

## Antifouling nach biologischem Vorbild



### Abschlussbericht zum BMBF-Ideenwettbewerb „Bionik: Innovationen aus der Natur“

**Projektleitung:** Prof. Dr. Antonia B. Kesel

**Projektbearbeitung:** Dipl.-Biol. Ralph Liedert

**Studentische Mitarbeiter:** Jasmine J. Jaegers, Stefan Reußenzehn

**Hochschule Bremen**

FB 7: Schiffbau, Meerestechnik und

Angewandte Naturwissenschaften

FR Bionik

Neustadtswall 30

28199 BREMEN

<b>0</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>4</b>
1.1	Forschungsansatz.....	7
1.2	<b>Aktuelle Bewuchsschutzmethoden .....</b>	<b>10</b>
1.2.1	Organozinnverbindungen.....	10
1.2.2	Kupferverbindungen .....	10
1.2.3	Organische Biozide.....	11
1.2.4	Neue Technologien .....	11
<b>2</b>	<b>MATERIAL UND METHODE .....</b>	<b>13</b>
2.1	<b>Biologische Grundlagen .....</b>	<b>13</b>
2.1.1	Taxonomie .....	13
2.1.2	Habitus .....	13
2.1.3	Siedlungsverhalten und Fortpflanzung.....	15
2.1.4	Wachstumsfaktoren.....	16
2.2	<b>Die Besiedlung von Oberflächen.....</b>	<b>18</b>
2.2.1	Anheftung (Attachment) .....	18
2.2.2	Erkundung (Exploration) .....	19
2.2.3	Fixierung (Fixation).....	19
2.3	<b>Materialeigenschaften des Seepockenzements .....</b>	<b>20</b>
2.3.1	Zement der Cyprid-Larven.....	20
2.3.2	Zement juveniler Seepocken .....	21
2.3.3	Zement adulter Seepocken.....	22
2.4	<b>Oberflächentypen .....</b>	<b>23</b>
2.4.1	Testoberflächen aus Silikon (PDMS).....	24
2.4.2	Testoberflächen aus UV-Klarlack.....	26
2.5	<b>Versuchsaufbau.....</b>	<b>27</b>
2.6	<b>Auswertung .....</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>AUSBLICK.....</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>41</b>

## 0 Zusammenfassung

Im Rahmen der Machbarkeitsstudie zum BMBF-Ideenwettbewerb „Bionik – Innovationen aus der Natur“ wurde das Siedlungsverhalten von Seepocken (*Balanus crenatus* und *Elminius modestus*) in Abhängigkeit von der Mikrostrukturierung und den Materialeigenschaften einer künstlichen Haihaut untersucht. Die widerstandsvermindernden Eigenschaften nativer Haihaut wurden unter hydro- und aerodynamischen Gesichtspunkten bereits in zahlreichen Veröffentlichungen eingehend dargelegt (Bechert *et al.* 1985, Dinkelacker *et al.* 1988). Die Vermutung hingegen, dass die Oberflächenmikrotopographien auf der Hautoberfläche auch vor dem Befall von Foulingorganismen und Parasiten schützen könnten, wurde bisher noch nicht wissenschaftlich belegt.

Zu diesem Zweck wurden in Feldexperimenten Testplatten mit künstlich hergestellter Haihaut unter realen Bewuchsbedingungen im Meer ausgebracht. Die Versuche wurden im Sommer 2004 bei hoher Seepockenlarvendichte für einen Zeitraum von zwölf Wochen in einem Yachthafen in der Meldorfer Bucht (Dithmarscher Land, Schleswig-Holstein) durchgeführt.

Als Bewertungsmaßstab für die qualitativen Bewuchsschutzeigenschaften einer Oberfläche wurde die unter Zuhilfenahme digitaler Bildanalyse der prozentuale Flächenbewuchs ermittelt und anschließend für jede Testplatte eine Trockenmassebestimmung durchgeführt.

Als Oberflächen mit hoher Antifoulingwirksamkeit erwiesen sich dabei zwei Substrate aus elastischem Silikonkautschuk mit regelmäßigen, lamellenartigen Mikrostrukturen. Den höchsten Seepockenbefall zeigten glatte Testflächen aus Hartlack. Im gegenseitigen Vergleich dieser beiden Oberflächentypen ergibt sich daraus für die Silikonoberflächen eine Reduktion des Foulingbewuchses um 65,6 %.

Die Arbeit schließt mit einer Diskussion von Aspekten, die bei der Entwicklung neuartiger Schutzanstriche und deren wirtschaftlich sinnvoller Nutzung beachtet werden müssen.

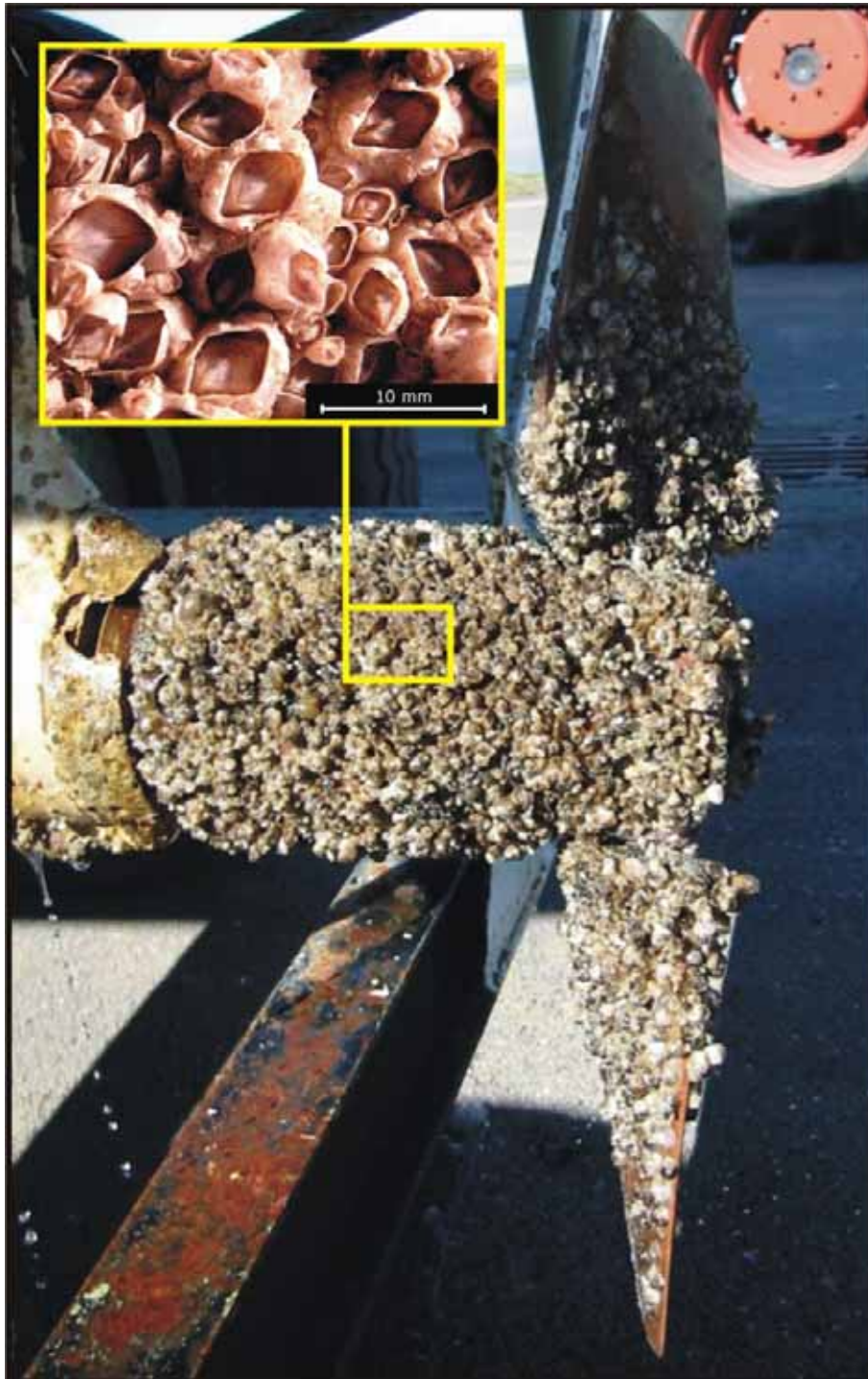
# 1 Einleitung

Der Bewuchs von Schiffswänden, Seetonnen, Offshore-Plattformen und anderen Unterwasserkörpern stellt für die marine Industrie seit jeher einen erheblichen Störfaktor dar. Der organische Aufwuchs an diesen Körpern besteht in unseren Breiten vor allem aus Seepocken, Miesmuscheln und Algen (Abb. 1 & 2).

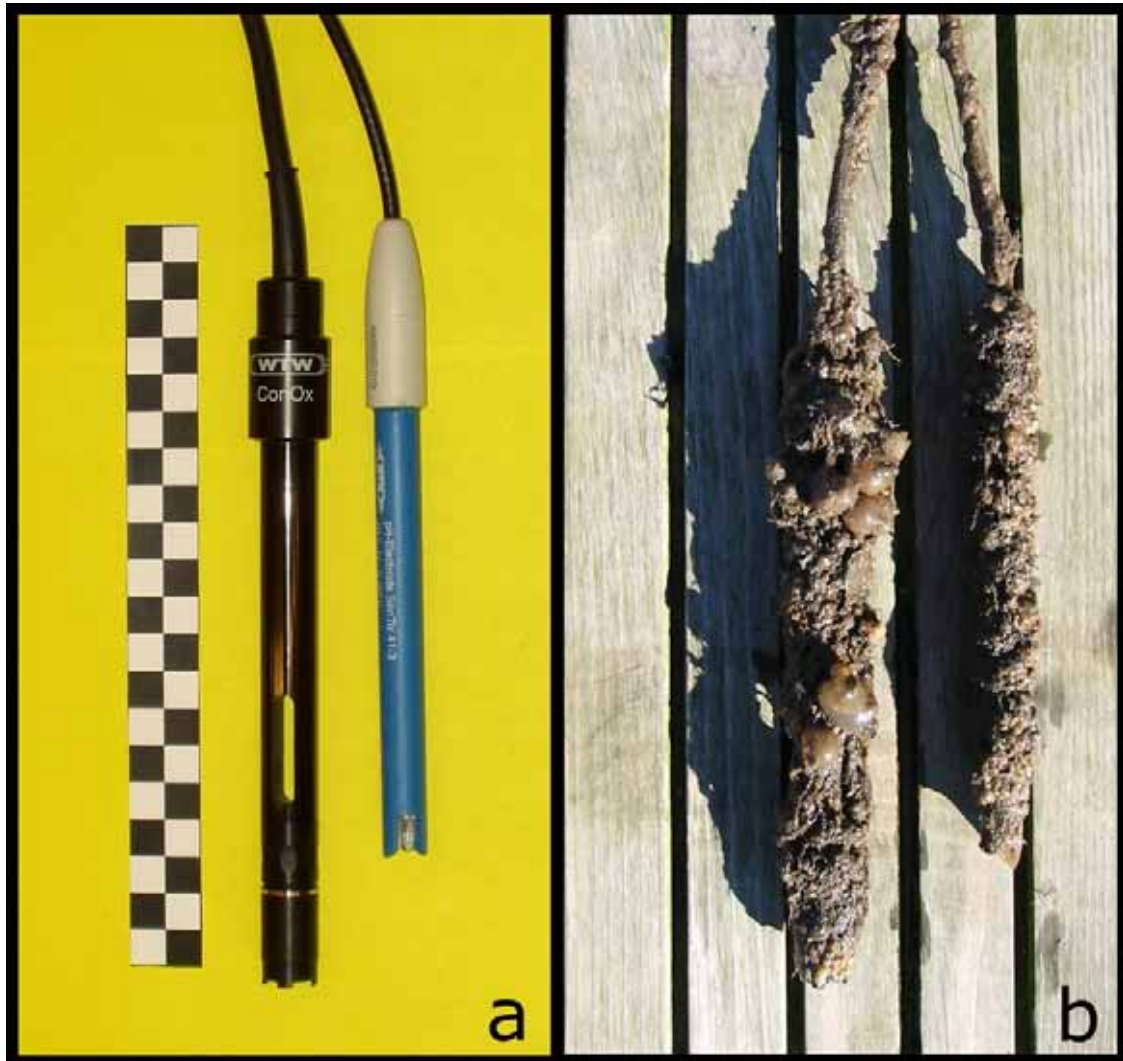
Als Biofouling bezeichnet man allgemein den ungewollten Befall von Oberflächen durch Tier- und Pflanzengruppen, die auch unter den Begriffen Foulingorganismen, Biofouler oder einfach nur Fouler zusammengefasst werden. Neubewuchs von Unterwasserkörpern findet in unseren Breiten nicht das ganze Jahr über statt, sondern beschränkt sich weitgehend auf die Monate März bis Oktober. In dieser Zeit geben die adulten Foulingorganismen ihre Larven und Zoosporen an das Wasser ab. Innerhalb weniger Monate kann so ein Bootskörper vollständig mit Foulern bewachsen (Abb. 1.1) und dessen Wasserwiderstand um bis zu 15 % erhöht werden (Lewis 2002). Pro Jahr werden von der US Navy 50 Millionen Dollar allein für zusätzlichen Schiffstreibstoff ausgegeben, um die durch Biofouling verursachten Geschwindigkeitseinbußen durch eine Erhöhung der Antriebsleistung wettzumachen (Callow & Callow 2002).

Seit Anfang Januar 2003 ist die Verwendung von Tributylzinn (TBT) enthaltenden Farbanstrichen, die bisher wirksamste Form des Antifouling, für alle Schiffstypen durch eine Resolution der IMO (International Maritime Organisation) untersagt. Aus diesem Grund beschäftigen sich derzeit weltweit zahlreiche Forschungsgruppen mit der Suche und Erprobung wirtschaftlich und ökologisch sinnvoller Alternativen zu TBT. Dabei zeichnet sich aus vielfältigen Vorversuchen ab, dass eine Bewuchsverzögerung bzw. eine Bewuchsminderung nur über dezidierte Kenntnisse der biologischen Grundlagen über die Lebensbedingungen und Adhäsionsmechanismen von Foulingorganismen erreicht werden kann.

Die Bandbreite an untersuchten Bewuchsschutzmethoden hat sich in der Antifouling-Forschung der letzten Jahre stark erweitert. Die Domäne der chemisch wirksamen Schutzanstriche, die auf der kontrollierten Freisetzung biozider Substanzen, wie z.B. TBT, Kupfer oder organischer Wirkstoffe basieren, wird zunehmend von neuartigen Forschungsansätzen abgelöst. Einen besonderen Schwerpunkt der Entwicklung bilden die sogenannten „non-toxic“ (nicht giftige) Antifouling. Da das Risiko von Langzeitfolgen chemischer Bewuchsschutzmethoden in der Vergangenheit nur schwer abgeschätzt werden konnte, bemüht man sich heute um die Entwicklung ökologisch verträglicher Antifoulingtechniken.



**Abb. 1.1:** Starker Seepockenbewuchs auf einer Schiffschraube. Der Schraubenkörper wurde innerhalb von sieben (!) Wochen in der Nordsee nahezu vollständig überwuchert. Die dicke Bewuchsschicht senkt den Wirkungsgrad der Schiffschraube erheblich.



**Abb. 1.2:** Nicht nur Schiffe sind dem Befall durch Foulingorganismen ausgesetzt: die bei dem Projekt verwendeten Messsonden (a) zur Erfassung von Salinität, pH-Wert und Temperatur des Wassers im Testgebiet waren nach der Messperiode von 12 Wochen vollständig mit Seepocken, Algen und Manteltierchen überwuchert (b). Etwa ab der achten Woche der Feldversuche verloren einige aufgezeichneten Werte an Genauigkeit, ab der zehnten Woche waren die Messungen aller Sensoren nicht mehr auswertbar.

