tributüültina ühendid), siis teiste, nagu näiteks vase puhul tuleb liikmesriikidel standardid ise rakendada. Läänemere piirkonna regionaalset koostööd korraldab HELCOM. Kõik Läänemere-äärsed riigid ja lisaks ka Euroopa Liit on HELCOMi liikmed. Organisatsioon pakub platvormi õigusaktide ühtlustamiseks ja ühiseks seireks ning ühisteks tegevusteks merekeskkonnaga seotud probleemide lahendamisel. [7]

LIFE / FIT FOR REACH

3.2.2. Riikide spetsiifilised nõuded

Läänemere piirkonnas on kattumisvastastes värvides vase kasutamine osade riikide poolt piiratud. Rootsi peab Läänemerde keskkonnatundlikuks ja sel põhjusel rakendavad Rootsi ametiasutused ettevaatuspõhimõtet. 2000. aastate alguses seati piirangud vaske sisaldavate kattumisvastaste värvide kasutamisele lõbusõidulaevadel. See piirang on tänaseks tühistatud. Nüüd väljastab Rootsi Kemikaaliamet vastavaid lubasid kattumisvastastele toodetele, milles on piiratud biotsiidide, sealhulgas vase, sisaldust. [8]

Ka Taanis on nõuded, mis piiravad vase leostumist merevette lõbusõidulaevadelt. Vase vabanemise kiirus värvist ei tohi ületada 200 mikrogrammi Cu / cm² peale esimest 14 päeva ja 350 mikrogrammi Cu / cm² peale esimest 30 päeva. Samuti on laevaomanikel keelatud kasutada kattumisvastaseid värve lõbusõidulaevadel, mis seilavad peamiselt magevees. [9]

2009. aastal tegi Hollandi valitsus ettepaneku keelustada vaske sisaldavate kattumisvastaste värvide kasutamine lõbusõidulaevadel. Ettepanek lükati tagasi, kuna Euroopa Liidu Tervise- ja Keskkonnariskide Teaduskomitee leidis, et keeld ei ole piisavate tõenditega põhjendatud.

Suurtele laevadele ei ole selliseid piiranguid seatud. Teatatud ei ole ühestki rahvusvahelisest kavast keelustada vase kasutamine kattumisvastastes värvides.

4. Näite kirjeldus ja alternatiivid

4.1. Näite kirjeldus

Eesmärgiks on asendada keskkonnasõbralike alternatiividega kattumisvastased kattekihid, mis sisaldavad nii veeorganismidele ohtlikke tsinkoksiidi ja vaskoksiidi kui ka teisi inimeste tervisele kahjulikke koostisosi. Kattekiht peab olema sobilik ka suurematele laevadele, kuna ettevõtte opereerib laevaga, mille veealune ala on ligikaudu 800m². Siiski on see uuring väga kasulik ka lõbusõidulaevade omanikele.

4.2. Alternatiivsed tehnoloogiad

Allpool olevas tabelis on toodud olemasolevad ja hetkel uurimisel olevad kattumisvastaste värvide tehnoloogiad, mis on oma olemuselt keskkonnasõbralikumad.

Tehnoloogia tüüp	Toimemehhanism	Keemia	Saadaval?
Ablatiivne /isepoleeruv (Hetkel kasutusel)	Aeglane järjepidev biotsiidi vabanemine	Enamasti vassel või tsingil põhinev.	jah
Madalate emissioonidega kattumisvastased vahendid	Aeglane järjepidev biotsiidi vabanemine	Sisaldab alternatiivseid tõhusamaid biotsiide, nt medetomidiin.	jah
Kinnitunud organisme eemaldav / nakkumisvastane	Madal pinnaenergia, pinnale kinnitunud organismid eemalduvad kergesti, nt suurte kiirustel või on kergelt puhastatavad.	Silikoonidel, fluoropolümeeridel või hübriidpolümeeridel põhinev.	jah
Ensüümipõhine	Ensüümid hüdrolüüsivad mereorganismide kinnitusaine, seega ei saa nad pinnale kinnituda	Ensüümid	ei

LIFE / FIT FOR REACH

Nano-katted, biotsiidivabad	Ei ole atraktiivne pind kinnituvatele bioloogilistele organismidele		ei
Biomimeetilised katted	Põhineb biotehnoloogial. Ei ole atraktiivne pind kinnituvatele bioloogilistele organismidele		ei

4.3. Alternatiivsed tehnikad

Kuigi järgnevad variandid ei ole suurte laevade puhul eriti sobivad, on tegemist siiski väga kasuliku teabega lõbusõidulaevade omanikele selle osas, kuidas vältida mistahes kattumisvastase värvi kasutamist.

- Paadi veest välja tõstmine ja paatide hoiustamine õhus sellel ajal kui neid ei kasutata.
- Laevakere puhastamine harvadel juhtudel veest välja tõstmise ajal (vältida tuleb kuivlihvimist)
- Katke laevakere veedaluse osa kestaga, et kaitsta seda valguse eest ja seeläbi vältida laevakerele kinnituvate organismide kasvu.
- Mehhaanilised meetodid – laevaharjad. Laeva juhitakse läbi keerlevate harjaste ja laevakerele kinnitunud organismid pühitakse maha.

Samuti tasub märkida, et laeva uuendamise ajal, kui kraabitakse maha vana värvi, on oluline mahakraabitud värv kokku koguda ja käidelda, et vältida selle sattumist keskkonda. Samuti on oluline vältida kuivlihvimist.

