

TARTU ÜLIKOOL  
ÖKOLOOGIA JA MAATEADUSTE INSTITUUT  
ZOOLOOGIA OSAKOND  
LOOMAÖKOLOOGIA ÕPPETOOL

**Laura Veensalu**

**VÄIKELAEVANDUSEST TULENEVA KEEMILISE REOSTUSE  
MÕJU LÄÄNEMERE MEREELUSTIKULE**

Bakalaureusetöö 12 EAP

Juhendaja: Randel Kreitsberg PhD

**Tartu 2023**

## **Infoleht**

### **Väikelaevandusest tuleneva keemilise reostuse mõju Läänemere mereelustikule**

Meremajandus areneb pidevalt ning väikelaevandus on viimastel aastakümnetel ülemaailmselt kogunud aina rohkem populaarsust. Pidevalt arenev väikelaevandus võib aga mitmel viisil mereelustikule intensiivset mõju avaldada. Selles bakalaureusetöös võetakse kokku hetkel teadaolevad teaduslikud andmed väikelaevandusest pärineva keemilise reostuse kohta, võrreldakse väikelaevadest tulenevat keemilist reostust suurlaevadega ning hinnatakse väikelaevandusest tuleneva reostuse mõju Läänemere seisundile. Samuti analüüsitakse ning pakutakse välja parimad praktilised lahendused ja meetodid väikelaevandusest tuleneva keemilise reostuse vähendamiseks.

Märksõnad: *väikelaevad, reostus, Läänemeri, kattumisvastased värvid, PAH, anoodid, hallvesi, mustvesi, pilsivesi, mikroplast*

CERCS: B360 Loomafüsioloogia

## **Abstract**

### **The impact of chemical pollution from leisure boating on the marine life of the Baltic Sea**

The maritime industry is constantly developing and leisure boating has gained more and more popularity worldwide in recent decades. However, there are several ways leisure boats can have an intensive effect on marine life. This bachelor's thesis summarizes the currently known scientific data on chemical pollution from leisure boating, compares chemical pollution from leisure boats and large vessels and evaluates the impact of pollution from leisure boats on the state of the Baltic Sea. Additionally, various solutions for reducing the chemical pollution are analyzed and the best practical solutions and methods are proposed.

Märksõnad: *leisure boats, recreational boats, marine, pollution, Baltic Sea, anti-fouling paints, PAH, anodes, gray and black water, bilge water, microplastic*

CERCS: B360 Animal physiology

# Sisukord

<b>Kasutatud lühendid</b>	<b>4</b>
<b>1. Sissejuhatus</b>	<b>5</b>
<b>2. Väikesalaevandusest tulenev keemiline reostus</b>	<b>7</b>
2.1 Biotsiidid kattumisvastastest värvidest	7
2.1.1 Tributüültina baasil kattumisvastased värvid	9
2.1.2 Vase ja tsingi baasil kattumisvastased värvid	10
2.2 Tsink anoodidest	12
2.3 Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH) sisepõlemismootoritest	14
2.4 Hall-, must- ja pilsivesi	16
2.5 Mikroplast	17
<b>3. Olukord Läänemeres</b>	<b>19</b>
<b>4. Väike- ja suurlaevadest tuleneva reostuse võrdlus</b>	<b>22</b>
<b>5. Kattumisvastastest värvidest tuleneva raskemetallide reostuse vähendamine</b>	<b>26</b>
5.1 Kattumisvastaste värvide keskkonnariski hindamine	26
5.2 Alternatiivsed kattumisvastased värvid	27
5.2.1 Biosaastet vabastavad põhjavärvid (SLIPS)	27
5.2.2 Alternatiivsed biotsiidid	31
5.2.3 Looduslikud kattumisvastased ained, mehhanismid ning nende analoogid	33
5.3 Alternatiivid kattumisvastasele värvile	35
<b>6. Arutelu</b>	<b>37</b>
<b>Kokkuvõte</b>	<b>43</b>
<b>Summary</b>	<b>44</b>
<b>Tänuavaldused</b>	<b>45</b>
<b>Kasutatud allikad</b>	<b>46</b>

## Kasutatud lühendid

<b>Cu<sub>2</sub>O, ZnO</b>	vaskoksiid, tsinkoksiid
<b>CuCSN</b>	vasktiotsünaad
<b>CuPT, ZnPT</b>	vaskpüritioon, tsinkpüritioon
<b>DCOIT</b>	diklorooktüülisotiasolinoon
<b>EcoQO</b>	OSPAR-i ökoloogilise kvaliteedi eesmärgid ( <i>Ecological Quality Objectives</i> )
<b>EQS</b>	Euroopa Liidu keskkonnakvaliteedi standardid ( <i>Environmental Quality Standards</i> )
<b>HELCOM</b>	Helsingi komisjon ehk Läänemere merekeskkonna kaitse komisjon
<b>IMO</b>	Rahvusvaheline Mereorganisatsioon ( <i>International Maritime Organization</i> )
<b>MARPOL</b>	Rahvusvaheline laevade põhjustatava merereostuse vältimise konventsioon
<b>OSPAR</b>	Kirde-Atlandi merekeskkonna kaitse konventsioon
<b>PAH</b>	polütsükliilised aromaatsed süsivesinikud
<b>PFAS</b>	per- ja polüfluoroalküülained
<b>POP</b>	püsivad orgaanilised saasteained ( <i>persistent organic pollutants</i> )
<b>SLIPS</b>	libedad vedelikuga kaetud poorsed pinnad ( <i>slippery liquid-infused porous surfaces</i> ), biosaastet vabastavad ( <i>fouling release</i> ) põhjavärvid
<b>SPC</b>	isepuhastuvad silikoonvärvid ( <i>self-polishing copolymers</i> )
<b>TBT</b>	tributüültina
<b>TPBP</b>	trifenüülboraanpüridiin
<b>WFD</b>	Euroopa Liidu veepoliitika raamdirektiiv ( <i>Water Framework Directive</i> )

## 1. Sissejuhatus

Läänemeri on vähese bioloogilise mitmekesisuse ja suure antropogeense mõjuga meri (Lagerström *et al.*, 2022), mis aeglase veevahetuse ning poolsuletuse tõttu on reostuse suhtes eriti tundlik (Tedengren & Kautsky, 1987) ning üks saastatumaid meresid maailmas (Ytreberg *et al.*, 2022). Viimasel integreeritud saastatuse hindamisel ei saavutanud ükski Läänemere vesikond aastatel 2011 – 2016 head keskkonnaseisundit (HELCOM, 2018c). Kuna Läänemeri on äärmiselt tiheda laevaliiklusega piirkond, pärineb suur osa reostusest laevandusest (Lagerström *et al.*, 2022). Selles bakalaureusetöös keskendutakse üksnes väikelaevandusest tulenevale keemilisele reostusele.