## 1.1 FORSCHUNGSANSATZ

Auch alle Meerestiere und -pflanzen haben im Laufe der Evolution Strategien entwickelt, ihre Körper frei von Bewuchs zu halten, denn übermäßiger Foulingbefall kann sich für den Wirtsorganismus in vielerlei Hinsicht nachteilig auswirken. Durch Fouling bedingte Schwierigkeiten bei der Nahrungsaufnahme, Fortpflanzung und Fortbewegung können im Extremfall bis zum Tode des befallenen Tieres führen. (Buschbaum & Reise 1999, Buschbaum 2002)

Es hat sich unter den Meeresbewohnern ein Vielfalt an Schutzmechanismen entwickelt, die sich über regelmäßige Häutung, gegenseitige Beweidung (z.B. bei der Strandschnecke *Littorina littorea*; Buschbaum & Reise 1999, Wahl & Sönnichsen 1992), bis zur Anlagerung antibakterieller, antialgaler und antilarvaler Substanzen an der Körperoberfläche erstreckt (z.B. bei der Seescheide *Polysyncraton lacazei* oder der Braunalge *Dictyota* spp.; Banaigs & Wahl 1991, Devi *et al.* 1998, Schmitt *et al.* 1998).

Die Haut der Haie stellt in diesem Zusammenhang ein besonders interessantes Forschungsobjekt dar. Sie war bereits in den 80er Jahren Mittelpunkt zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Bechert *et al.* (1985) wiesen in Experimenten nach, dass die Mikrorauigkeiten auf der Hautoberfläche wesentlich zur Verbesserung der hydrodynamischen Eigenschaften des gesamten Haikörpers beitragen und damit eine schnellere und effizientere Lokomotion durch das Medium Wasser zulassen.

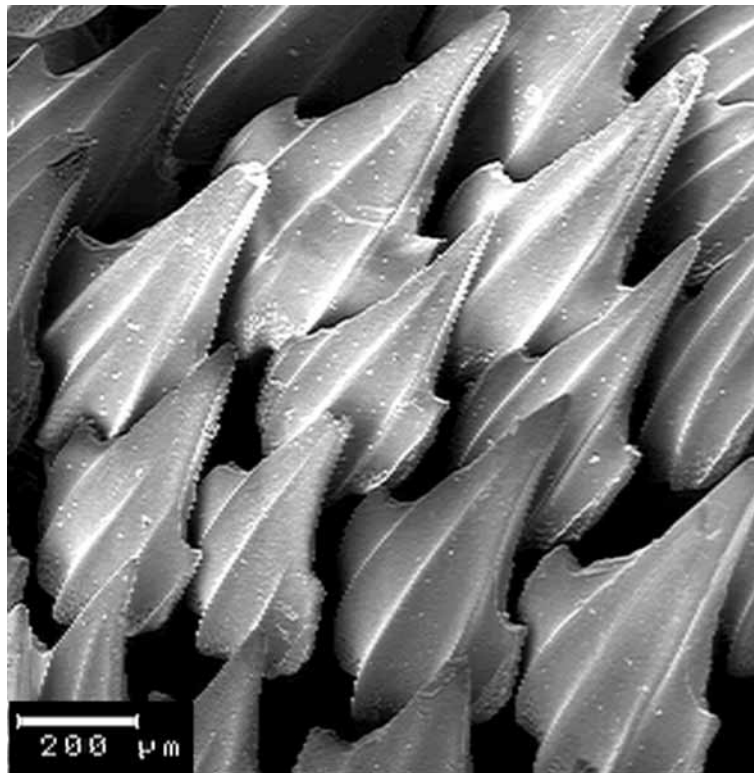
In der Fußnote dieser Veröffentlichung wurde die Vermutung geäußert, dass die Oberflächenmikrotopografien auch das Anhaften von Parasiten erschweren könnten. Einige Haiarten, wie z.B. Ammenhaie (*Ginglymostoma cirratum*), halten sich vornehmlich in Küstennähe auf und verharren längere Zeit ungewegt auf dem Meeresboden und in Höhlen. Im Gegensatz zu dauerschwimmenden Haiarten sind sie daher einem hohen Bewuchsdruck durch die Larvenstadien der Foulingorganismen ausgesetzt. Bei genauer Betrachtung der Haut dieser Tiere fällt auf, dass auf ihr nahezu kein parasitärer Bewuchs zu finden ist. Jedes maritime Lebewesen ist auf eine Antifouling-Strategie angewiesen, um sich gegen die ungewollte Besiedlung durch Fouler zu schützen. Daher ist es erstaunlich, dass ein derartiger Mechanismus bei Haien bisher noch nicht aufgedeckt, bzw. untersucht worden ist. Die grundlegenden Fragestellungen dieses Projekts sind daher:

- Über welchen Bewuchsschutzmechanismus verfügt die Haut der Haie?
- Welche Oberflächeneigenschaften (Mechanik, Topografie, Hydrodynamik, Oberflächenenergie) sind für die Abwehr von Epibionten verantwortlich?

Die Oberfläche eines Hais ist übersät mit kleinen, zahnchenartigen Hautschuppen (Dentikeln), die aus dem gleichen Material bestehen, wie die Zähne in dessen kraftvollem Kiefer. Sie bestehen hauptsächlich aus Hydroxyl-Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , also dem Material, das auch dem Zahnschmelz der menschlichen Zähne seine Härte und Festigkeit verleiht.

Die kleinen Dentikel besitzen typischerweise eine breite Basis, die sich nach oben hin über einen schmalen Steg zu einer wiederum breiten, gerippten Krone vorbereitet (Abb. 1.3). Diese Krone besitzt kleine Zacken, die parallel zur Körperlängsachse in Richtung Schwanzflosse gerichtet sind. Dies ist der Grund, warum sich Haihaut beim Darüberstreichen in caudaler Richtung relativ glatt anfühlt, und in der Gegenrichtung wie so rau wie Sandpapier wirkt.

Die Basen der einzelnen Dentikel sind in der eigentlichen Hautschicht verankert. Diese besteht vor allem aus collagenreichem Bindegewebe und ist im Gegensatz zu den Hautschuppen weich und dehnbar. Diese Elastizität lässt eine Relativbewegung der einzelnen Dentikel gegeneinander zu. Die raue Haihaut ist daher nicht als starre, unbewegliche Oberfläche zu verstehen, sondern als ein funktionelles System aus Kompositmaterialien, das sich aus evolutiver Sicht den verschiedensten Ansprüchen im Medium Wasser angepasst hat.



**Abb. 1.3:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Hautzähne (Dentikel) eines Katzenhais (*Scyliorhinus canicula*). Die einzelnen Dentikel sitzen einer elastischen Bindegewebsschicht auf und sind gegeneinander beweglich. Die parallel zur Schwimmrichtung angeordneten Mikrorillen auf den Zähnen verbessern die hydrodynamischen Eigenschaften des Haikörpers und vermindern möglicherweise auch den Befall der Haut durch Foulingorganismen.



Die Verminderung der Wandreibung durch Mikrorillen basiert auf der Vorstellung, dass turbulente Querströmungen, also seitlich hin- und herschlingende Längswirbel, durch die parallel ausgerichteten Längsrillen gedämpft werden. Zudem vermindern diese Mikrostrukturen das ungewollte vertikale Ablösen, bzw. das Eindringen von Wirbeln in die laminare Grenzschicht zwischen Strömungskörper und umfließendem Wasser.

Um der Lösung dieses Problems näher zu kommen, wurden künstliche Oberflächen nach dem Vorbild der Haihaut hergestellt und natürlichen Bewuchsbedingungen ausgesetzt. Diese Oberflächen wurden mit Eigenschaften zu versehen, die sie zu einem unattraktivem Besiedlungsziel für Seepockenlarven werden lassen.

Der Forschungsansatz richtet sich auf die Untersuchung des Wachstums der beiden marinen Makrofoulingspezies *Balanus crenatus* und *Elminius modestus* in Abhängigkeit von Mikrotopographie, Elastizität und Oberflächenenergie der Substratoberfläche. In der praktischen Durchführung werden dazu diese drei Parameter in verschiedenen Kombinationen variiert. Besondere Beachtung bei der Wahl der Oberflächenmaterialien und deren Mikrostrukturierung wird auf die bekannten biometrischen Parameter der Siedlungsorganismen und deren Besiedlungsdynamik gelegt. Ausgehend von den bekannten Dimensionen der Haftorgane, der Größe der Larven von *Balanus* und *Elminius*, den Durchmessern der cypridalen Zementtropfen sowie der Kenntnis der chemisch und mechanisch relevanten Siedlungsbedingungen, wurde der Versuch unternommen, eine maßgeschneiderte Oberfläche zu finden, die den Tieren eine Kombination ungünstiger Wachstumsbedingungen präsentiert.

## **1.2 AKTUELLE BEWUCHSSCHUTZMETHODEN**

### ***1.2.1 Organozinnverbindungen***

Der wichtigste Wirkstoff unter den Organozinnverbindungen ist Tributylzinn (TBT), dessen weltweites Verbot durch die IMO derzeit die Entwicklung und Erprobung neuer Antifoulingtechniken forciert. TBT galt bisher als die Verbindung mit der höchsten Wirksamkeit gegen Foulingbewuchs auf dem Markt und ist deshalb wohl noch immer der bekannteste Wirkstoff. Es entfaltet, eingebunden in eine kopolymere Matrix, gleichmäßig und zuverlässig seine toxische Wirksamkeit. Dazu greift es an zentraler Stelle des Metabolismus der Fouling-Organismen ein: es hemmt die oxidative Phosphorylierung und behindert so den biochemischen Prozess der ATP-Synthese in den Mitochondrien der Tiere bzw. die Photophosphorylierung in den Chloroplasten des pflanzlichen Bewuchses (Fent 1996).

Die Halbwertszeit von TBT beträgt im freien Meerwasser ein bis zwei Wochen, sobald es aber im Sediment gebunden ist, mehrere Jahre. Es wurde nachgewiesen, dass TBT nicht nur auf Foulingorganismen eine populationsschädigende biologische Wirkung ausübt. Es kann bei höheren Organismen bereits in kleinen Mengen die Membranen von Leberzellen schädigen, den Kalzium-Haushalt der Thymuszellen stören, die Funktion der Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-Pumpe hemmen und im speziellen Fall der Wellhornschnecken schon bei Konzentrationen von 1 ng l<sup>-1</sup> im Meerwasser zur Vermännlichung (Imposex) führen. Daher wurde dieser Wirkstoff weltweit als Zusatz von Antifoulinganstrichen für die Schifffahrt verbannt (Fent 1996).

### ***1.2.2 Kupferverbindungen***

Kupferbasierte Anstriche werden ebenso wie TBT in Form einer kopolymeren Matrix auf Unterwasserkörper aufgetragen. Dies geschieht oft in Kombination mit sekundären Zusatzstoffen, wie Diuron, Chlorothalonil, Thiram oder Zineb, die die Antifoulingwirkung noch verstärken sollen. Sie werden deshalb auch „booster biocides“ genannt. Kupfer wirkt weniger toxisch als TBT, weswegen deutlich höhere Wirkstoffkonzentrationen notwendig sind, um vergleichbare Bewuchsschutzergebnisse zu erzielen. Man geht davon aus, dass Kupferverbindungen nach dem Verbot von TBT zunehmend an Bedeutung gewinnen werden. Kupferbasierte Anstriche sind dennoch nicht so lange haltbar wie TBT und bieten nur etwa 36 Monate Schutz vor Bewuchs (Lewis 2002).

### 1.2.3 Organische Biozide

Das Bekanntwerden der schädlichen Nebenwirkung von TBT auf die Meeresfauna hat die Entwicklung ökologisch besser verträglicher Alternativen eingeleitet. Deren wichtigste Vertreter sind:

- **Irgarol® 1051**, das zuvor in der Landwirtschaft als Herbizid eingesetzt wurde und spezifisch auf die Elektronenübertragung im Photosystem II wirkt.
- **Sea-Nine™ 211**, ein Fungizid, das mit Körpergewebe aufgrund seiner hohen Lipophilie reagiert.
- **Zink-Pyrithion**, ebenfalls ein Fungizid, das auch Anti-Schuppen-Shampoos beigesetzt wird. Es wirkt in Kombination mit Kupferverbindungen wie  $\text{Cu}_2\text{O}$  oder  $\text{CuSCN}$  gegen die Phospholipidschicht der Zellmembranen.

### 1.2.4 Neue Technologien

Die Abschätzung schädigender Nebeneffekte neuer chemischer Breitbandbiozide ist zeitaufwendig und kostenintensiv, selbst die schädigenden Eigenschaften von TBT wurden erst weit über 20 Jahre nach der Markteinführung erkannt und bewiesen. Alle bisher erwähnten Wirkstoffe schützen ebenfalls auf chemischem Wege vor Bewuchs und deren langfristige Vor- und Nachteile sind zum großen Teil noch unvollständig geklärt. Daher geht der aktuelle Trend in Richtung der sogenannten „non-toxic“ Antifouling, deren bewuchsmindernde Wirkung auf rein physikalischen Prinzipien beruht. Hierbei zu erwähnen sind Forschungsansätze, bei denen versucht wird, mit Hilfe von elektrischem Strom, Schallwellen oder Vibrationen das Siedlungsverhalten von Foulingorganismen zu beeinflussen (Leya *et al.* 1999, Mackie *et al.* 2000, Schoenbach *et al.* 1996, Smythe & Dardeau 1999). In einem anderen Ansatz wurden Meerestiere und -pflanzen untersucht, die gegen den ungewollten Fremdwuchs ihre arteigenen Antifouling-Mechanismen entwickelt haben (Baum *et al.* 2001, Devi *et al.* 1998, Schmitt *et al.* 1998).

Die vielversprechendsten Vertreter der „nicht giftigen“ Anstriche sind silikonbasierte Polymerverbindungen. Sie sind bereits aufgrund ihrer geringen Anreicherung in Organismen und ihrer guten chemischen Abbaubarkeit aus den Listen schädlicher und potenziell gefährlicher Stoffe internationaler Konventionen gestrichen worden (Brüggemann 1993).

In der bisherigen Handhabung wird von dem Umstand Gebrauch gemacht, dass silikonbasierte Haftsichten geringe Oberflächenenergien aufweisen, wodurch eine Ansiedlung auf dem Substrat erschwert wird. In Versuchen hat man festgestellt, dass Tiere und Pflanzen auf Silikonoberflächen zwar siedeln und wachsen, aber leicht wieder abgelöst werden können, sei es durch Reinigung mit Wasserstrahlern bei 1-10 bar, oder durch den Strömungszuwachs bei fahrenden Schiffen. Ein selbstreinigender Effekt wurde bei Fahrtgeschwindigkeiten ab 1 Knoten ( $1,852 \text{ km h}^{-1}$ ) beobachtet (Cameron 2000). Ab

Geschwindigkeiten von 3 Knoten findet auch auf Schiffsrümpfen ohne spezielle Antifoulingbeschichtung kein Bewuchs mehr statt (Crisp 1955).

Bewuchsschutz auf Silikonbasis ist keineswegs eine neue Entwicklung. Bereits im Jahr 1970 existierten weltweit knapp 40 Patente auf Silikonantifoulings (Watermann 1997). Der Entwicklungsschwerpunkt liegt derzeit bei der Verbesserung der Abriebsfestigkeit der Silikonfilme unter mechanischer Belastung. Einen Unterwasserkörper mit einer Silikonschicht zu überziehen kostet derzeit, je nach angewandter Beschichtungsmethode und verwendetem Material, drei- bis zehnmal soviel wie ein Anstrich mit handelsüblicher Antifouling-Farbe. Die stetige Weiterentwicklung von silikonbasierten Antifoulings und die steigende Nachfrage an TBT-Alternativen können mittelfristig diese Kostendifferenz senken.