5. Asendamine

5.1. Alternatiivsete toodete hindamine

	Tehnoloogia	Toimemehhanism	Ohtlikud ained	Saadaval?
1.	Praegu kasutatav toode	ablatiivne	Vask- ja tsinkoksiidid, lahusti nafta (H340, H350)	
2.	Organismide kinnitumist takistav, silikoonipõhine	Hüdrokeeli mikrokiht takistab organismide kinnitumist ja sellel on isepuhastuse omadused.	“Biotsiidi-vaba”, ometi sisaldab dibutüülitaadilauraati (H400, H410, H360) (funktsioon: sideaine -stabilisaator)	jah
3.	Madala emissioonitase mega poolkõva kattumisvastatus	Abamektiini -põhine (0,1% sisaldus), bakteriaalne ühend. Toime kokkupuutel – ei vabane merevette (teoreetiliselt)	Ksüleen, tsinkoksiid (H400, H410), tsinkpüritioon (H400), abamektiin (H400, H410)	Võib-olla lähitulevikus saadaval
4.	Bioloogiline, ensüümipõhine	Ensüümid on aerogeelis immobiliseeritud, ensüümid hüdrolüüsivad mereorganismide kinnitusaine, seega ei saa nad pinnale paigale jääda	Ensüümid, lagunevad veekeskkonnas 10-12 päevaga.	Võib-olla lähitulevikus saadaval

LIFE / FIT FOR REACH

5.	Polüsiloksaan fluoropolümeer tehnoloogia (patenteeritud hübriid-siloksaan)	Kinnitunud organismide eemaldamine. Katte valentsus muutub hõljuvas vees olles. Madal pinnaenergia ja vähene hõõrdumus. Ei vähene ega leki. Isepuhastuv.	Polüamiidvaik (võimalik H411)	jah
6.	Hüdrofiilne / hüdrofoobne modifitseeritud siloksaan kombineerituna epoksüvaiguga.	Modifitseeritud siloksaan aitab luua kattekihi peale libeda õhukese kihi, mis takistab mereorganismide vastsete kinnitumist laevakerele.	-	jah

5.1.1. Valitud alternatiivid ja põhjendus.

Valiti kaks võimalikku alternatiivi, millel vastavalt tootekirjeldusele on pikk tööiga. Need vähendavad vee poolt tekitatavat hõõrdumist ja tagavad kütuse säästmise, samas ei vabasta biotsiide ning ei sisalda üldse või sisaldavad väga vähe ohtlikke koostisaineid. Mõlemad tooted tagavad teoreetiliselt 10%-lise või võimalik, et isegi suurema kütusesäästu ja neil on pikem tööiga. Tootja kinnitusel on alternatiivi nr 5 tööeaks 10 või isegi 15 aastat, mis on 2-3 korda enam tavapärase vase-põhise kattumisvastase kattega võrreldes. Tootja esitas näited selle värvi tegeliku kasutamise kohta, mis kinnitavad selle pikka tööiga. Peale esialgse majandusliku hinnangu andmist otsustati valida alternatiiv nr 5. Vaatamata sellele, et see on palju kallim kui vase-põhised variandid, tagab see rahalise kasu tulenevalt 10- või isegi 15-aastase kasutusperioodi jooksul tekkivast kütusesäästust. Alternatiiv nr 6 on samuti arvestatav variant keskkonna seisukohast, aga see on majanduslikult ebasoodsam.

5.2 Rakendamine

Rakendamisega ei ole veel alustatud.

LIFE / FIT FOR REACH

6. Viited

[1] -

<https://darchive.mblwhoilibrary.org/bitstream/handle/1912/191/chapter%2011.pdf?sequence=20>

[2] - Katranitsas, A., J. Castritsi-Catharios, and G. Persoone. "The effects of a copper-based antifouling paint on mortality and enzymatic activity of a non-target marine organism." *Marine Pollution Bulletin* 46.11 (2003): 1491-1494.

[3] - Thomas, K. V., and S. Brooks. "The environmental fate and effects of antifouling paint biocides." *Biofouling* 26.1 (2010): 73-88.

[4] - Hazardous substances in the Baltic Sea – An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea; Balt. Sea Environ. Proc. No. 120B; HELCOM (2010), p. 69

[5]- Turner, Andrew. "Marine pollution from antifouling paint particles." *Marine Pollution Bulletin* 60.2 (2010): 159-171.

[6] - <http://changeantifouling.com/about-us/>

[7]- <http://changeantifouling.com/wp-content/uploads/2014/10/Antifouling-for-leisure-boats-in-the-Baltic-Sea-A-review-of-the-European-Union-chemicals-and-water-legislation.pdf>

[8] - http://law.handels.gu.se/digitalAssets/1648/1648953_national-study---sweden.pdf

[9] - <http://changeantifouling.com/wp-content/uploads/2014/10/Antifouling-for-leisure-boats-in-the-Baltic-Sea-Mapping-the-legal-situation-National-study-Denmark.pdf>



Antud näide on valminud projekti "Balti riikide tööstusettevõtete piloottegevused heidete vähendamiseks ohtlike kemikaalide asendamise ja ressursside efektiivsema kasutamise teel" (LIFE Fit for REACH, Projekti nr. LIFE14 ENV/LV/000174) raames, mida kaasfinantseerivad Euroopa Liidu LIFE programm ja Keskkonnainvesteeringute Keskus.