Väikelaev on Meresõiduohutuse seaduse § 2 punkt 3 järgi defineeritud kui vaba aja veetmiseks mõeldud veesõiduk, mille kogupikkus on 2,5 – 24 m (nt purjejaht, kaater, mootorpaat). Väikelaevadena ei käsitata võistlusspordiks kasutatavaid ega primitiivse konstruktsiooniga (nt ruup, kanuu, vesijalgratas) veesõidukeid (Meresõiduohutuse seadus, 2003). Väikesadamad on väikelaevade sildumiseks mõeldud ehitised, mis sageli hõlmavad ka rajatise paatide hoiustamiseks, hoolduseks ja remondiks ning pakuvad laevaomanikele lisaks kaikhale ka teenuseid vee ja elektri kasutamiseks, tankimiseks ning jäätmekäitluseks. Vaba aja veetmine merel on viimaste aastakümnetega muutunud aina populaarsemaks: Läänemere rannikul on hinnanguliselt üle 3000 väikesadama (Johansson *et al.*, 2020) ning ainuüksi Rootsi ja Soome sadamates on ligi kaks miljonit väikelaeva (Lagerström *et al.*, 2022). Eestis on registreeritud umbes 33 000 väikelaeva (Transpordiamet, 2021).

Laevandus sõltub suuresti merekeskkonna seisundist, kuid pidevalt arenev meremajandus võib mitmel viisil mereelustikule intensiivset mõju avaldada. Väikelaevandus põhjustab merekeskkonnas erinevaid häiringuid, nagu valgus- ja mürareostust ning füüsilist kahju (Carreno & Lloret, 2021), kuid tekitab olulisel määral ka keemilist reostust. Väikelaevade kattumisvastased värvid, sisepõlemismootorid, anoodid, hall-, must- ja pilsivesi ning plastist otsad on peamised väikelaevandusest tuleneva keemilise reostuse allikad, mille tõttu võib keskkonda sattuda ohtlikus hulgas mereelustikule toksilisi ühendeid.

Töös püstitatakse järgnevad hüpoteesid: 1) väikelaevandusest tuleneval keemilisel reostusel on mõju mereelustiku füsioloogiale ja ökoloogiale; 2) väikelaevadest tulenev keemiline reostus erineb suurlaevade omast; 3) väikelaevandusest tulenev keemiline reostus on Läänemere seisundit mõjutavate tegurite seas olulise osakaaluga.

Väikelaevandusel on positiivne sotsiaalne mõju ning majanduslik kasu, mis sõltub puhtast ning saastamata keskkonnast. Meremajanduse jätkusuutlikkust aitab seega tagada merekeskkonna säilitamine ja väikelaevandusest põhjustatud reostuse minimeerimine (Moreau *et al.*, 2009). Viimastel aastakümnetel on proovitud leida erinevaid meetodeid ning alternatiive reostuse vähendamiseks. Küll aga on kõige olulisemaks väikelaevanduse reostuse murekohaks peetud kattumisvastaste värvide puhul mitmete alternatiivsete põhjavärvide mõju väheste uuringute tõttu valesti hinnatud ning need on osutunud hoopis keskkonnale kahjulikumaks (Bellas *et al.*, 2005). Seetõttu tuleks parimate lahenduste leidmiseks olla kursis erinevate keskkonda mõjutavate teguritega ning uurida põhjalikult võimalike lahenduste mõjusid mereelustikule. Siiski pole siiani tehtud põhjalikku ülevaateartiklit, kus oleks kirjeldatud kõiki väikelaevandusest tulenevaid keemilise reostuse murekohti ning võrreldud potentsiaalseid lahendusi reostuse vähendamiseks.

Uurimistöö eesmärk on võtta kokku ja sünteesida hetkel teadaolevad teaduslikud andmed väikelaevade ja -sadamate keskkonnamõjust, keskendudes keemilisele reostusele, ning hinnata hüpoteeside paikapidavust. Töös tuuakse välja peamised väikelaevandusest tulenevad keemilise reostuse murekohad ning nende mõju mereelustikule ja Läänemere seisundile ning võrreldakse väikelaevandusest tulenevat keemilist reostust suurlaevandusest tuleneva reostusega. Samuti analüüsitakse ja pakutakse välja praktilisi lahendusi ning parimaid praktikaid nimetatud keskkonnamõjude vähendamiseks.

## 2. Väikesalaevandusest tulenev keemiline reostus

### 2.1 Biotsiidid kattumisvastastest värvidest

Biosaastumiseks nimetatakse hüdrobiontide kinnitumist laeva põhjale (Lagerström, 2019). Reeglina kinnituvad vees substraadi pinnale esimese paari minuti jooksul lahustunud orgaanilised molekulid ja mõne tunniga erinevad mikroorganismid (bakterid, ränivetikad), moodustades biokile. Seejärel kinnituvad biokilele mõne päeva jooksul väiksemad vetikad ja selgrootud ning mõne kuuga lisanduvad substraadile ka erinevad makrovetikad, karbid (*Bivalvia*) ja vääneljalalised (*Cirripedia*). Biosaastumise kiirus sõltub hüdrobiontide liikidest, vee soolsusest, temperatuurist, happelisusest, voolutugevusest ja muudest omadustest (Chen *et al.*, 2021).