Es muss jedoch erwähnt werden, dass die bewuchshemmende Wirkung vieler handelsüblicher Silikonfarben auf der Abgabe von beigemischten Silikonölen beruht. Diese Öle können in der Umwelt nicht abgebaut werden und reichern sich in Organen von Meeresbewohnern an. Aussagekräftige Studien über die Langzeitwirkung solcher Silikonöle auf den Organismus existieren derzeit nicht. Deshalb wurden in diesem Projekt nur vollständig quervernetzende Silikone verwendet, auf denen nachträglich eine Öle mehr entweichen.

## 2 Material und Methode

### 2.1 BIOLOGISCHE GRUNDLAGEN

In der Nordsee sind Seepocken (Balaniden und Archaeobalaniden) die am häufigsten vorkommenden Foulingorganismen. Aufgrund ihrer Größe und der immer wieder übereinander wachsenden Kolonien sind sie an Bootsrümpfen die Hauptverantwortlichen für die Reduktion der Geschwindigkeit und Leistungsfähigkeit eines Schiffes. Für eine sinnvoll geplante Bekämpfung des Foulingproblems ist deshalb das Verständnis des Siedlungsverhaltens der Seepocken und eine biologische Betrachtung der Eigenschaften und auch Eigenarten dieser Tiergruppe von Bedeutung.

#### 2.1.1 Taxonomie

(nach Gruner 1993)

**Klasse:** Crustacea (Krebstiere)

**Unterklasse:** Cirripedia (Rankenfußkrebse)

**Ordnung:** Thoracica

**Unterordnung:** Balanomorpha (Seepocken)

**Überfamilie:** Balanoidea

**Familie:** Archaeobalanidae (*Elminius modestus*; *Semibalanus balanoides*)

**Familie:** Pyrgomatidae

**Familie:** Balanidae (*Balanus crenatus*; *B. improvisus*; *B. amphitrite*)

#### 2.1.2 Habitus

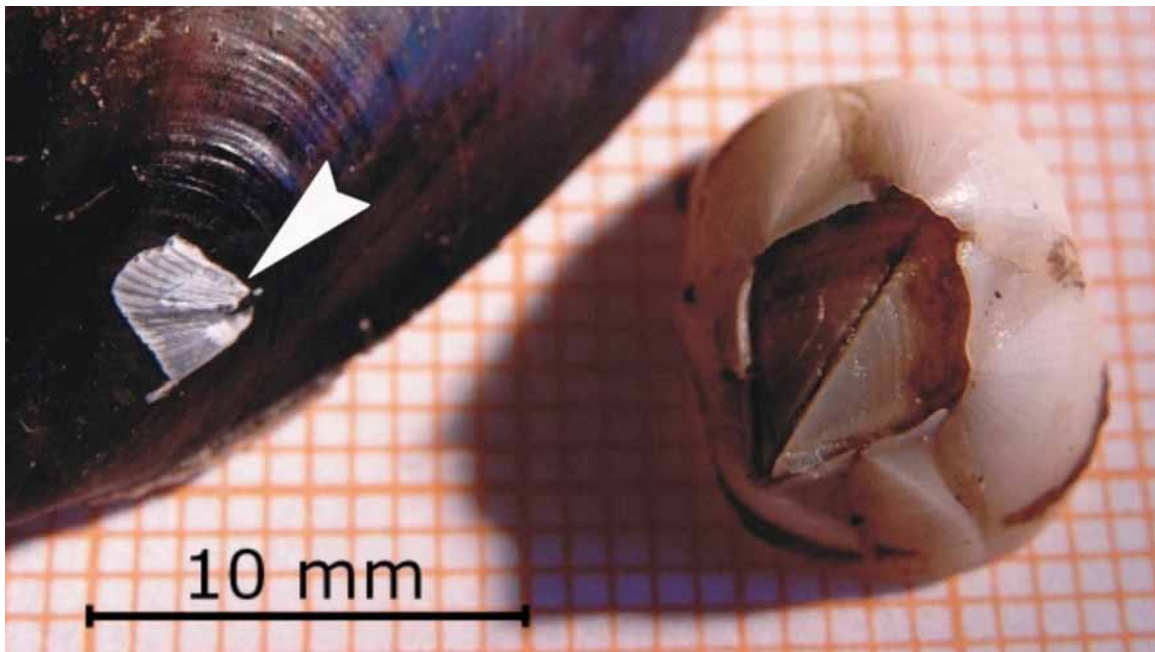
Obwohl es ihr Aussehen nicht auf den ersten Blick vermuten lässt, gehören Seepocken (Balanidae) der Ordnung der Krebstiere (Crustacea) an. Im Gegensatz zu den meisten anderen Krebsen sind sie sessil, d.h. fest mit dem Untergrund verwachsen. Als Siedlungsräume dienen ihnen Steine, Muschelschalen, Holzpfähle, Schiffsrümpfe und anthropogene Unterwasserkonstruktionen jeglicher Art.

Der einer kleinen Garnele ähnliche Körper wird von einem robusten Kalkskelett aus ringförmig aufgereihten Kalkplatten aus Calcit geschützt, das von speziellen Sezernierungszellen im äußeren Mantelepithel abgeschieden wird. Diese bilateral symmetrisch miteinander verwachsenen Platten bewahren den empfindlichen Körper vor mechanischer Einwirkung und Austrocknung. Aufgrund ihres Aussehens werden sie auch als „Mauerkrone“ bezeichnet, deren Bildung unmittelbar nach dem Festsetzen der Larve beginnt (Abb. 2.1 & 2.2).



**Abb. 2.1:** Schematischer Schnitt durch ein adultes Tier von *Balanus spp.* Im oberen Teil sind die zu einem Fangapparat umfunktionierten Beine (Cirren) zu sehen. Der Kopf befindet sich an der Basis der hier schwarz gezeichneten Mauerkrone (nach: Storch & Welsch 1991).

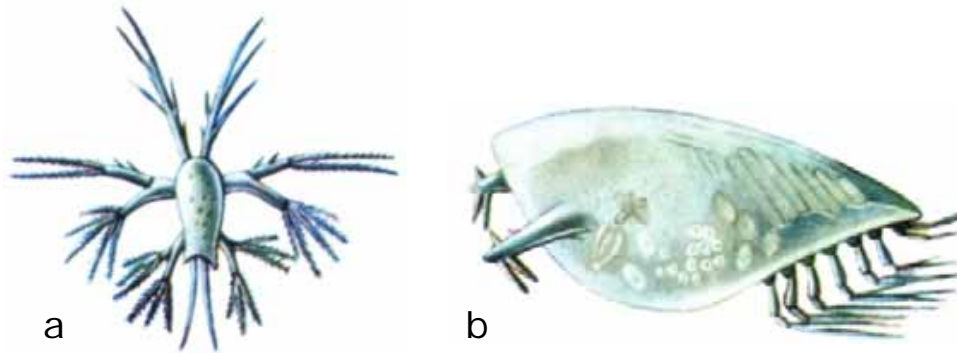
Haben sich die Seepocken einmal an einer Stelle niedergelassen, scheiden sie über Drüsen an ihrer Basis einen speziellen Kleber ab, der sie nach der Aushärtung ein Leben lang an diese Stelle bindet. Diese Art von Immobilität erfordert von den Seepocken eine extreme Widerstandskraft gegenüber biotischen und abiotischen Faktoren wie Schwankungen in Temperatur, Salzgehalt und Nahrungsangebot.



**Abb 2.2:** Eine Seepocke (*Balanus crenatus*), von ihrem ursprünglichen Siedlungssubstrat – einer Miesmuschelschale – heruntergelöst. An der Muschelschale in der linken Bildhälfte sind weissliche Überreste des Seepockenklebers zu erkennen, der beim Ablösen der Seepocke von deren zementierter Basis herausgebrochen ist (Pfeil).

### 2.1.3 Siedlungsverhalten und Fortpflanzung

Aus den befruchteten Eiern im Brutraum eines Seepockenweibchens entwickelt sich die sogenannte 1. Nauplius-Larve (Abb. 2.3a), die dann in das Wasser entlassen wird. Sie ernährt sich in den folgenden fünf Nauplius-Stadien von Mikroplankton. Die Larve des 6. Nauplius-Stadiums wandelt sich in die Cypris-Larve um, die bis nach der Metamorphose zum adulten Tier keine Nahrung mehr aufnimmt (Abb. 2.3b).



**Abb. 2.3:** Zeichnungen der beiden Frühstadien von Seepocken: Nauplius-Larve (a), die sich in sechs Entwicklungsstufen zur Cypris-Larve (b) umwandelt. Auf der linken Seite der Cypris-Larve (Kopfbereich) sind die Antennulae (antennenartige Fortsätze) zu erkennen, die bei der Adhäsion des Tieres an einer Oberfläche eine wichtige Rolle spielen (nach: Carfi *et al.* 1996).

In vielen Fällen reifen die Nachkommen aller Individuen etwa zum gleichen Zeitpunkt heran. Der Siedlungsdruck ist in dieser Zeit für das einzelne Individuum sehr hoch, umgekehrt bedeutet das, dass freie Oberflächen in dieser Zeit schnell zur Mangelware werden.

Seepocken sammeln sich in den meisten Fällen in großen Kolonien, wo sie dicht nebeneinander und auch aufeinander siedeln (Abb. 2.4). Dieses Koloniewachstum (gregarious settlement) hat mehrere Gründe: a.) Adulte Balaniden sondern ein Protein (Arthropodin) an das umgebende Wasser ab, das art eigene Larven anlockt. Mit Arthropodin behandelte Oberflächen wurden in Versuchen (Crisp & Meadows 1962, 1963) signifikant öfter angeschwommen und besiedelt als unbehandelte Flächen. b.) Aus der sessilen Lebensweise ergeben sich Nachteile bei der Partnerwahl. Dieser Umstand kann durch eine hohe Siedlungsdichte und die damit erreichte räumliche Nähe der einzelnen Individuen zumindest teilweise ausgeglichen werden. Das Alter eines Tieres lässt sich gut aus dem Durchmesser der Mauerkrone ableiten. So wächst die in der Nordsee heimische Seepocke *Balanus crenatus* innerhalb von 6 Wochen auf 5 - 6 mm heran, erreicht nach etwa 6 Monaten eine Größe von 13 mm, nach einem Jahr etwa 18 mm und nach zwei Jahren bis zu 23 mm.

## 2.1.4 Wachstumsfaktoren

Wie schnell eine freie Oberfläche von Foulingbewuchs befallen wird und in welcher Geschwindigkeit sich dieser ausbreitet, hängt von verschiedenen Faktoren ab:

Startbedingung für die Besiedlung einer Oberfläche durch Makrofouler ist das Vorhandensein eines **Biofilms**, einer dünnen Schicht aus Mikroorganismen, Mikroalgen und absorbierten Glykoproteinen, die häufig als Nahrungsgrundlage dienen.

Je nach Organismus spielt bei der Wahl des Siedlungssubstrats die **Helligkeit** eine entscheidende Rolle. Algen benötigen für ihr Wachstum viel Licht, um damit Photosynthese betreiben zu können. Sie bevorzugen daher bei der Besiedlung Orte im hellen Oberflächenwasser. Seepocken hingegen bevorzugen lichtabgewandte bzw. dunkle Flächen (Yule & Walker 1984).

Das **Nahrungsangebot** ist ein weiterer wichtiger Faktor für das Vorkommen von Foulingorganismen. Nicht ohne Grund fällt die massenhafte Vermehrung vieler Fouler, z.B. die der Seepocken, mit den jährlichen Abundanzschwankungen von Mikroplankton zusammen.

Foulingorganismen kommen sowohl im Meer, als auch im Süßwasser vor. Im Übergangsbereich zwischen Süßwasser, Brackwasser und Meer findet man häufig eine nach **Salzgehalt** gestaffelte Artenverteilung von Foulern. Die meisten von ihnen sind jedoch in der Lage, trotz der Bevorzugung eines bestimmten Milieus, starke Veränderungen im Salzgehalt zu tolerieren. So beobachtet man im Bereich der Außenweser je nach Tide und Jahreszeit Schwankungen im Salzgehalt zwischen 8 ‰ und 28 ‰, ohne dass die Fouler dabei zu Schaden kommen.

Der Einfluss des **pH-Wertes** auf die Vitalität einzelner Mikro- und Makrofouler ist bisher nur lückenhaft geklärt und variiert von Art zu Art. Organismen können sich in einem bestimmten Umfang auf neue pH-Bedingungen einstellen, da sie über ihre äusseren Membranen in der Lage sind, sich an Ionenungleichgewichte zu adaptieren. Es wird davon ausgegangen, dass weniger der diskrete pH-Wert, als viel mehr die Änderung des pH-Wertes pro Zeiteinheit für die Abundanz von Bewuchs verantwortlich ist.

Eine zunehmende **Wassertemperatur** beeinflusst in der Regel die Wachstumsbedingungen für Foulingorganismen positiv. In warmen tropischen Gewässern bewachsen freie Oberflächen vergleichsweise schneller als in europäischen Breiten. Während der Wintermonate in Mittel- und Nordeuropa bleibt der Neubewuchs völlig aus.

Von Seepocken ist bekannt, dass sie bei der Koloniebildung auf noch gering besiedelten Oberflächen Orte bevorzugen, auf denen bereits adulte **Artgenossen** festsitzen (Knight-Jones 1953). Wie bereits erwähnt wurde, macht man für diesen Effekt bestimmte wasserlösliche, proteinhaltige Lockstoffe (Arthropodine) verantwortlich, die von sessilen



Tieren an das Wasser abgegeben werden (Crisp & Meadows 1962, 1963). Arthropodine sind in den Rückständen der temporären Klebertröpfchen von Cyprid-Larven nachweisbar, die diese beim Abwandern auf einer Oberfläche als eine Art Fußabdrücke (footprints) hinterlassen (Yule & Walker 1984, 1987).

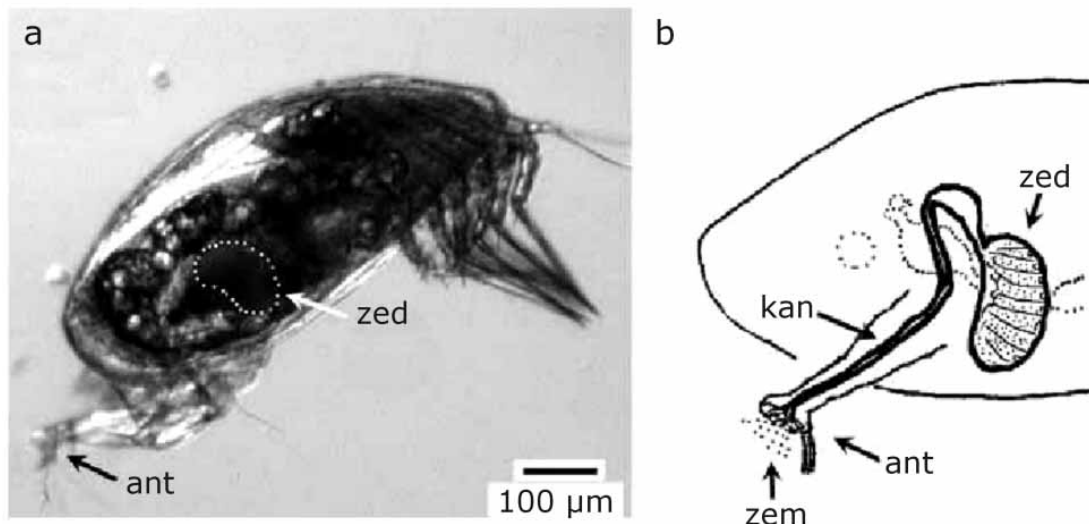
Ob die Larven und Sporen der Mikro- und Makrofouler an einer Oberfläche genug Halt finden, um sich dort dauerhaft niederzulassen, hängt maßgeblich von der **Strömungsgeschwindigkeit** des umfließenden Wassers ab. Beobachtungen zeigen, dass Schiffe bei einer Geschwindigkeit von mehr als 3 Knoten ( $= 1,54 \text{ m s}^{-1} = 5,56 \text{ km h}^{-1}$ ) vor Neubewuchs geschützt sind (Crisp 1955). Demzufolge geschieht die Besiedlung von Schiffsrümpfen hauptsächlich in Häfen. Sind die Organismen erst einmal fest am Substrat verankert, dann können auch starke Wasserströmungen sie nicht mehr von ihrem Untergrund lösen.