Väikelaevandust peetakse laeva kere biosaastumise tõttu oluliseks võõrliikide leviku allikaks, sest laeva veealustele pindadele kinnitudes transporditakse võõrliigid erinevatesse piirkondadesse (Acosta & Forrest, 2009). 2019. aastal võeti Vahemere sadamadest umbes 600 väikelaeva kerelt proove ning selgus, et neist 71%-l oli pinnale kinnitunud vähemalt üks võõrliik (Ulman *et al.*, 2019). Võõrliikidest tingitud parasiitide ja patogeenide levik, konkurents kohalike liikidega, hübriidiseerumine ning muutused keskkonnatingimustes võivad olla ohuks kohalikule ökosüsteemile kui ka majandusele ja otseselt inimesele. Näiteks West *et al.* (2007) uuringus selgus, et Vahemeres kasutatavate väikelaevade ankrute pinnal leidis arvukalt invasiivset vetikaliiki *Caulerpa taxifolia*, mis põhjustab Vahemeres kasvava meriheina *Posidonia oceanica* arvukuse langust (West *et al.*, 2007). Samuti on algselt Jaapanis elutsenud koloniaalne liik *Didemnum vexillum* mantelloomade (*Tunicata*) alamhõimkonnast nüüdseks laevanduse tõttu invasiivselt levinud mitmel pool Euroopas, Põhja-Ameerikas ja Uus-Meremaal. *D. vexillum* lai levik Hollandis põhjustab merisiiliku *Psammechinus miliaris* ja madutähe *Ophiothrix fragilis* populatsiooni märgatavat langust (Gittenberger, 2007). Lisaks võõrliikide transportimisele vähendab biosaaste märgatavalt ka laevade sõidukiirust ja juhitavust ning tõstab seega kütuse- ja hoolduskulusid, mistõttu kaetakse laevapõhjasid veealuste pindade biosaastumise vältimiseks kattumisvastaste värvidega (ingl *anti-fouling paints*). Kattumisvastastest värvidest vabanenud biotsiidid tõrjuvad või mürgitavad veeorganismid enne, kui nad on jõudnud substraadile

kinnituda. Kaks peamist kattumisvastaste värvide tüüpi, mida läbi ajaloo on kasutatud, on põhjavärvid vase ja tsiingi baasil ning nüüdseks keelustatud värvid tributüültina (TBT) baasil (Lagerström, 2019).

Biotsiidid satuvad põhjavärvidest merekeskkonda vees lekkimisest, paadipõhja hooldustöödest ning setete resuspensioonist (Lagerström, 2019). Veetabane pidevalt paadipõhjast biotsiide keskkonda, Rootsi uuringute järgi lekitab viiekuuse hooaja jooksul vette 80-90% väikelaevade põhjavärvist (Moreau *et al.*, 2009). Rootsi paadiomanike küsitluses selgus, et keskmiselt kasutati paate aktiivselt vaid 16 päeval ehk 10%-l hooajast. Kuna väikelaevad silduvad reeglina suurema osa laevasõidu hooajast kodusadamates, on sadamad alati biotsiidide akumulatsioonidele (Lagerström, 2019). Toksilised ained võivad seega akumuleeruda sadamate läheduses olevates põhjasetetes. Süvendamine uute sadamate rajamiseks, sadamate hooldamiseks või sügavamaks tegemiseks võib põhjustada setete resuspensiooni, mille tagajärjel võivad ohtlikud saasteained sattuda veesambasse ning toiduahelasse, kus teatud ained võivad bioakumulatsioonidele ning -magnifitseeruda (HELCOM, 2015). Süvenduste kahjuliku keskkonnamõju vähendamiseks hinnatakse enne tööde alustamist setetes olevate kahjulike ainete kontsentratsioone ning jälgitakse neid ka pärast tööde läbiviimist (OSPAR, 2014).

Hooaja alguses lihvitakse üldjuhul paadipõhjadelt maha vana värvikiht, pestakse põhi ja pannakse peale uus kiht värvi. Kui maapind pole kaetud ja eraldatud, satuvad tavaliselt lihvimisest tekkinud vana värvikihi jäägid pesu- ja vihmaveega merekeskkonda (Lagerström, 2019). Kristiansandi väikesadamates võetud proovid näitasid, et paatide pesemiseks mõeldud aladel olid Cu, Zn ja TBT kontsentratsioonid märgatavalt kõrgemad, kui mujal sadamas. Pesuala ümbrusest võetud liivafiltrite proovides ületasid Cu ja Zn kontsentratsioonid Euroopa Liidu keskkonnakvaliteedi standardi (EQS) piirväärtuse, lisaks leidis proovides ka PAH-e ja praeguseks keelatud biotsiide. Samuti selgus, et kevadel on kahjulike biotsiidide kontsentratsioonid tunduvalt kõrgemad, kui sügisel. Seda seletab asjaolu, et paate lihvitakse ning pestakse tavaliselt kevadeti (COWI, 2017).

### 2.1.1 Tributüültina baasil kattumisvastased värvid

1970-ndatel hakati laialdaselt kasutama laevadel peamise kattumisvastase värvina orgaanilist tinaühendit tributüültina (TBT), et hoida ära laeva veelusele osale biosaaste tekkimist (Lagerström, 2019). TBT-d peetakse eriti toksiliseks ühendiks, sest orgaaniliste lisanditega seondumisel metallide toksiliste omadused suurenevad (Jüttner, 1995). Tributüültina võib organismides akumulierida ning toiduahelas biomagnifitseeruda. Taani rannikualadel võeti proove erinevatest mereorganismidest ning tulemustes selgus, et kõrgeimad TBT kontsentratsioonid olid toiduahela kõrgemate troofiliste tasemete organismides: lestas (*Platichthys flesus*), hahas (*Somateria mollissima*) ja pringlis (*Phocoena phocoena*), madalamad aga madalamate troofiliste tasemete organismides: adrus ja herbivoorses kühmnokk-luiges (*Cygnus olor*) (Strand & Jacobsen, 2005). TBT kahjustab mitte-sihtorganismide endokriinsüsteemi, mis põhjustab eelkõige emastel limustel (*Mollusca*) imposeksi ehk organismi vastassoo tunnuste kujunemist ning steriilsust (Viana *et al.*, 2021). 1970-ndate lõpus hävitas Prantsusmaal Arcachoni lahes tributüültinast tulenev imposeks mitmed austrite kasvandused, mistõttu 1989. aastal keelustati Euroopas tributüültinal baseeruvate kattumisvastaste värvide kasutamine < 25 m pikkustel laevadel (Lagerström, 2019). Tributüültinal võib olla organismidele ka teratogeenne mõju, põhjustades embrüote arenguhäireid ja deformatsioone (Antizar-Ladislao, 2008). 2008. aasta jaanuaris keelustas Rahvusvaheline Mereorganisatsioon (IMO) täielikult tributüültina baasil kattumisvastaste värvide kasutamise igas suuruses laevadel, et hoida ära selle kahjulikku mõju keskkonnale (IMO, 2001). Pärast TBT keelustamist on proovitud leida uusi keskkonnasõbralikumaid biotsiidseid ühendeid, kuid mitmed alternatiivsed biotsiidid, nagu Irgarol 1051 ja Diuron, on osutunud TBT-ga samaväärselt toksiliseks või isegi toksilisemaks, mistõttu on ka nende kasutamine Euroopas nüüdseks keelustatud (Egardt *et al.*, 2017).

Kuigi väikelaevadel keelustati tributüültina kasutamine ära juba mõnikümmend aastat tagasi, on siiski leitud tributüültina ühendeid ka pärast keelustamist – suures osas just sadamate läheduses olevatest põhjasetetest, sest seal lagunevad ühendid väga aeglaselt ning võivad soodsate keskkonnatingimustega säilida mitukümmend aastat. Seega võib sadamates süvendamine ja ka looduslik setete resuspensioon põhjustada sadamate ümbruses ohtlikult kõrgeid TBT

kontsentratsioone (Lagerström, 2019). Ühtlasi on probleemne tributüültina illegaalne kasutamine, osade väikelaevade põhjavärviks kasutatakse siiani näiteks tinamennikut, mis sisaldab ohtlikke tinaühendeid (HELCOM, 2018b). TBT ühendeid võib vabaneda ka vanadest laevade värvikihtidest, mida pole siiani eemaldatud. Norras tehtud uuringust selgus, et 59% purjelaevadest ning 48% mootorpaatidest olid toodetud enne 1990. aastat ning enamikul neist leidis põhjavärvis endiselt keelatud saasteaineid, nagu tributüültina ja Irgarol 1051 (COWI, 2017).

### 2.1.2 Vase ja tsingi baasil kattumisvastased värvid

Pärast tributüültina keelustamist on enimkasutatavad kattumisvastased värvid tsingi- ja vaseühendite, peamiselt vaskoksiidi ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ja vasktiotsünaadi ( $\text{CuCSN}$ ) baasil (Almond & Trombetta, 2015). Kuigi vask on ka looduslikul kujul leiduv ning eluks vajalik aine, on see suurtes kontsentratsioonides mürgine ning keskkonnale kahjulik. Bullandö ja Porta väikelaevasadamas leiti märkimisväärselt kõrgemad vase ja tsingi kontsentratsioonid laevasõidu hooajal, mis näitavad selgelt, et vase- ja tsingireostus tuleneb väikelaevadest (Lagerström *et al.*, 2020). Vähilaadsete *Hyaella azteca* ja *Monokalliapseudes schubarti* vase massipõhised LC50 ühtivad vase kontsentratsioonidega tiheda laevaliiklusega merekeskkonnas. Seega võib vasereostus kujutada tõsist ohtu saastunud piirkonna mereelustikule (Torres & De-la-Torre, 2021). Raskemetallide reostus mõjutab organismi füsioloogilist seisundit, tekitades immuunpuudulikkust, kahjustades närvi- ja endokriinsüsteemi ning ainevahetust. Samuti võivad raskemetallide reostusest tekkida kasvajakud, väärengud, DNA kahjustused ja kromosomaalsed aberratsioonid (Wang *et al.*, 2022). Raskemetallide lagundamisel organismis tekivad vabad radikaalid, mis võivad põhjustada oksüdatiivset stressi ja erinevaid raku- ning DNA kahjustusi. Oksüdatiivset stressi mõõdetakse sageli vabu radikaale konverteerivate ensüümide katalaasi (CAT) ja glutatioon-s-transferfaasi (GST) abil, mis bioakumuleeruvad neeru- ja maksakudedes (Kumar *et al.*, 2021). Al-Subiai *et al.* (2011) läbiviidud katses leiti positiivne korrelatsioon söödava rannakarbi (*Mytilus edulis*) DNA kahjustuste, GST tasemete ja keskkonnas leiduvate realistlike vase kontsentratsioonide vahel. Mõõtes kalaliigi *Gambusia affinis* kudedes vase ja

tsingi kontsentratsioonide mõju vabu radikaale konverteerivate ensüümidele, selgus, et see liik oli rohkem tundlikum vase kui tsingi reostusele (Wang *et al.*, 2022). Wang *et al.* (2020) läbiviidud katses mõjutasid madalad Cu kontsentratsioonid ( $\geq 0,16$  mg/l) oluliselt *Oryzias melastigma* embrüote arengut, põhjustades kõrget suremust, hilinenud ning raskendatud koorumist ja morfoloogilisi kõrvalekaldeid. Vask põhjustab organismidel ka neeru- ja ajukahjustusi, maksafibroosi ja hematopoeesi ning heaks raskemetallide reostuse indikaatoriks on mikrotoomadega punased vererakud (Wang *et al.*, 2022).

On leitud ka vase neurofüsioloogiline mõju sebrakalade (*Danio rerio*) külgsõone neuronitele (Linbo *et al.*, 2009) ning lõheliste (*Salmoniformes*) haistmismeelele ja lõhnatajuga seotud käitumustele (McIntyre *et al.*, 2008). Haistmine on lõhelistel oluline meel toitumiseks, kiskjate vältimiseks, liigikaaslaste ära tundmiseks ning rändeteede meelde jätmiseks. Tavaliselt väldivad lõhelised lõhnataju abil saastunud alasid, kuid on leitud, et haistmisrakke kahjustades põhjustavad raskemetallid ka selle käitumise kadu (Hansen *et al.*, 1999). Sommers *et al.* (2016) uuringus selgus, et vask vähendas lõheliste lõhnataju magevees, kuid mitte üle 10‰ soolusega vees. Siiski esines üle 10‰ soolusega vees vase kontsentratsioonide vältimist, mis tähendab, et reostus võib ka soolasemas merevees mõjutada lõheliste käitumist ja eelistatud elupaikade valikut (Sommers *et al.*, 2016). Triibulise fundulusega (*Fundulus heteroclitus*) tehtud katsed näitasid, et vee soolsus pärssis vase bioakumulatsiooni lõpustes ja maksas, kuid mitte rümbas. Samas esines kõrgema soolusega vees katalaasi (CAT) aktiivsust ka lõpustes ja maksas, mistõttu jääb ebaselgeks, kas soolsus kaitseb organismi vase indutseeritud oksüdatiivse stressi eest (Ransberry *et al.*, 2015).