## 2.2 DIE BESIEDLUNG VON OBERFLÄCHEN

Der Adhäsionsprozess von Cyprid-Larven kann in drei deutlich voneinander unterscheidbare Verhaltensphasen unterteilt werden (Crisp 1955): Anheftung (attachment), Erkundung (exploration) und Fixierung (fixation)

### 2.2.1 Anheftung (Attachment)

Die mit Hilfe von sechs Paaren Ruderfüßen (Thoracopoden) frei im Oberflächenwasser umher schwimmenden Cyprid-Larven sind auf der Suche nach geeignetem Siedlungsuntergrund (Schwimmgeschwindigkeit ca. 4 bis 5 cm s<sup>-1</sup>; Crisp 1955). Dabei bedienen sie sich verschiedener sensorischer Organe, um einen optimalen Platz mit ausreichendem Nahrungsangebot zu finden. Tassenförmige Haarpolster (Durchmesser 40 bis 45 µm bei *Semibalanus balanoides*, 20 bis 25 µm bei *Elminius modestus*; Crisp 1955) am dritten Segment ihrer beiden Antennulae (umgewandelte Antennen) dienen als Haftorgan, mit dem sich zugleich die mechanischen und chemischen Eigenschaften der potenziellen Siedlungsfläche prüfen lassen (Abb. 2.4). Die Haftscheibe der anterior orientierten Antennulae kann nach heutigem Erkenntnisstand, und im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen (Crisp 1955, Saroyan *et al.* 1969, Lindner 1984), keine Saugwirkung ausüben. Vielmehr sorgen kleine Zementtropfen, die aus Drüsen an den Spitzen der Antennulae sekretiert werden, für eine reversible Haftung der Larve am Untergrund (Yule & Walker 1987).



**Abb. 2.4:** a.) Lichtmikroskopische Aufnahme einer Cyprid-Larve (*Megabalanus rosa*). Die paarigen Zementdrüsen (zed) sitzen ventrolateral am Körper. Am Vorderende des Kopfes sind die Antennulae (ant) zu erkennen, mit deren Hilfe sich die Larven an Oberflächen anheften. b.) Schematische Darstellung der funktionellen Teile des Zementapparates: Antennulae (ant), Zementkanäle (kan), Zementdrüse (zed), sekretierter Zement (zem) (verändert nach Okano *et al.* 1996).

### 2.2.2 Erkundung (*Exploration*)

Während der Prüfung der potenziell zu besetzenden Oberfläche wandert die Larve diese in kleinen Schritten ab, bis sie sich zum Niederlassen entscheidet oder sich wieder ablöst, um nach neuem Substrat zu suchen (Abb. 2.5). Die Dauer der Suchbewegung auf einer geraden Linie, durch stetiges Aufsetzen und Ablösen der beiden Antennulae, konnte von Lagersson & Høeg (2002) über eine Zeitspanne zwischen 10 s und 8 min beobachtet werden. Alle 2 bis 3 s setzte dabei die Cyprid-Larve zu einem neuen Schritt an, der mit einer Schrittlänge von ca. 250  $\mu\text{m}$  etwa der Hälfte der Rumpflänge des Tieres entspricht.

Diese temporäre Anheftung der Cyprid-Larve wird durch die Sekretion eines proteinhaltigen Zements vermittelt, der von einzelligen Drüsen an der Haarpolsterscheibe der Antennulae gebildet wird. Die flächenbezogene Haftkraft dieses Proteinklebers beträgt etwa  $2 \text{ bis } 3 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$  (Yule & Walker 1987). Welche mechanischen und chemischen Kriterien für die endgültige Wahl eines Ortes, den die Seepocke ihr Leben lang besetzen wird, ausschlaggebend sind, ist bis dato noch nicht vollständig geklärt (Lagersson & Høeg 2002). Umweltbedingungen, die sich positiv auf die permanente Sesshaftigkeit auswirken, wurden bereits erläutert.



**Abb. 2.5:** Cyprid-Larve bei der Erkundung einer Oberfläche (Bewegungssequenz). Die beiden Antennulae werden wechselseitig auf dem Substrat aufgesetzt und wieder abgelöst (nach Lagersson & Høeg 2002).

### 2.2.3 Fixierung (*Fixation*)

Bei der Fixierung an das Siedlungssubstrat (*fixation*) geht die Seepockenlarve von einer litoralen in eine permanente benthische Lebensweise über. Als angesiedelt gelten Tiere nur dann, wenn sie diesen Übergangsprozess langfristig überleben. Als Rekrutierung (*recruitment*) hingegen wird die zu einem unbestimmten Zeitpunkt von einem Beobachter gezählte Menge von Individuen bezeichnet, unabhängig von deren Überlebenswahrscheinlichkeit (Keough & Downes 1982; Rodríguez *et al.* 1993).

## 2.3 MATERIALEIGENSCHAFTEN DES SEEPOCKENZEMENTS

Die permanente Adhäsion an ein Siedlungssubstrat unterteilt sich in drei Phasen. Je nach Entwicklungsstadium der Seepocke wird die Haftung an der Oberfläche von drei verschiedenen Kleberarten vermittelt, die sich sowohl in ihrem Syntheseweg als auch in ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Man differenziert daher zwischen dem Zementkleber der Cyprid-Larven, der juvenilen Seepocken und der adulten Seepocken.

### 2.3.1 Zement der Cyprid-Larven

Die erste Stufe der dauerhaften Verankerung am Untergrund geschieht durch Sekretion von Zement aus großen inneren Drüsen, der innerhalb von 1 bis 3 h aushärtet. Kraftmessungen haben gezeigt, dass der Kleber der Cypriden einer Abscherungsspannung (detachment stress) von bis zu  $9 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$  standhalten kann (Yule & Walker 1987). Die Abscherungsspannung ist dabei definiert als der Quotient aus der Kraft, die aufgewandt werden muss, um eine Seepocke von ihrem Untergrund zu lösen und deren effektiver Kontaktfläche zum Substrat (Berglin & Gatenholm 1999). Yule & Walker (1987) geben den Durchmesser des cypridalen Zementtropfens bei *Semibalanus balanoides* mit ca. 150  $\mu\text{m}$  an.

Bemerkenswert am Chemismus des aushärtenden Zements ist die völlig fehlende Beteiligung von Sauerstoff. Der unter Wasser durch molekulare Quervernetzung aushärtende Kleber besteht zu etwa 85 % aus hochmolekularen Proteinen. Lipide und Kohlenhydrate sind nur in Spuren vorhanden. Der Kleber selbst lässt sich als Zweikomponenten-System beschreiben, wobei sich die Exocytoseprodukte aus den sogenannten  $\alpha$ -Zellen (1. Proteinkomponente + Phenole + Oxidasen) mit denen der  $\beta$ -Zellen (2. Proteinkomponente) vermischen und die einzelnen Proteine durch Diphenol-Ringe miteinander verknüpft werden (Walker 1981). Während der Aushärtung gewinnt der Pockenzement zunehmend an biochemischer Stabilität (Yule & Walker 1987). Es sind bis dato nur wenige Lösungsmittel bekannt, in denen sich er sich zersetzen lässt (Naldrett & Kaplan 1997). Als Bestandteil des neuronalen Signalmechanismus der Zementsekretion werden Dopamin und Noradrenalin diskutiert (Okano *et al.* 1996, Kamino *et al.* 2000).

Nach heutigem Erkenntnisstand ist für die hohe Haftkraft des Proteinklebers nicht nur ein einzelner Mechanismus verantwortlich, sondern eine Kombination mikro- und makroskopischer Wechselwirkungen zwischen Zement und Oberfläche (Yule & Walker 1984, Dougherty 1990):

- Mechanischer Formschluss durch Negativabformung der Oberflächentopographie
- Kovalente Bindung (Kohäsion)
- Elektrostatische Anziehung durch Ionen-Bindung
- Wasserstoff-Brückenbindung

Die Stärke der cypridalen Adhäsion an unterschiedlichen Substrattypen wurde von Yule & Walker (1984) untersucht. Es konnte dabei ein Zusammenhang zwischen der Haftkraft einzelner Seepocken und der Oberflächenbeschaffenheit des jeweiligen Substrats hergestellt werden. Zudem schienen Cyprid-Larven „erfolgsversprechende“ Oberflächentypen erkennen zu können und diese bevorzugt zu besiedeln (Tab. 2.1).

**Tab. 2.1:** Abhängigkeit der Haftkraft von cypridalem Seepockenzement von den Oberflächeneigenschaften des Siedlungssubstrats (nach Yule & Walker 1984).

Oberflächeneigenschaft	Haftkraft des Proteinklebers	
	schwach	stark
Oberflächenenergie [ $\text{mN m}^{-1}$ ]	niedrig	hoch
freie polare Bindungsmöglichkeiten	wenige	viele
Oberflächentopographie	glatt	rau
Arthropodin	nicht vorhanden	vorhanden

### 2.3.2 Zement juveniler Seepocken

Innerhalb eines Tages nach der Ansiedlung der Cyprid-Larve produziert das Jungtier einen Klebertyp, der sich in seiner mechanischen Beanspruchbarkeit signifikant vom Zement der Cyprid-Larven unterscheidet. Seine flächenbezogene Haftkraft liegt nur bei etwa  $1,7 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$ , da er aber um die cypridale Haftscheibe herum abgesondert wird, trägt er durch die Vergößerung der effektiven Klebefläche zur Verfestigung der Haftverbindung bei.

### 2.3.3 Zement adulter Seepocken

Etwa 24 Stunden nach Fixierung auf der Oberfläche hat die Cyprid-Larve ihre Metamorphose zum adulten Tier vollendet. Der Zementapparat adulter Tiere, der sich von hypodermalen Zellen ableiten lässt, beginnt aber die Produktion der Kleberkomponenten erst nach etwa 40 Tagen. Der Zement wird durch ein kompliziertes Kanalsystem aus zirkulären und radiären Kanälen in der sogenannten Basalscheibe weitergeleitet. Die Basalscheibe bildet das distale Ende des abgeplatteten Vorderkopfes und steht mit dem Substrat in unmittelbarem mechanischen Kontakt. Poren in dieser Basalscheibe bringen schließlich den Pockenzement mit dem Untergrund in Kontakt, wo er auszuhärten beginnt (Crisp 1972). Seine Zugscherfestigkeit beträgt ähnlich dem Zement der Cypriden etwa  $9.3 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$  (Yule & Walker 1987). Es ist bei Haftkräften dieser Größenordnung nicht verwunderlich, dass beim Versuch, Seepocken von ihrem Substrat abzulösen, die unteren Kanten der Mauerkrone oftmals zu Bruch gehen, die zementierte Basis selbst aber am Substrat haften bleibt.

Im Vergleich der Hafteigenkraft des Proteinklebers mit den Flächenbelastbarkeiten heute gängiger Synthetik-Klebstoffe kann die weitverbreitete Annahme, der Zement der Seepocken sei eine Art „Superkleber“, nicht bestätigt werden (Despain *et al.* 1972) (Tab. 2.2).

**Tab. 2.2:** Die Zugscherfestigkeiten der einzelnen Arten von Seepockenzement im Vergleich mit synthetischen Klebstoffen.

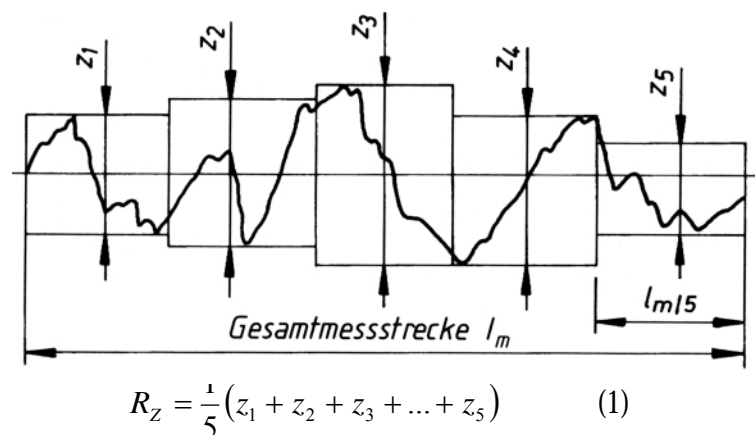
Biologische und synthetische Klebstoff-Typen	Zugscherfestigkeit [ $10^5 \text{ N m}^{-2}$ ]
Zement der Cypid-Larven	9,3
Zement juveniler Seepocken	1,7
Zement adulter Seepocken	9,0
Pattex	100
Dentalzement	200
UHU plus 300	300

## 2.4 OBERFLÄCHENTYPEN

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden Testoberflächen nach dem Vorbild der Haihaut mit verschiedenen Elastizitäten, Mikrotopografien und freien Oberflächenenergien hergestellt, um die Antifoulingeeigenschaften dieser verschiedenen Merkmalskombinationen zu untersuchen.

Als einheitliche Testflächenträger wurden PVC-Platten mit dem Abmaßen 240 mm x 200 mm x 4 mm verwendet. Auf diese wurden später die eigentlichen Testflächen mit den Maßen 200 mm x 200 mm einseitig aufgebracht. Die Standardgröße für Antifouling-versuchsplatten beträgt nach den Richtlinien der ASTM D 3623 gewöhnlich 100 mm x 100 mm. Mittlerweile geht man jedoch dazu über, größere Flächen zu verwenden, um störende Randeffekte zu minimieren (z.B. Seepocken die über den Testflächenträger hinweg auf die eigentliche Testfläche herüberwachsen).

Der in diesem Bericht häufig verwendete Begriff „Oberflächenmikrostruktur“ definiert sich durch die technisch genormte Einheit der „gemittelten Rautiefe  $R_z$ “. Diese errechnet sich aus dem arithmetischen Mittelwert einer Anzahl (meistens 5) von Einzelrautiefen innerhalb einer Bezugsstrecke, wie in Abb. 2.6 dargestellt wird (Matek *et al.* 2001).



**Abb. 2.6:** Berechnungsgrundlage für die gemittelte Rautiefe  $R_z$  einer mikrostrukturierten Substratoberfläche. Eine Bezugsstrecke  $l_m$  wird in eine Anzahl gleich breiter Abschnitte unterteilt ( $l_m/5$ ). Die gemittelte Rautiefe  $R_z$  ist der Quotient aus der Summe der Einzelrautiefen ( $z_1 + z_2 + \dots + z_5$ ) und der Gesamtzahl der Abschnitte (aus: Matek *et al.* 2001).

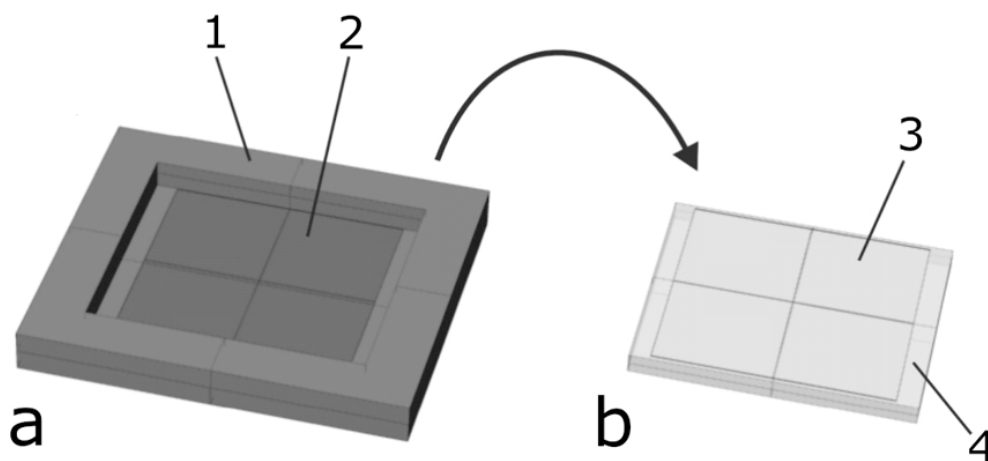
Alle Testoberflächen wurden im Rahmen des Förderprojekts nach unten beschriebener Methode selbst hergestellt, einzig die Plattenbeschichtungen mit UV-Klarlack wurden in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung (IFAM) in Bremen vorgenommen. Die Material- und Oberflächeneigenschaften der einzelnen Testproben werden im Folgenden näher charakterisiert.

### 2.4.1 Testoberflächen aus Silikon (PDMS)

Zur Herstellung der Silikonoberflächen wurden zwei unterschiedliche Typen von quervernetzenden Polydimethylsiloxanen (PDMS) verwendet. Der erste Silikontyp (Elastosil® M4601, Wacker-Chemie GmbH) ist ein weiches, elastisches Material (Shore A-Härte 28 nach ISO 867) mit einer Oberflächenenergie von 22-25 mN/m (Herstellerangaben). Der zweite Silikontyp (Elastosil® M4641, Wacker-Chemie GmbH) besteht aus härterem und weniger elastischem Material (Shore A-Härte 43), besitzt aber die gleiche Oberflächenenergie.

Die Silikonoberflächen beider Typen wurden durch ein Gussverfahren mit mittleren Rautiefen von 0  $\mu\text{m}$ , 76  $\mu\text{m}$  und 152  $\mu\text{m}$  versehen (Abb. 2.7 & 2.8). Es wurden jeweils sechs Testplatten pro Rauigkeitsstufe gefertigt. Dazu wurden Kunststoffplatten aus handelsüblichem PVC mit den Abmaßen 200 mm x 200 mm x 4 mm zugeschnitten und, mit Ausnahme der glatten Nullproben, auf einer Seite mit 200 mm x 200 mm großen Flächenstücken den gewünschten Rautiefen entsprechender mikrostrukturierter Spezialfolie (Firma 3M) beklebt.

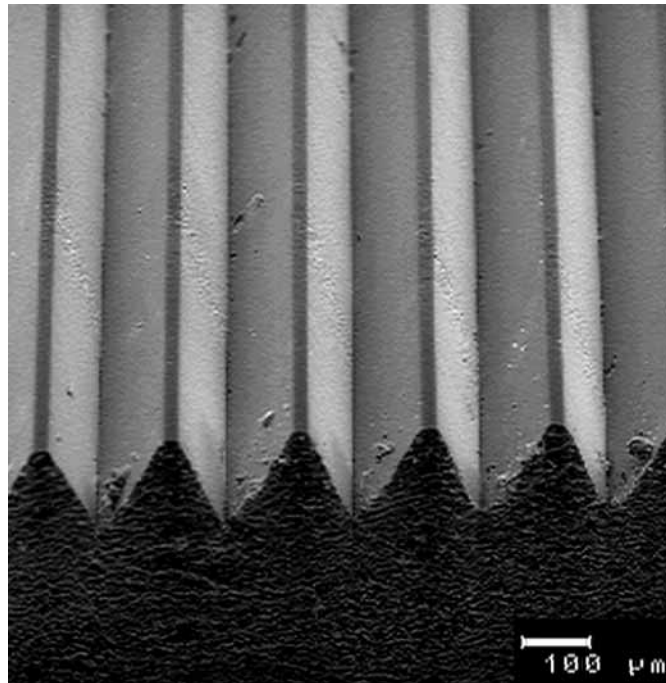
Anschließend wurden die Einzelkomponenten der jeweiligen Polydimethylsiloxane miteinander vermischt und die zähflüssige Masse in die vorher angefertigten Gussformen gegossen. Die mit den Mikrostrukturfolien beklebten Kunststoffplatten wurden mit einer etwa 3 mm hohen Schicht aus Silikonmasse bedeckt. Dazu waren pro Gussform etwa 120 g flüssiges Silikon notwendig. Das übernacht ausgehärtete Silikon konnte am darauffolgenden Tag als dünne Schicht aus den Gussformen herausgelöst und auf der Trägerplatte fixiert werden.



**Abb. 2.7:** Schematischer Ablauf der PDMS-Oberflächenherstellung. In Gussformen aus PVC (1) wurden mittig Flächenstücke von mikrostrukturierter Ribletfolie angebracht (200 mm x 200 mm) und mit flüssiger PDMS-Masse befüllt. Nach einer Aushärtungszeit von etwa 12 Stunden konnte das PDMS als elastische Folie (3) aus dem Rahmen herausgelöst, und auf einer Trägerplatte (4) fixiert werden.



Die Kombination zweier Silikonmaterialien mit drei unterschiedlichen Oberflächenstrukturen bietet im Rahmen der Versuche die Möglichkeit, sechs verschiedene Oberflächentypen auf ihre Antifoulingwirkung hin zu untersuchen. Das verwendete Silikonmaterial besitzt hochauflösende Eigenschaften, kann also in kleinste Poren eindringen und selbst filigrane Oberflächenstrukturelemente umschließen. Diese Eigenschaft ist notwendig, um die feinen Oberflächenstrukturen der Negativformen zu übernehmen.



**Abb. 2.8:** Testoberfläche aus PDMS mit aufgeprägter Riblet-Topographie. Der vertikale Höhenabstand zwischen den Bergen und Tälern der zickzack-förmigen Topographie beträgt 152  $\mu\text{m}$ . Die hohe Abformgenauigkeit des verwendeten Silikonmaterials lässt sich anhand der Aufnahme gut erkennen.

### **2.4.2 Testoberflächen aus UV-Klarlack**

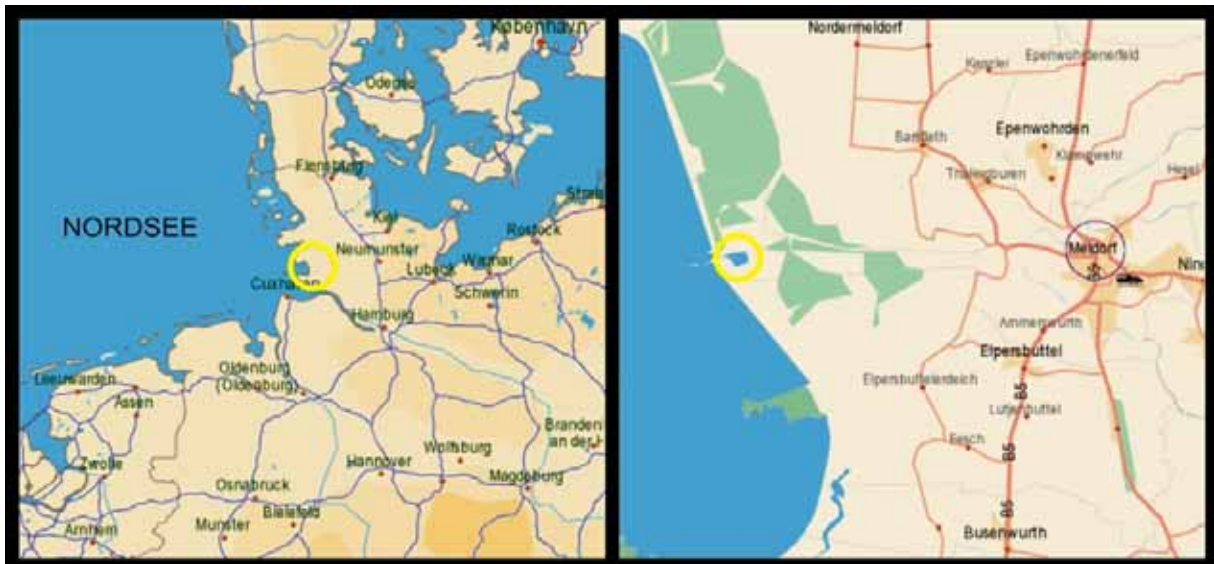
In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung wurden mikrostrukturierte Testoberflächen aus UV-aushärtendem Klarlack hergestellt. Versuchsplatten aus PVC (150 mm x 170 mm) wurden mit Flächenstücken aus UV-aushärtendem Klarlack mit den mittleren Rautiefen von 0 µm, 76 µm und 152 µm beschichtet. Pro Rauigkeitstyp wurden fünf Testplatten hergestellt und für die Ausbringung ins Meer an Trägerschienen befestigt. Die Obeflächenenergie des UV-Lacks wurde experimentell nach der Methode Owen-Wendt bestimmt und beträgt für alle Oberflächen dieses Typs 34,25 mN/m.

Dieses noch in der Erprobungsphase befindliche Verfahren ermöglicht das Aufbringen von Lacken auf Oberflächen und das Hinzufügen einer definierten Mikrostruktur in einem Arbeitsschritt. Dieser Aspekt ist besonders für den großtechnischen Einsatz (z.B. an Flugzeugen, Schiffswänden, etc.) gedacht und war daher für diese Studie von besonderem Interesse. Die Herstellung solcher mikrostrukturierten Lackschichten ist bis dato noch auf Flächenstücke von maximal 120 mm x 120 mm begrenzt. Die Versuchsoberflächen wurden daher zwar zeitgleich mit allen anderen Testpanels im Versuchsgebiet ausgebracht, wurden aber in der letztendlichen statistischen Auswertung getrennt betrachtet.

## 2.5 VERSUCHSAUFBAU

Die Testplatten wurden für die Dauer der Feldversuche an einem Bootssteg im Meldorfer Yachthafen (N 54°5'25'' E 9°4'15'') ausgebracht (Abb. 2.9). Der Hafen hat einen konstanten Meerwasserzufluss aus der Nordsee. Die dort vor Anker liegenden Boote sind während der Sommermonate einem starken Bewuchsdruck durch Seepockenlarven ausgesetzt. Jeweils fünf einzelne Versuchsplatten wurden zusammen an einer Schienenhalterung befestigt und in 1 m Wassertiefe abgelassen. Gleichzeitig wurde ein Datenlogger am Bootssteg installiert, der über Messsonden in Minutenabständen Temperatur, Salinität, pH-Wert und Sauerstoffgehalt des Meerwassers aufzeichnete.

Alle Testplatten wurden am 12. Juli 2004 im Versuchsgebiet ausgebracht. In regelmässigen zeitlichen Abständen (am 29. Juli und am 1. September) fanden Inspektionsfahrten statt. Diese beinhalteten das Auslesen des Datenloggers, die Überprüfung der Plattenbefestigung, die photographische Dokumentation des bisherigen Bewuchses und die Entnahme einer Wasserprobe zur Bestimmung der aktuellen Cypridlarvenkonzentration in der Bucht. Am 30. September 2004 wurden alle Testplatten aus dem Versuchsgebiet eingeholt und zur weiteren Auswertung ins Labor verbracht. Der Zeitraum der Plattenauslagerung befand sich innerhalb der Seepocken-Brutsaison, demnach war in diesen Monaten die Cypridlarvenkonzentration im Wasser sehr hoch.

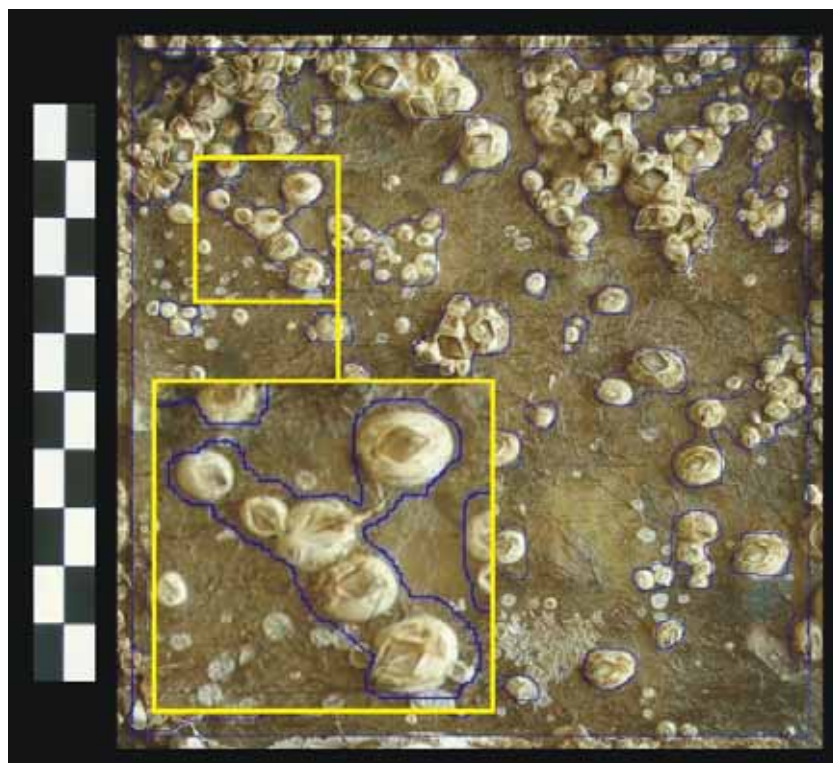


**Abb. 2.9:** Geographische Lage des Versuchsgebiets Meldorfer Bucht (N 54°5'25'' E 9°4'15''); Bildquelle: mappy.com).

## 2.6 AUSWERTUNG

Nachdem die Plattengestelle am Ende der festgelegten Bewuchszeit aus dem Wasser gehoben waren, wurden die Versuchsplatten vorsichtig aus der Haltevorrichtung entfernt. Es folgte eine Trocknungsphase von 10 Tagen an Luft, in der sich vor allem die Gewebeflüssigkeiten aus der Mantelhöhle der Seepocken verflüchtigen sollten.

Zur Beurteilung der Antifoulingwirksamkeit der einzelnen Oberflächentypen wurden die beiden gängigen Verfahren Trockenmassebestimmung und Bewuchsdichtenmessung verwendet. Für die Ermittlung der Bewuchsdichte wurde jede Versuchsplatte einzeln mit einer Digitalkamera aufgenommen und mittels computergestützter Bildanalyse ausgewertet (Abb. 2.10). Dafür wurde das auf Java basierende Programm ImageJ (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>) verwendet. Innerhalb dieses Programms wurden die Fotos der einzelnen Versuchsplatten (Auflösung: 2272 x 1704 Pixel) geöffnet und anhand eines mit der Platte abgelichteten Skalierungsbalkens (Länge: 200 mm) der Referenzmaßstab festgelegt. Eine umrandete Fläche in Anzahl von Bildpunkten (Pixel) konnte so auf eine definierte Fläche in mm<sup>2</sup> umgerechnet und in ein prozentuales Verhältnis zur Gesamtfläche der Versuchsplatte gesetzt werden (Abb. 2.10). Zur Bestimmung der Trockenmasse wurde der Aufwuchs innerhalb der Grenzen der Testbeschichtung vorsichtig abgekratzt und dessen Masse mit einer Feinwaage bestimmt.