Värvide tõhustamiseks lisatakse tihti koostisesse ka biotsiidne lisand, enim levinud lisandid on tsinkoksiid (ZnO), tsinkpürütioon (ZnPT) ning vaskpürütioon (CuPT) (Moreau *et al.*, 2009). Vaskpürütiooni loetakse üldiselt tsinkpürütioonist stabiilsemaks ühendiks ning on seetõttu ka paljudele organismidele toksilisem. Kokkupuude CuPT ühenditega põhjustas triibulisel fundulusel (*F. heteroclitus*) skeleti deformatsioone ja põletikku lateraalsetes lihastes ning sebrakala (*Danio rerio*) embrüotel turset südame ja rebu piirkonnas, lihaskiudude disorganisatsiooni, lihaskiudude vakuoliseerumist, seljakeeliku deformatsioone ja suremust (Almond & Trombetta, 2015). CuPT võib põhjustada kalades ka käitumuslikke muutusi. Mohamat-Yusuff *et al.* (2018) märkasid, et kontrollgrupis liikusid *Oryzias latipes* isendid

aktiivselt ja horisontaalselt ning ei näidanud toitmise ajal käitumises suurt muutust. See-eest lisades vette CuPT, liikusid medakad aeglaselt ja vertikaalselt ning toitmise ajal esines kaladel ka stressikäitumist. ZnPT kelaatub kergesti Cu juuresolekul CuPT-ks, mistõttu tuleks arvesse võtta lisandite toksilisuse hindamisel ka ZnPT ja Cu koosmõju. Aerjalgsetega *Tigiopus japonicus* tehtud katses täheldati ZnPT ja Cu koosmõju tugevaid toksilisi efekte ning aerjalgsete suremus tõusis drastiliselt ka väikestes kontsentratsioonides Cu lisamisel (Bao *et al.*, 2014).

2012. aastal tehti ülevaade 22-st Rootsis müügil olevate kattumisvastaste värvide koostistest ning selgus, et keskmiselt moodustasid biotsiidid värvide massist 17,9%. Arvestades, et Rootsis on kehtestatud regulatsioonid värvide vaseühendite sisaldusele, võib eeldada, et riikides, kus regulatsioone pole kehtestatud, võib biotsiidide osakaal olla suuremgi (COWI, 2017). Enamik kattumisvastaste värvide biotsiidide emissioonist toimub maist septembrini ehk paadisõidu hooajal (Johansson *et al.*, 2020). Rootsi vee- ja meremajandusagentuuri uuring näitas, et paadisõidu viiekuuse hooaja jooksul lekib merre väikelaevade värvikihis olevast vasest 81,6% ning tsingist 92,3%, ülejäänud pestakse ja lihvitakse sadamates maha. Igast väikelaevast lekkis merre päevas keskmiselt 0,82 g vaske ning 0,97 g tsinki. Seega võib eeldada, et keskmises 129 väikelaevaga väikesadamas emiteerub hooaja ehk viie kuu jooksul merre umbes 16 kg vaske ja 18 kg tsinki (COWI, 2017).

## 2.2 Tsink anoodidest

Väikelaevadel olevatest elektriseadmetest vabanevad veekeskkonda negatiivse elektrilaenguga anioonid, mis seonduvad veealustele metallist osadele (nagu sõukruvi ja -võllid) ning põhjustavad metallide korrosiooni. Kui metallist veealused osad on elektriliselt ühenduses laeva kerega, kaitseb laeva kere neid korrosiooni eest. Juhul kui metallist osadel puudub kerega elektriline ühendus, kasutatakse laevadel madalama elektrokeemilise potentsiaaliga anoode, millega anioonid seonduvad. Levinumad anoodid väikelaevadel on tsingist plokid, mis paigaldatakse tavaliselt sõukruvile, sõuvõllile või nende lähedusse paadipõhjale (Rees *et al.*, 2020).

Rees *et al.* (2020) uuritud kümnes tsinkanoodis oli tsingi sisaldus vahemikus 96,8 – 99,5%, mistõttu võib tiheda laevaliiklusega sadamate ümbruses anoodidest vabanev tsingi hulk põhjustada kõrgeid tsingi kontsentratsioone keskkonnas. Bighiu *et al.* (2017) uuringus selgus, et Stockholmi lähedal asuvates väikesadamates, kus viibib aastas umbes 900 – 1400 väikelaeva, oli sadamate vees lisaks kõrgemale vase sisaldusele (2,7 – 3,7 µg/l) ka võrdluspunktist umbes kolm korda kõrgemad tsingi kontsentratsioonid (7,1 – 10,6 µg/l). Lisaks jäi sadamate setete tsingisisaldus vahemikku 65 – 116 mg/kg, mis oli võrdluspunkti setete tsingi kontsentratsioonist seitse korda kõrgem. Kõrged tsingi- ja vasetasemed sadamate piirkonnas põhjustasid teoliigi *Theodoxus fluviatilis* madalat viljakust, kasvukiirust ja ellujäämist (Bighiu *et al.*, 2017). Inglismaa 131 väikepaadiomanikult saadud andmestiku põhjal eeldati, et aastas emiteerub veekeskonda 447 grammi tsinki ühe kilo tsinkanoodi kohta (Rees *et al.*, 2020). Rees *et al.* (2020) uuringus leiti ka korrelatsioon kõrgema soolsuse ja tsingi emiteerumise vahel. Arvatakse, et madalama soolsusega keskkonnas kogunevad anoodi pinnale lisandid (hüdrosiidid, lubjarikkad ladestused), mis pärsivad tsingi vabanemist anoodilt. Siiski esines mõõtmistulemustes palju varieeruvust ning kindlate järelduste tegemiseks tuleks sõltuvust soolsusest rohkem uurida. Lisaks tsingile sisaldavad osad anoodid ka lisandeid, nagu kaadmiumit (Cd), mis on WFD kohaselt prioriteetne ohtlik aine. Laboratoorsete katsetega leiti, et kõikide Inglismaa väikelaevade tsinkanoodidest võib emiteeruda aastas 400 g kaadmiumit (Rees *et al.*, 2020).