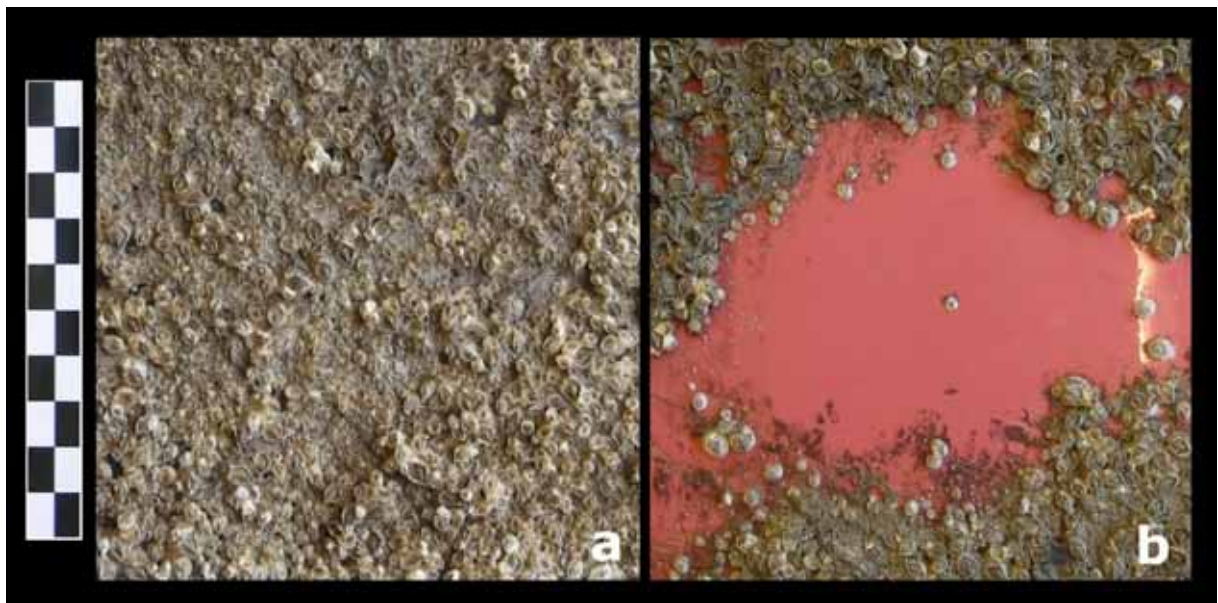


**Abb. 2.10:** Beispiel für eine Testplattenanalyse. Der Skalierungsbalken am linken Rand markiert eine Länge von 100 mm und dient als Referenzmaß für die Bestimmung der bewachsenen Gesamtfläche. Im vergrößerten Ausschnitt erkennt man deutlich die blau gezeichneten Markierungsflächen der Auswertungs-Software, die die Mauerkronenplatten bereits erfasster Tiere reicht.

### 3 Ergebnisse

Die folgenden Tabellen und Abbildungen zeigen die Abhängigkeit der Dichte des Seepockenbewuchses und dessen Trockenmasse auf den einzelnen Testoberflächen von deren Materialeigenschaften und Oberflächenmikrostrukturen. Als Einheit für die Bewuchsdichte wird der Prozentsatz der bewachsenen Fläche im Verhältnis zu der Gesamtfläche der Testplatte herangezogen (Einheit: [%]). Die prozentuale Bewuchsdichte ist ein gängiges Maß zur Quantifizierung des Aufwuchses und dient gleichermaßen als Beurteilungskriterium für die Antifouling-Qualität einer Oberfläche. Die Trockenmasse wird in Gramm [g] angegeben.

Die Trockenmassen sind in Abb. 3.2, die mittleren Bewuchsdichten in Abb. 3.3 für jeden einzelnen Oberflächentyp graphisch dargestellt. Eine detaillierte Zusammenfassung der Einzelmesswerte befindet sich in Tab. 7.1 im Anhang. Um die teilweise stark ausgeprägten Unterschiede im Bewuchs verschiedener Testoberflächen zu verdeutlichen, sind in Abb. 3.1 zwei Versuchsplatten beispielhaft gegenübergestellt. Die Ursache für die unterschiedlichen Anzahl der ausgewerteten Versuchsplatten hängt mit dem Verlust von auswertbarem Probenmaterial (abgefallene Testplatten) zusammen.



**Abb. 3.1:** Beispiele für unterschiedlich dicht bewachsene Versuchsplatten. a.) stark bewachsene Testoberfläche aus UV-Lack ohne aufgebraachte Oberflächenstrukturierung; die Larven der Seepocken finden Halt und bilden großflächige Kolonien. b.) schwach bewachsene Testoberfläche aus weichem PDMS. Die Skalierungsbalken markieren jeweils eine Strecke von 100 mm. Die beiden Versuchsplatten stammen aus der gleichen Versuchsreihe.

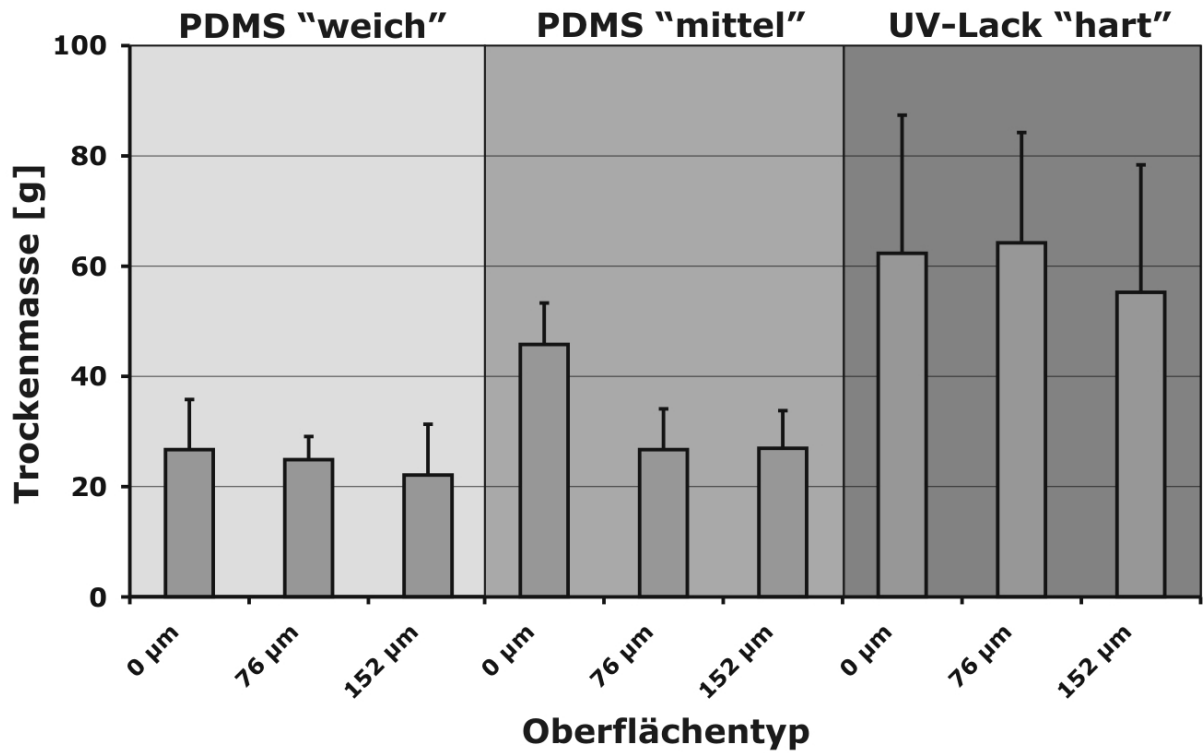


Abb. 3.2: Gemittelte Trockenmassen des Bewuchses auf den einzelnen Testoberflächen. Die T-förmigen Balken auf den Säulen geben die Standardabweichung  $s$  vom Mittelwert an.

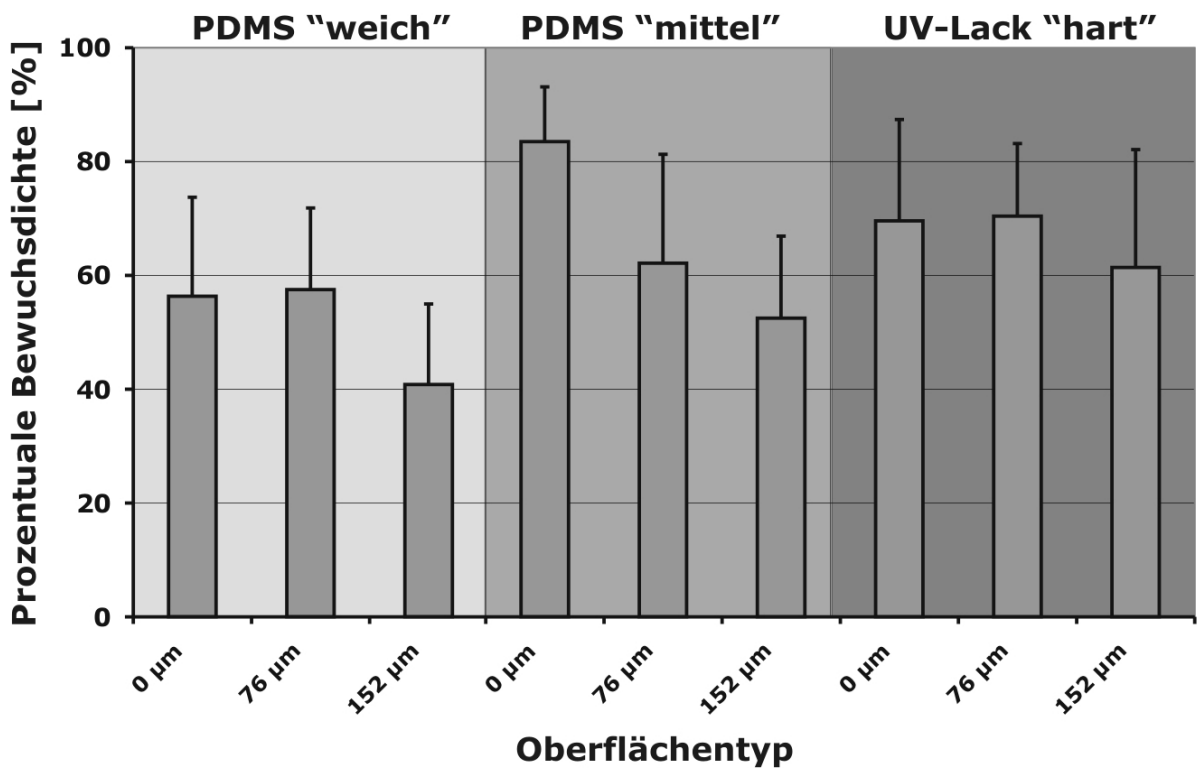


Abb. 3.3: Gemittelte Bewuchsdichten der einzelnen Testoberflächen. Die T-förmigen Balken auf den Säulen geben die Standardabweichung  $s$  vom Mittelwert an.

Mit zunehmendem Rauigkeitsgrad der Silikonoberflächen ist ein Abwärtstrend in den mittleren Bewuchsdichten und der ermittelten Trockenmasse erkennbar. Die beiden Typen von Silikonoberflächen (weich und mittelhart) weisen unter allen Versuchsplatten den geringsten Foulingbewuchs auf. Die mittlere Trockenmasse der 0  $\mu\text{m}$ -Oberflächen liegt bei den weichen PDMS-Oberflächen bei leicht höheren Werten als die der 76  $\mu\text{m}$ - und 152  $\mu\text{m}$ -Oberflächen. Die prozentuale Bewuchsdichte auf den weichen 76 $\mu\text{m}$ -Silikonplatten liegt sogar etwas höher als die auf der unstrukturierten Oberfläche des gleichen Silikontyps.

Die Trockenmassen aller Silikonoberflächen unterscheiden sich signifikant von den glatten und mikrostrukturierten UV-Lackoberflächen (U-Test nach Mann & Whitney).

Bei der „wirksamsten“ der Silikonoberflächen ( $R_z = 152 \mu\text{m}$ ) beträgt die Reduktion der Trockenmasse (Bewuchsdichte) gegenüber der 0  $\mu\text{m}$ -Referenzfläche aus UV-Lack 65,6 % (42,1 %).

## 4 Diskussion

Aus dem Spektrum der verschiedenen verwendeten Silikonoberflächen kann ein Zusammenhang zwischen den jeweiligen Rauigkeitsstufen und der damit verbundenen Anfälligkeit einer Oberfläche für Foulingbefall abgeleitet werden.

Die Silikonoberflächen weisen den geringsten Bewuchs unter den getesteten Substrattypen auf. Gegenüber ihren Pendants aus UV-Hartlack, die die gleiche Oberflächentopographie besitzen, zeigen die Platten aus Silikonkautschuk um 57,1 % (bei  $R_z = 0 \mu\text{m}$ ), 61,2 % (bei  $R_z = 76 \mu\text{m}$ ) und 60,0 % (bei  $R_z = 152 \mu\text{m}$ ) weniger Trockenmasse an Foulingbewuchs.

Bei der Bewuchsdichtenanalyse ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen den Rautiefen der Substratoberfläche und der Stärke des Bewuchses erkennbar. Betrachtet man die Bewuchsdichten auf den beiden Testplattentypen aus PDMS, dann lassen sich offensichtliche Einflüsse der Mikrostruktur auf das Siedlungsverhalten der Cyprid-Larven erkennen. Die deutlichen Unterschiede in den Trockenmassen der PDMS- und UV-Lack-Platten müssen demnach von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Plattenmaterials verursacht worden sein.

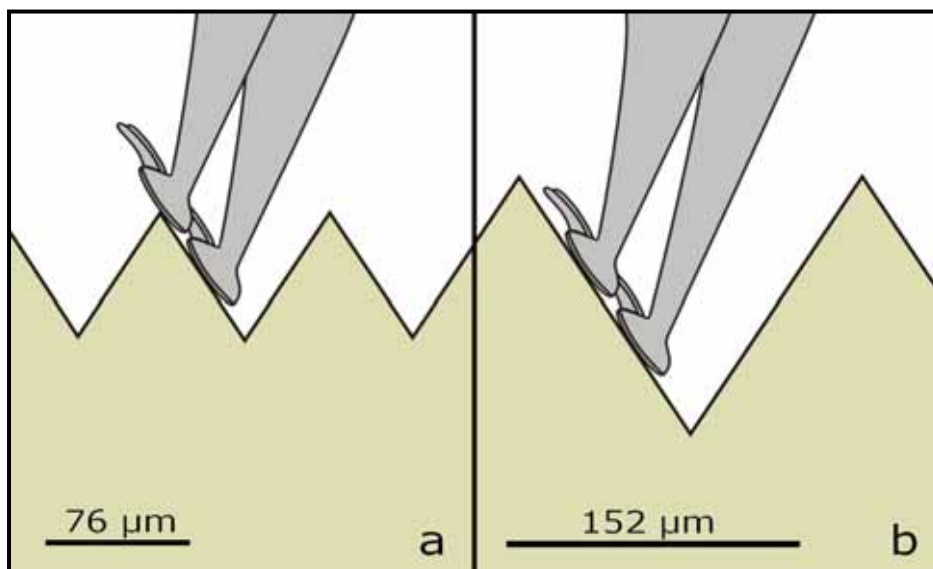
Einen möglichen Lösungsansatz für die Einflüsse der Mikrostruktur auf die Bewuchsstärke liefert ein Größenvergleich der cypridalen Haftorgane mit den geometrischen Dimensionen der Substratoberfläche. Der Durchmesser einer antennulären Haftscheibe beträgt bei *Balanus crenatus* zwischen 40 und 45  $\mu\text{m}$ . Da Cyprid-Larven an jeder Seite des Kopfes eine Antennula tragen, benötigen die beiden Haarpolsterscheiben im angehefteten Zustand und je nach Abstand zueinander ein Flächenstück von mindestens 80  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  Breite.

Die Kantenlängen eines querschnittenen 76  $\mu\text{m}$ -Profils betragen jedoch nur 87,8  $\mu\text{m}$ . Die spitzen Winkel an der Basis des Ribletprofils sorgen zusätzlich für eine schlechtere Zugänglichkeit für die Haftorgane. Einer Cyprid-Larve bieten sich theoretisch zwei Möglichkeiten der Anheftung an den Längsrillen der Ribletfolie. Richtet sie ihre Körperlängsachse parallel zur Rillenrichtung aus, dann kann unter den gegebenen Größenverhältnissen nur eine der beiden Antennulae mit dem Substrat eine stabile Verbindung herstellen. Wenn aber beide Haftscheiben in dauerhaften Kontakt mit den Flanken des Ribletprofils treten sollen, dann kann dies nur durch eine Ausrichtung der Körperachse im rechten Winkel quer zur Rillenrichtung erreicht werden. Damit steht der Körper aber auch quer zur Strömungsrichtung des Wassers, was sich zum einen nachteilig bei der Nahrungsfiltration auswirkt und zum anderen die hydrodynamisch wirkenden Scherkräfte auf die Körperflanken verlagert. Diese beiden Umstände können bewirken, dass sich das Tier entweder aktiv oder durch die herrschenden Kräfte vom Substrat ablöst. In Abb. 4.1a werden die Größenverhältnisse zwischen der Oberflächenstruktur des Substrats und den Haftorganen der Cypriden verdeutlicht.



Die Cyprid-Larven auf den 76  $\mu\text{m}$ -Oberflächen haben zwei Möglichkeiten der Ausrichtung. Positionieren sie sich parallel zur Rillenrichtung bzw. zur Wasserströmung, dann werden die Filtrierfächer der adulten Tiere zwar optimal angeströmt, gleichzeitig sind sie aber als Cyprid-Larve einem höheren Mortalitätsrisiko ausgesetzt, falls sich nur eine der beiden Haftscheiben mit dem Substrat stabil verbindet. Umgekehrt bedeutet eine Orientierung quer zu Rillen- und Strömungsrichtung einen stabileren Halt auf den Flanken des Substrats, jedoch bei verringertem Erfolg bei der Nahrungsfiltration. Die anfänglich attraktiveren Siedlungsbedingungen der 152  $\mu\text{m}$ -Oberflächen werden möglicherweise mit dem zunehmenden Größenwachstum und den damit verbundenen Scherkräfteinwirkungen auf die Stirnflächen der angesiedelten Tiere wieder zunichte gemacht. Die aufgezeigten Beobachtungen unterstreichen zudem den hohen Stellenwert der Größenverhältnisse einer Mikrostruktur in Relation zu den Dimensionen der besiedelnden Organismen.

Aus demselben Modell können die hohen Bewuchsdichten auf den 152  $\mu\text{m}$ -Ribletoberflächen abgeleitet werden. Die Kanten im Querschnitt dieses Oberflächenprofils besitzen eine Länge von 175,5  $\mu\text{m}$  und bieten, verglichen mit den Abmaßen der 76  $\mu\text{m}$ -Ribletfolie, ein mehr als doppelt so breites Flächenstück für die Haftorgane der Balaniden. Genau genommen stellt die 152  $\mu\text{m}$ -Oberfläche für die Cyprid-Larven eine Ansammlung aus winkelig zueinander angeordneten, glatten Oberflächen dar (Abb. 4.1b).



**Abb. 4.1:** Schematische Querschnitte durch das Oberflächenprofil von Ribletfolie. a.) die Haftscheiben an den Spitzen der Antennulae von *Balanus crenatus* dringen in das zickzack-förmige Oberflächenprofil einer 76  $\mu\text{m}$ -Ribletfolie ein. Die beiden Haftscheiben (jeweiliger Durchmesser 40  $\mu\text{m}$  – 45  $\mu\text{m}$ ) nehmen nebeneinander eine Breite von mindestens 80  $\mu\text{m}$  – 100  $\mu\text{m}$  ein. Daher kann vermutlich nur eine Antennula einen stabilen Kontakt zum Substrat schaffen. Da die Cyprid-Larve während der Explorationsphase die chemischen und physikalischen Oberflächeneigenschaften genau prüft, könnten die geometrisch ungünstigen Größenverhältnisse der 76  $\mu\text{m}$ -Riblets zum aktiven oder passiven Ablösen der Larve führen. Dies würde den deutlich geringeren Bewuchs der 76  $\mu\text{m}$ -Folie gegenüber der 152  $\mu\text{m}$ -Folie erklären b.) Das Querschnittprofil der 152  $\mu\text{m}$ -Ribletfolie bietet genügend Fläche für das Anhaften beider Antennulae. Die Testplatten, die mit diesem Folientyp beklebt wurden, zeigen im Vergleich zu den 76  $\mu\text{m}$ -Strukturen mehr als doppelt so viel Bewuchs.

Vertiefungen, Protuberanzen und Hinterschnitte in der Oberflächentopographie dienen dem aushärtenden Zement als Orte mechanischen Formschlusses und erhöhen durch eine zusätzliche Vergrößerung der Kontaktfläche die Haftkraft der Antennulae am Substrat.

Während der Explorationsphase setzen die Cyprid-Larven ihre Mechano- und Chemorezeptoren zur Wahl eines geeigneten Siedlungssubstrats ein. Deshalb geht man davon aus, dass die Balaniden bereits vor der Anheftung einem angeborenen Verhaltensmuster folgen, wenn sie raue Oberflächen gegenüber glatten favorisieren (Ring 2000, Yule & Walker 1984). Mit zunehmender Rautiefe des Siedlungssubstrats wurden hingegen in den vorliegenden Untersuchungen Beobachtung gemacht, die im Kontrast zu dem eben dargelegten Verhaltensmuster stehen. Zwischen der niedrigsten und höchsten Rautiefe nahm die Bewuchsdichte signifikant ab. Um in diesem Zusammenhang die Bedeutung der Rauigkeitsdimensionierung zu erkennen, ist es notwendig, von der vielseitig verbreiteten Vorstellung Abstand zu nehmen, raue Oberflächen würden generell stärker besiedelt als glatte.

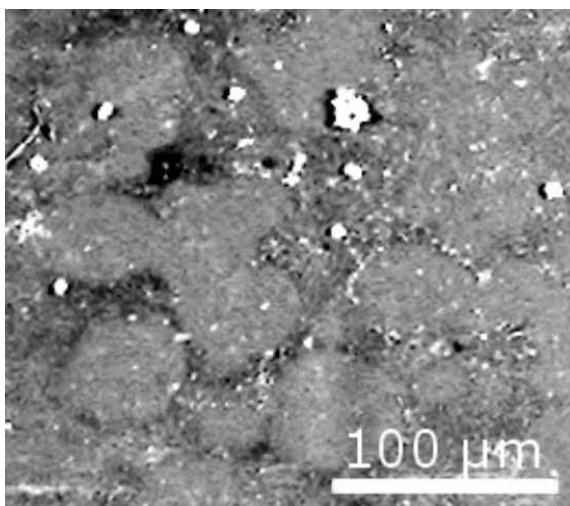
Mit zunehmender Rautiefe der verschiedenen PDMS-Oberflächen vergrößern sich auch die Abstände zwischen den einzelnen Profilmaxima. Damit sinkt die Anzahl potenzieller Kopplungsmöglichkeiten für eine mechanische Interaktion zwischen der Zementschicht und der Mikrostruktur. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, vermag der flüssige Proteinkleber nur bis zu einer begrenzten Tiefe in die Zwischenräume der Oberflächenrauigkeiten einzudringen. Mit dieser Erkenntnis kann die Annahme verworfen werden, eine größere Rautiefe würde die Anzahl der Möglichkeiten mechanischer Interaktionen zwischen Kleber und Substrat erhöhen. Vielmehr unterstützen die vorliegenden Untersuchungen die Modellvorstellung von einer Zementschicht, die die Rauigkeitsmaxima wellenförmig und nur bis zu einer bestimmten Tiefe überspannt. Beobachtungen von Crisp & Barnes (1954), nach denen Cyprid-Larven dazu tendieren, scharf gratige und stark gefurchte Oberflächen zu verlassen, untermauern die vorliegenden Ergebnisse.

Die zweite wichtige Komponente für die höhere Wirksamkeit des Silikonmaterials ist dessen niedrige Oberflächenenergie, d.h. die Anzahl der freien chemischen Bindungsmöglichkeiten auf dem Substrat. In Studien von Berglin und Gatenholm (1999) wurden die qualitativen Antifoulingeneigenschaften des PDMS näher untersucht. Demnach ist die niedrige Oberflächenenergie der Silikonsubstrate ( $20 - 25 \text{ mN m}^{-1}$ ) und der damit zusammenhängende Mangel an freien chemischen Bindungsmöglichkeiten der Hauptfaktor für das Versagen einer dauerhaften stabilen Klebeverbindung mit dem Seepockenzement. In Experimenten wurde von ihnen die mittlere Abscherspannung bestimmt, die notwendig ist, um adulte Seepocken von Silikonsubstraten abzulösen. Diese lag mit  $0,5 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$ . Eine Zehnerpotenz unter der mittleren Abscherspannung, die aufgewendet werden musste, um Tiere von Plexiglas zu entfernen ( $5 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$ ). Auch die Werteangaben von Yule und Walker (1987), nach denen adulte Tiere Abscherspannungen von etwa  $9,3 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$  standhalten, wurden in den Experimenten mit Silikonkautschuk signifikant unterschritten.

Berglin und Gatenholm (1999) diskutieren als Ursache für die Ablösung der Basalplatten vom Silikonsubstrat zwei mögliche Versagensfälle: a.) Zerstörung der adhäsiven Klebeverbindung zwischen der PDMS-Oberfläche und dem Seepockenzement bzw. dem darunter befindlichen Biofilm. b.) Zerstörung der kohäsiven Bindungen innerhalb der Molekülketten in den oberflächennahen Schichten des Silikons. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen und der chemische Nachweis erhöhter Konzentrationen von Silikon auf den Unterseiten abgelöster Seepocken bestärken die zweite Hypothese. Die schwachen intramolekularen Kräfte zwischen den PDMS-Ketten werden daher als Hauptursache für die herausragenden Bewuchsschutzqualitäten des Silikons proklamiert.

Der Kernpunkt der vorliegenden Arbeit besteht in der Kombination der vorteilhaften Antifoulingeneigenschaften des Silikonkautschuks mit der bewuchshemmenden Wirkung einer regelmäßigen Oberflächentopographie. Mögliche Ursachen für den geringen Bewuchs der Silikonmikrostrukturen werden im Folgenden näher aufgeschlüsselt.

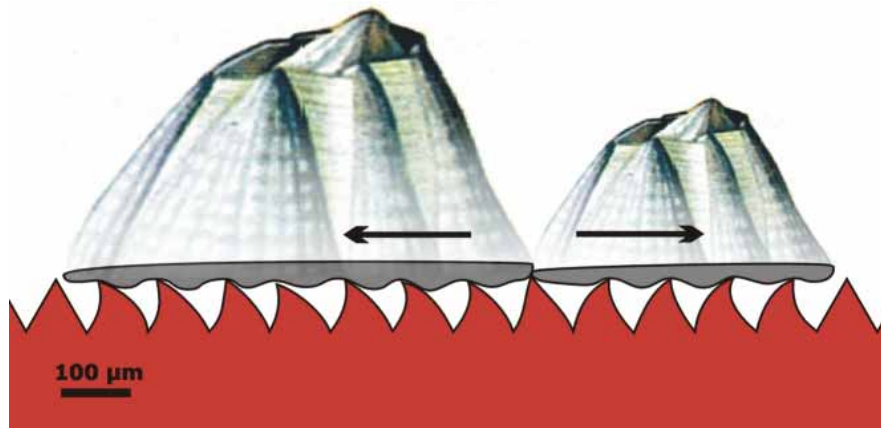
Bei genauer Betrachtung der nahezu bewuchslosen Silikonoberflächen, fallen Ansammlungen von kreisrunden, glatten Flächen auf, die nicht wie die restliche Plattenoberfläche leicht verschmutzt sind (Abb. 4.2). Sie deuten darauf hin, dass auf diesen Stellen bereits Tiere gesiedelt haben. Deren Fehlen könnte darauf hindeuten, dass die Seepocken mit zunehmendem Alter und wachsender Masse einen kritischen Zeitpunkt erreichen, an dem die auf sie wirkenden Wasserströmungen und Gewichtskräfte die ohnehin schwachen Adhäsionskräfte zwischen Substrat und Zement übersteigen. Möglicherweise spielen dabei die elastischen Eigenschaften des Silikonkautschuks eine tragende Rolle.



**Abb. 4.2:** Kontrastverstärkte Aufnahme einer vergrößerten 152 µm-Silikonoberfläche. Die kreisrunden Flecken deuten auf das ehemalige Vorhandensein von Balanidenbewuchs hin. Die Ränder und Zwischenräume weisen Verschmutzungen bzw. vereinzelte Jungtiere auf (helle Punkte), während die ehemaligen Siedlungsflächen relativ sauber sind.

Wie schon eingangs erwähnt, sammeln sich Balaniden bevorzugt in dicht gedrängten Kolonien zusammen. Dabei herrscht ein hoher Konkurrenzdruck um unbesiedelte Flächenstücke. Generell dominiert im Platzkampf zweier dicht nebeneinander angesiedelter Individuen das ältere Tier mit dem stabileren Kalkskelett. Die Größenzunahme adulter

Tiere geschieht durch die Verstärkung der Mauerkronenplatten und durch deren aktive radiale Verschiebung. Dabei werden die Kalkskelette schwächerer Individuen von der Oberfläche „abgehelt“ bzw. zerstört. Die niedrige Oberflächenenergie des Silikons, die geringe effektive Kontaktfläche des Zements zum Substrat und die elastische Nachgiebigkeit der Zickzack-Strukturen erleichtern oder beschleunigen den Prozess des gegenseitigen Ablösens (Abb. 4.3).



**Abb. 4.3:** Schematisches Modell eines denkbaren Selbstreinigungsmechanismus auf strukturierten Silikonoberflächen. Zwei im Wachstum befindliche Seepocken (*Balanus crenatus*) stehen miteinander in Konkurrenz um Siedlungsraum. Da die Basalplatten (grau) die elastischen Silikonrippen (rot) nur oberflächlich überdecken, herrschen zwischen den beiden Lagen nur schwache Bindungskräfte. Das radiale Wachstum der Tiere kann beim Kontakt benachbarter Individuen Scherkräfte hervorrufen, infolgedessen sich eine oder beide Basalplatten vom Substrat lösen.

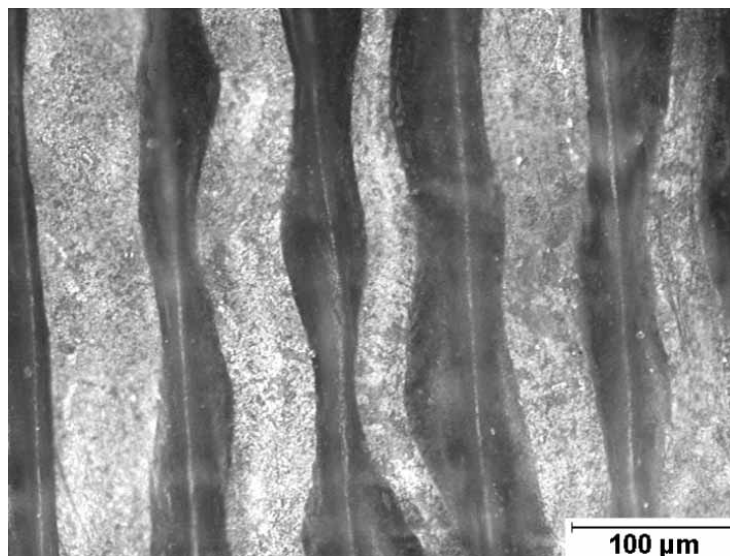
Nach dieser Modellvorstellung tritt beim Erreichen einer bestimmten Bewuchsschwelle eine Art selbstreinigender Prozess in Kraft, in dessen Folge sich die Silikonoberfläche von ihrem Ballast aus Makrofoulern befreit.