Anoodid tuleb paigutada õigesti ning paadile vastavas koguses, et need efektiivselt töotaks. Nähes, et paadil esineb korrosiooni, lisavad paljud laevaomanikud anode juure, kuigi anoodide lisamine ei aita paati paremini korrosiooni eest kaitsta. Õige anoodi paigutus ja kogus sõltub laeva suurusest, metallosade arvust ja materjalist, vee soolsusest, happelisusest ja muudest omadustest. Potentsiaalsed keskkonnasõbralikumad alternatiivid tsinkanoodidele võivad olla alumiiniumist anoodid, sest alumiiniumanoodid reeglina ei sisalda kaadmiumi ning alumiiniumit peetakse tsingist vähem toksiliseks aineks. Kuigi alumiiniumi toksilisus mereelustikule on madal, on siiski leitud, et alumiinium võib kahjustada mereselgrootute närvisüsteemi ning pärssida nende sigimisedukust. Alumiinium on mereselgrootuetele toksilisem happelisemas keskkonnas, takistades vesinikioonide transporti membraanide vahel, kusjuures suurem osa

alumiiniumist mõjutab organisme adsorptsiooni, mitte assimilatsiooni kaudu (Sparling & Lowe, 1996). Lisaks alumiiniumi madalale toksilisele mõjule on alumiiniumist anoodid tsinkanoodidest kergemad ja suurema voolutugevusega, mistõttu tõhusaks korrosiooni kaitseks tuleb alumiiniumanoode paigaldada laevadele väiksemas koguses kui tsinkanoode. Alumiiniumanoodid on efektiivsemad mage- ja riimveelises keskkonnas ning kaitsevad alumiiniumist laevaosaid korrosiooni eest tõhusamalt kui tsinkanoodid. Alumiiniumit kasutatakse anoodina sageli suurematel laevadel ja erinevates merekonstruktsioonides, näiteks tuuleparkides. Väikelaevadel kasutatakse neid üsna vähe, sest enamik väikelaevadele müügil olevatest anoodidest on tsiingi baasil (Rees *et al.*, 2020).

### **2.3 Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH) sise põlemismootoritest**

Väikelaevandusest satub keskkonda olulisel määral polütsüklilisi aromaatsed süsivesinikke (PAH), mis võivad mereelustikku mõjutada (Carreno & Lloret, 2021). PAH-id on rühm keemilisi ühendeid, mis koosnevad kahest või enamast benseeniringist. Osa PAH-e moodustub keskkonnas ka looduslikult (merepõhjast ja vulkaanipursetest), kuid suurem osa tekib antropogeense tegevuse tagajärjel, peamiselt fossiilsete kütuste mittetäielikul põlemisel (Crawford & Quinn, 2017). PAH-e loetakse keskkonnakahjulikeks saasteaineteks, sest paljud neist põhjustavad arenguhäireid, oksüdatiivset stressi, immuun- ja hormonaalsüsteemi häireid ning koekahjustusi ning osad PAH-idest on ka kantserogeensed ja/või mutageensed. PAH-e lagundatakse organismis maksas biotransformatsiooni kaudu ehk lipofiilsed ained muudetakse veeslahustuvateks ühenditeks, et neid uriini kaudu kehast väljutada. Lipofiilsed PAH-id sisenevad rakku läbi lipiidse rakumembraani ning indutseerivad rakku jõudes tsütokroom P450 (CYP) ensüümi geeniekspressiooni, mis metaboliseerivad PAH ühendeid. Mitmed vaheühendid, mis PAH-ide metaboliseerimisest tekivad, võivad seonduda DNA-ga ja põhjustada muutuseid geenijärjestuses, mistõttu DNA molekul ei suuda enam tavapäraselt funktsioneerida (Honda & Suzuki, 2020). Hüdrofoobsusest tingitult seonduvad PAH-id veekeskkonnas ka tahkete molekulidega ning seega akumulatsioonid setetes, kus võivad anaeroobsetes tingimustes säilida aastaid. Setetest võivad PAH-ühendid sattuda toiduahelasse, eriti põhjalise eluviisiga organismide kaudu (HELCOM,

2018). Troofilises ahelas biomagnifitseerudes või läbi lõpuste difundeerudes satuvad PAH-id ka kalade organismi ning akumuleeruvad rasvlahustuvuse tõttu rasvkoes ja membraani lipiidides (Moreau *et al.*, 2009).

Enamik väikelaevade mootoreid lasevad heitgaaside jahutusvee otse merre. Heitgaaside jahutusvesi sisaldab erinevaid keskkonnakahjulikke aineid, sealhulgas keskkonnale kahjulikke lämmastik-, väävel- ja süsinikoksiide ning põlemata õlisid ja kütuseid, mis koosnevad enamasti 2- ja 3-tuumsetest polütsükliilistest aromaatsetest süsivesinikest (Nordberg *et al.*, 2022). Väikelaevade mootori heitgaasidest tulenev PAH-ide reostus võib kujuneda tõsiseks probleemiks tiheda laevaliiklusega piirkondades (Moreau *et al.*, 2009). Rootsis Grebbestadi ja Sannäsfjordi piirkonnas leiti korrelatsioon tiheda väikelaevaliikluse ning põhjaelustikus ja setetes kõrgenenud PAH-ide kontsentratsioonide vahel, mis kinnitas, et nendes piirkondades on peamiseks PAH-reostuse allikaks intensiivne väikelaevandus. Suurem osa setetest võetud proovid ületasid ka Euroopa Liidu veepoliitika raamdirektiivis (WFD) kehtestatud setete PAH kontsentratsiooni piirväärtuse (Nordberg *et al.*, 2022).