Die mikroskopischen Untersuchungen von Seepockenzement, der von einer mikrostrukturierten Oberfläche abgelöst wurde, deuten darauf hin, dass die von den Seepocken sekretierten Klebertropfen nur bis zu einer begrenzten Tiefe in die Unebenheiten eines Substrats eindringen können. Beim Vergleich der Eindringtiefen des ausgehärteten Zements in die 76 µm-Profile von Ribletfolie und mikrostrukturiertem Silikon überrascht die Erkenntnis, dass der flüssige Kleber die Silikonprofile offenbar genauer abformen kann. Als Folge der niedrigen Oberflächenenergie des Silikons, mit der gewöhnlicherweise eine verminderte Benetzbarkeit einhergeht, würde man das Gegenteil erwarten.

Als plausible Erklärung dieses Phänomens sind folgende Ursachen denkbar: es lösen sich zu einem gewissen Zeitpunkt diejenigen Tiere von der Oberfläche ab, deren Zement die Zwischenräume der Mikrostrukturen nicht gründlich genug benetzen konnte. Die höheren Oberflächenenergiewerte der Ribletfolie hingegen resultieren in einer stabileren Verbindung des Zements zum Substrat. Geringere Eindringtiefen führen auf diesem Oberflächentyp vermutlich nicht zum Versagen der gesamten Klebefläche. Dies würde erklären, warum die Ribletfolien trotz ihres geringen Benetzungsgrades stärker bewachsen sind als die Strukturen aus Silikon.

Das quantitative Maß an ehemaligen Besiedlern ist für eine Oberfläche faktisch nicht reproduzierbar. Dennoch deuten die kreisrunden, unverschmutzten Silhouetten auf dem Oberflächenprofil des Silikons darauf hin, dass dort ehemals eine Besiedlung stattgefunden haben muss. Neben den bereits besprochenen Gründen für das Versagen dieser Klebeverbindungen (als Folge zu geringer effektiver Kontaktfläche, zunehmender Körpermasse oder starker Wasserströmungen) nimmt vermutlich die Platzkonkurrenz zwischen benachbarten Individuen auf einem profilierten Flächenabschnitt eine weitere wichtige Schlüsselrolle ein.

Die selbstreinigenden Eigenschaften des Silikonkautschuks lassen sich womöglich nicht nur aus deren niedrigen Oberflächenenergiewerten ableiten, sondern auch aus der elastisch-flexiblen Verformbarkeit ihrer Rillenstrukturen. Unter dem Mikroskop erweisen sich die Basalplatten der Seepocken auch in der Draufsicht nicht als identische Negativkopien der Silikonstrukturen. In Abb. 4.4 sind die abgeformten Profilminima und -maxima als unregelmäßige Schlangenlinien erkennbar. Deren geometrische Ungenauigkeiten lassen sich als Folge elastischer Verformungen in der Rillenstruktur des Silikons deuten. Für Formänderungen dieser Art gibt es vielseitige Entstehungsmöglichkeiten: a.) Die Silikonrippen werden durch mechanische Einwirkung des Klebers selbst deformiert, z.B. durch plastische Formveränderungen des Zements während der Quervernetzung der Proteinkomponenten. b.) Die Silikonrippen verformen sich während des radialen Wachstums der Basalscheibe bzw. durch die schubweise Expansion der Mauerkronenplatten. c.) Die Silikonrippen eines Flächenstücks sind bereits vor dem Zeitpunkt der Erstbesiedlung verformt, z.B. durch das radiale Wachstum eines oder mehrerer benachbart angrenzender Individuen.



**Abb. 4.4:** Mikroskopische Detailaufnahme der Basalplattenunterseite von *Balanus cranatus*. Das Tier stammt von einer 152 µm-Silikonoberfläche. Das schlängelförmige Profil im Zement ist ein Negativabdruck des mikrostrukturierten Silikons. Die Profilmaxima (helle breite Streifen) veranschaulichen die maximale Eindringtiefe des Proteinklebers in die zickzack-förmigen Strukturen des Substrats.

Anhand der erörterten Beobachtungen läßt sich der tatsächliche Stellenwert einer elastischen Strukturverformung für den beobachteten Selbstreinigungseffekt nicht abschätzen. Eine abgesicherte Aufklärung mechanischer Detailfragen sollte in weitergehenden Studien betrieben werden.

## 5 Ausblick

Die präsentierten Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der Parameter Elastizität, Mikrotopografie und Oberflächenenergie bei der Entwicklung neuartiger Bewuchsschutzbeschichtungen. Die Arbeit liefert zudem Erklärungsansätze für die herausragende Antifoulingwirksamkeit der untersuchten Silikonoberflächen. Die Synthese aus den niedrigen Oberflächenenergiewerten des Silikonkautschuks, zusammen mit den mechanischen Eigenschaften der aufgeprägten Mikrostruktur, bietet den Biofoulern die beabsichtigten ungünstigen Siedlungsbedingungen.

Um mikrostrukturierte Silikonsubstrate auch in einem technisch größeren Maßstab anwendbar zu machen, bedarf es weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeit in einigen Teilaspekten, die im Folgenden kurz umrissen werden:

- Zur Ermittlung der Dauerhaltbarkeit und der Beständigkeit gegen Seewasser müssen zeitlich ausgedehntere Testphasen durchgeführt werden, als sie im Rahmen dieser Arbeit möglich waren. Ferner sind die Konsequenzen äusserer Einflüsse, wie Wassertemperatur, Salzgehalt oder pH-Wert auf die Elastizität und Oberflächenenergie der Silikonstrukturen zu untersuchen.
- Es besteht Klärungsbedarf über die Auswirkungen von mechanischer Beschädigung und Abrieb der Mikrostruktur auf die bewuchshemmende Wirkung des Silikons. In diesem Zusammenhang ist zu überlegen, in welchen Anwendungsbereichen der Schifffahrt der Einsatz strukturierter Polymere sinnvoll ist. Besonders in Kaltgebieten oder während der Winterzeit können an der Wasseroberfläche treibende Eisschollen die elastische Silikonschicht schnell beschädigen. Als Bewuchsschutzmethode, die ausschließlich auf die Sommermonate begrenzt ist, wie beispielsweise im Sportbootsektor, scheint in diesem Zusammenhang als zweckmäßiger zu sein.
- Es ist zu überprüfen, ob sich die aerodynamisch vorteilhafte Wirkung der Längsrillen auch auf die Verhältnisse in wässriger Umgebung übertragen lässt. Parallel zur Wasserströmungsrichtung verlaufende Rillenkanäle könnten auf diese Weise die hydrodynamischen Eigenschaften eines beschichteten Bootsrumpfes verbessern.
- In der vorliegenden Arbeit wurden die Auswirkungen mikrostrukturierter Oberflächen auf das Siedlungsverhalten zweier Seepockenarten untersucht. Um eine Erkenntnisbasis über den Bewuchsschutz vor einer größeren Bandbreite von tierischen und pflanzlichen Foulern zu schaffen, sind längerfristige Untersuchungen (über alle Jahreszeiten hinweg) und in verschiedenen ökologischen Lebensräumen notwendig.
- Durch Modifikation verschiedener Oberflächenparameter (z.B. Profilform, Rautiefe und Elastizität der Mikrostrukturen) kann die Schutzschicht an unterschiedliche

Anforderungen angepasst werden (z.B. Wirksamkeit gegen spezielle Tier- und Pflanzenarten).

Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit eines Oberflächenschutzes müssen Verfahren entwickelt werden, die den Prozess der Beschichtung und Aufprägung der Mikrostruktur auf größere Flächen schnell und kostengünstig gestalten. Die Kosten zur Herstellung von Polymerverbindungen auf Silikonbasis liegen bis dato noch etwa zehnmal höher als die Preise der gegenwärtig eingesetzten Antifoulinganstriche. Ein steigender Bedarf nach neuartigen Bewuchsschutzmethoden, im Kielwasser des weltweiten Verbots von TBT, wird die Entwicklung und Verbesserung neuer Antifouling-Technologien vorantreiben und den Weg für kostengünstigere Lösungen ebnen.



## 6 Literaturverzeichnis

**Banaigs, B., Wahl, M. (1991):** Marine epibiosis. III. Possible antifouling defense adaptations in *Polysyncraton lacazei* (Giard) (Didemnidae, Ascidiacea). J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 145:49-63

**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*). Comp. Biochem. Physiol. (A) 130:835-847

**Bechert, D. W., Bartenwerfer, M., Hoppe, G., Reif, W.E. (1985):** Drag reduction mechanisms derived from shark skin. 15th ICAS Congress, London. 86-1.8.3. distributed as AIAA paper.

**Berglin, M., Gatenholm, P. (1999):** The nature of bioadhesive bonding between barnacles and fouling-release silicone coatings. J. Adhesion Sci. Technol. 13(6):713-727

**Brügmann, L. (1993):** Meeresverunreinigung: Ursachen, Zustand, Trends und Effekte. Akademie Verlag, Berlin

**Buschbaum, C., Reise, K. (1999):** Effects of barnacle epibionts on the periwinkle *Littorina littorea* (L.). Helgol. Mar. Res. 53:56-61

**Buschbaum, C. (2002):** Siedlungsmuster und Wechselbeziehungen von Seepocken (Cirripedia) auf Muschelbänken (*Mytilus edulis* L.) im Wattenmeer. Ber. Polarforsch. Meeresforsch. 408:1-143

**Callow, M.E., Callow, J.A. (2002):** Marine biofouling: a sticky problem. Biologist 49(1):1-5

**Cameron, P. (2000):** German coast ship trials testing biocide-free anti-fouling systems. In: TBT: A threat to the ocean shown in three ecoregions - environmentally sound ship paints as alternatives. WWF-Initiative Global 2000 Conference, Hannover EXPO-Site, September 19

**Carfi, S., del Centina, P., de Haro Vera, A. (1996):** Zoologie: Wirbellose. Neuer Kaiser Verlag GmbH, Klagenfurt

**Crisp, D.J. (1955):** The behaviour of barnacle cyprids in relation to water movement over a surface. J. Exp. Biol. 32:569-590

**Despain, R.R., Devries, K.L., Luntz, R.D., Williams, M.L. (1972):** Comparison of the strength of barnacle and commercial dental cements. *J. Dent. Res.* 52(4):674-679

**Devi, P., Vennam, J., Naik, C.G., Parameshwaran, P.S., Raveendran, T.V., Yeshwant, K.S. (1998):** Antifouling activity of Indian marine invertebrates against the green mussel *Perna viridis* (L.). *J. Mar. Biotechnol.* 6:229-232

**Dinkelacker, A., Nitschke-Kowsky, P., Reif, W.-E. (1987):** On the possibility of drag reduction with the help of longitudinal ridges in the walls.- Proc. IUTAM Symp. on Turbulence Management and Relaminarisation held in Bangalore, Liepmann, H. & Narashima, R. (eds.) 1987.- Springer Verlag (Berlin) S.109-120

**Dougherty, W.J. (1990):** SEM observations on the interfacial surface of the cement of the adult barnacle, attached to natural and synthetic adherends. *Tissue and Cell* 22(4): 463-470

**Fent, K. (1996):** Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Reviews in Ecotoxicology* 26:1-117

**Gruner, H.-E. (Hrsg.) (1993):** Lehrbuch der speziellen Zoologie (Band I, Teil 4). Gustav Fischer Verlag, Jena

**Keough, M.J., Downes, B.J. (1982):** Recruitment of marine invertebrates: the role of active larval choice and early mortality. *Oecologia* 54:348-352

**Knight-Jones, E.W. (1953):** Laboratory experiments on gregariousness during setting in *Balanus balanoides* and other barnacles. *J. Exp. Biol.* 30:584-599

**Lagersson, N.C., Høeg, J.T. (2002):** Settlement behavior and antennular biomechanics in cypris larvae of *Balanus amphitrite* (Crustacea: Thecostraca: Cirripedia). *Marine Biology* 141:513-526

**Lewis, J. (2002):** Hull fouling as a vector for the translocation of marine organisms. Phase 3: The significance of the prospective ban on tributyltin antifouling paints on the introduction & translocation of marine pests in Australia. Department of Agriculture, Fisheries and Forestry - Australia (AFFA)

**Leya, T., Rother, A., Müller, T., Fuhr, G., Gropius, M., Watermann, B. (1999):** Electromagnetic antifouling shield (EMAS) – a promising novel antifouling technique for optical systems. 10<sup>th</sup> International Congress of Marine Corrosion and Fouling, University of Melbourne, February 1999, Additional Papers, 98-110

**Lindner, E. (1984):** The attachment of macrofouling invertebrates. *In: Costlow, J.D., Tipper, R.C. (eds.), Marine Biodeterioration: an interdisciplinary study, London: Spon., 183-202*

**Mackie, G.L., Lowery, P., Cooper, C. (2000):** Plasma pulse technology to control zebra mussel biofouling. Zebra Mussel Technical Notes Collection (ERDC TN-ZMR-2-22), U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS

**Matek, W., Muhs, D., Wittel, H., Becker, M., Jannasch, D. (2001):** Roloff / Matek Maschinenelemente, 15., durchgesehene Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig / Wiesbaden

**Naldrett, M.J., Kaplan, D.L. (1979):** Characterization of barnacle (*Balanus eburneus* and *Balanus crenatus*) adhesive proteins. Mar. Biol. 127:629-635

**Okano, K., Shimizu, K., Satuito, C.G., Fusetani, N. (1996):** Visualization of cement exocytosis in the cypris cement gland of the barnacle *Megabalanus rosa*. J. Exp. Biol. 199:2131-2137

**Rodriguez, S.R., Ojeda, F.P., Inestrosa, N.C. (1993):** Settlement of benthic marine invertebrates. Mar. Ecol. Prog. Ser. 97:193-207

**Saroyan, J.R., Lindner, E., Dooley, C.A. (1969):** Attachment mechanisms of barnacles. In: Proc. 2nd Int. Congr. Mar. Corros. Fouling, 495-512

**Schmitt, T.M., Lindquist, N., Hay, M.E. (1998):** Seaweed secondary metabolites as antifoulants: effects of *Dictyota* spp. Diterpenes on survivorship, settlement, and development of marine invertebrate larvae. Chemoecology 8:125-131

**Smythe, A.G., Dardeau, E.A. jr. (1999):** Overview of electrical technologies for controlling dreissenids, with emphasis on pulse-power systems. Zebra Mussels Technical Notes Collection (ZMR-3-22), U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS

**Schoenbach, K.H., Alden, R.W., Fox, T.J. (1996):** Effect of pulsed electric fields on biofouling organisms in tidal water. In: Zebra Mussels and Other Aquatic Nuisance Species (ed: Frank D'itri), Ann Arbor Press

**Storch, V., Welsch, U. (1991):** Systematische Zoologie. 4., bearb. Aufl., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York

**Wahl, M., Sönnichsen, H. (1992):** Marine epibiosis. IV. The periwinkle *Littorina littorea* lacks typical antifouling defences – why are some populations so little fouled? Mar. Ecol. Progr. Ser. 88:225-235

**Walker, G. (1981):** The adhesion of barnacles. J. Adhesion 12:51-58

**Watermann, B.T. (1997):** Alternative antifouling techniques. *German J. Hydrograph., Suppl.* 7:99-108

**Yule, A.B., Walker, G. (1984):** The temporary adhesion of barnacle cyprids: effects of some differing surface characteristics. *J. Mar. Biol. Ass. UK* 64(2):429-439

**Yule, A.B., Walker, G. (1987):** Adhesion in barnacles. *In: Barnacle Biology* (ed: Southward, A.J.), 389-402, Rotterdam