Paljud väikelaevad kasutavad vanaaegseid kahetaktilisi sisepõlemismootoreid ning kuna selliste mootorite sisse- ja väljalaske ava on samaaegselt avatud, satub osa kütusesegust otse väljalaskesse, mis teeb need mootorid ebaökonomseks ning saastavamateks. Hinnanguliselt satub kahetaktilistest mootoritest umbes 20-30% põlemata kütusesegust otse merre. Kuna sellistel mootoritel puudub kinnine õlitussüsteem, lisatakse kütusesegusse ka õli, mis võib samuti merekeskkonda sattuda (Carreno & Lloret, 2021). Jüttner *et al.* (1995) uuringust selgus, et kahetaktilisest mootoritest pärinenud reostusel oli planktonile *Daphnia magna* ja bioluminestsentseerivale bakterile *Vibrio fischeri* tunduvalt toksilisem mõju kui neljaktilisest mootorist tulenenud reostusest. MARPOL 73/78 konventsiooni lisa VI kohaselt on kehtestatud regulatsioonid mootorite tootmisele ja kasutamisele, võttes arvesse lämmastikoksiidide ja tahkete osakeste (ingl *particulate matter*) emissiooni, mistõttu selliseid vanaaegseid kahetaktilisi sisepõlemismootoreid Euroopas enam ei toodeta (IMO, 2005). Ühtlasi on oluline, et mootorid oleks regulaarselt hooldatud ja korrektselt käitatud, et vähendada reostust ja soodustada mootorite ökonomset kasutamist. Hooletult teostatud väikelaevade tankimised võivad põhjustada kütuse ja õli lekkimist, eriti kütuse tagasi voolamisel kütusesüsteemi õhuavade kaudu (Moreau *et al.*, 2009).

## 2.4 Hall-, must- ja pilsivesi

Hallveeks nimetatakse olmereovett, mis pärineb näiteks duši- ja nõudepesuveest, riiete või esemete pesemisest (Carreno & Lloret, 2021). Peamiselt leidub hallvees erinevaid kodumajapidamises kasutatavaid pesuvahendeid, hügieenitooteid (nagu šampoon või dušigeel) ja paatide pesu- ning hooldusvahendeid (Moreau *et al.*, 2009). Nende seas sisaldab hallvesi ka erinevaid baktereid, patogeene, pestitsiide, raskemetalle (nt vask, plii, elavhõbe), fosfori- ja lämmastikuühendeid, püsivaid orgaanilisi saasteaineid, orgaanilist materjali ja õlisid. Saasteained võivad põhjustada mikroorganismide vohamist, veeõitsengut ja hapnikukadu ning fütoplanktoni ja organismide, nagu rannakarpide (*Mytilus*) mürgistust. Püsivad orgaanilised saasteained (POP) ei lagune keskkonnas, vaid akumulieruvad organismides ning võivad ka troofilises ahelas biomagnifitseeruda, mis teeb need eriti ohtlikuks saasteaineteks (Carreno & Lloret, 2021). Väiksemate kategooriate väikelaevadel pole enamasti pardal vastavaid seadmeid, kust hallvett suurel määral tekiks, seega on hallvee tekkimine suuremaks probleemiks just suurematel purjekatel ja mootorpaatidel. Hallvee käsitlemiseks pole määratud rahvusvahelisi regulatsioone ega piiranguid, seega heidetakse tavaliselt hallvesi ilma ümber töötlemiseta otse üle parda (Moreau *et al.*, 2009).

Mustvesi hõlmab endas tualettidest pärinevat reovett ning sisaldab tihti patogeenseid baktereid ja viiruseid, mis võivad olla haigusetkitajateks ka inimestele (Carreno & Lloret, 2021). Lisaks võib suurtes kogustes mustvesi sarnaselt hallveele põhjustada ka eutrofeerumist ja veeõitsengut ning seetõttu ka veeseisakut ja anaeroobsete bakterite arengut, mis toob kaasa gaaside tekke ja ebameeldiva lõhna (Moreau *et al.*, 2009). Mõned väikelaevad on varustatud mahutitega reovee kogumiseks, kuid tavaliselt on nende maht piiratud ja seega tuleb neid tihti tühjendada (Moreau *et al.*, 2009). MARPOL 73/78 konventsioonis on kehtestatud regulatsioon, mille järgi suurlaevad, mille maht on üle 400 GT ja mis veavad enam kui 15 reisijat, on kohustatud mustvett koguma ettenähtud paakidesse ning seejärel nõuetekohaselt käitlema (IMO, 2003), ent väikelaevadel pole ka mustvee käitlemiseks kehtestatud rahvusvahelisi piiranguid (Carreno & Lloret, 2021). Mõned liikmesriigid on siiski kehtestanud selleks riiklikud piirangud. Soomes ja Rootsis on kehtestatud keeld käitlemata reovee merre heitmiseks lähemal kui 12 meremiili lähimast kaldast ning Hollandis kehtestati 2009. aastal mustvee merre heitmise keeld. Taanis on

paadivarustuses nõutud mahuti reovee kogumiseks kõikidel väikelaevadel, mis on ehitatud pärast 01.01.2000, ning reovee merre heitmine on keelatud (RYA, s.a).

Lisaks hall- ja mustveele tekib väikelaevades ka teatud määral pilsivett. Laeva pilss on laeva sisemuse madalaim punkt, kuhu koguneb lainetest, vihmast või sisemistest leketest laeva sisemusse sattunud vesi, mida aeg-ajalt tühjendatakse. Ka pilsivees võib leiduda kütust, õli, raskemetalle ja fosfori- ning lämmastikühendeid (Carreno & Lloret, 2021). Kuigi väikelaevadel tekib pilsivett väga väikestes kogustes, võivad seal leiduvad saasteained siiski elustikku tihedama laevaliiklusega piirkondades mõjutada.

## 2.5 Mikroplast

Ajaga võib plastik laguneda keskkonnas mikroobide, UV-kiirguse, oksüdatsiooni või hüdrolyüüsi mõjul väiksemateks plastitükkideks (Andrady, 2011). Mikroplastiks nimetatakse plastitükke, mille diameeter jääb alla 5 mm (Fendall & Sewell, 2009). Mikroplast võib püsida merekeskkonnas sadu aastaid, organismides akumulierida ja troofilise ahela kaudu ka biomagnifitseeruda (Derraik, 2002; Bordbar *et al.*, 2018). Kuigi ka vaba aja veetmisega tekkiv olmeprügi põhjustab teatud määral mikroplasti, moodustub suurem osa laevandusest tekkinud mikroplast peamiselt otste, värvide ning kalandustarbete, nagu kalavõrkude lagunemisel. Kui vanasti valmistati laevanduses kasutatavaid otsi ja võrke looduslikest materjalidest (nt puuvillast, linast, kanepikiududest), siis pärast plastitootmise kasvu 1950-ndatest on need järk-järgult asendunud odavamate ja vastupidavamate sünteetiliste materjalidega (Napper *et al.*, 2022). Peamiselt sisaldavad tänapäevased otsad ja võrgud polüetüleeni (PE), polüpropüleen (PP) ja/või nailonit. Otste kasutamisest tuleneval hõõrdumisel muutub plast rabedaks ning praguneb ja see võib põhjustada plasti killustumist ning sekundaarsete mikroplasti kiudude moodustumist, mis otse merekeskkonda satuvad (Andrady, 2011). Napper *et al.* (2022) katsetest selgus, et uutest ja üheaastastest polüpropüleenist otsadest vabanes märgatavalt vähem mikropasti osakesi ja väiksem mass mikroplasti kui kahe- või kümneaastastest otstest. Samuti näitas tehtud uuring, et otstest tekkinud mikroplasti osakesed olid kujult ebakorrapärased. Kuna varem on arvatud, et sünteetilisest köiest tekkinud mikroplast on kiulise kujuga, võivad olla varasemates uuringutes

leitud otste hõõrdumisel tekkinud ebakorrapärased mikroplasti osakesed ekslikult määratud maismaa-allikatest tulenenud plastiosakesteks (Napper *et al.*, 2022).

Merevees leidub vähesel hulgal enamjaolt reoveest pärit püsivaid orgaanilisi saasteaineid (POP), nagu polüklooritud bifenüülid (PCB), polübroomitud difenüüleetrid (PBDE) ja perfluorooktaanhape (PFOA). Need kemikaalid imenduvad ja kontsentreeruvad mikroplasti fragmentidesse (Andrady, 2011). Mida väiksem on mikroplasti osake, seda suurem on selle eripind ning seega on suurem ka potentsiaal kahjulikke kemikaale absorbeerida (Gall & Thompson, 2015). Mikroplasti osakesed võivad mereelustikku sattuda söömise teel, lõpuste või naha kaudu ja tekitavad organismides oksüdatiivset stressi, ekslikku täiskõhutunnet ning seedetrakti blokeerides või takistades raskendavad ka toitumist ja ainevahetust. Mikroplasti teeb aga eriti toksiliseks sinna akumulunud püsivad orgaanilised saasteained, mis võivad kahjustada organismi endokriin-, närvi- ja immuunsüsteemi ning põhjustada kantserogeensust ja väärarenguid (Andrady, 2011). Suuremates mereloomades, nagu mustkõht-tormilind (*Puffinus gravis*), on leitud seos emaste rasvkoos ja munades leiduvate PCB sisalduse vahel, mis viitab epigeneetiliselt päranduvatele toksikoloogilistele mõjudele (Ryan *et al.*, 1988). Põhjameres võeti aastatel 2003 – 2007 proove 1295 jää-tormilinnult (*Fulmarus glacialis*) ning neist esines maos mikroplasti 95%-l, millest 58% ületas OSPARI ökoloogilise kvaliteedi eesmärgiks (EcoQO) määratud kriitilise mikroplasti piirväärtuse organismis (0,1 g) (Murray & Cowie, 2011). Seega võib mikroplasti sattumine organismidesse tõsiselt mõjutada mereliikide arvukust.

### 3. Olukord Läänemeres

Läänemeres leidub mitmed reostuse tulipunkte, mis asuvad tihedama laevaliiklusega aladel. Suurim tulipunkt asub Taani väinade piirkonnas ehk Kopenhaageni, Göteborgi ja Lübecki ümbruses ning teine Ava-Läänemere vesikonna ja Soome lahe piirkonnas ehk Stockholmi saarestikus ja Helsingi ümbruses. Kõige arvukamad on Rootsi, Soome ja Taani väikelaevastikud, kuid Eesti, Läti, Leedu ja Poola väikelaevandus kasvab pidevalt ning põhjustab samuti olulise määra Läänemere reostusest (Johansson *et al.*, 2020).

Kuigi tributüültina kasutamine keelustati Euroopas 2008. aastal (IMO, 2001), on endiselt mitmetes Läänemere piirkondades TBT kontsentratsioonid ohtlikult kõrged. 2017. aastal mõõdeti Soome lahes Lavassaare piirkonnas setetes keskmiseks TBT kontsentratsiooniks 6,3 µg/kg ja Suursaarel 30 µg/kg (Zhakoyskaya *et al.*, 2022). Läänemere seisundit hinnati 2018. aastal setete TBT kontsentratsioonide ning meretigude (*Gastropoda*) imposeksi esinemise põhjal. Imposeksi esinemist hinnati 41 jaamas, millest 30 ei saavutanud head seisundit. See-eest on märgata elustiku TBT taseme vähenemist tiheda laevaliiklusega Göteborgi, Suur-Beldi ja Sundi piirkondades. Setete TBT kontsentratsiooni hinnati 178 jaamas, millest kõik ületasid setete TBT piirväärtuse (1,6 µg/kg) (HELCOM, 2018b).

Raskemetallidest jõuab hinnanguliselt Läänemerre kõikidest allikatest aastas tsinki 3932 tonni, vaske 1560 tonni, niklit 675 ja vanaadiumit 66 tonni. Jõgedest pärinev saastunud vesi moodustab umbes 54% (850 tonni) kogu Läänemere vasereostusest, väike- ja suurlaevandus põhjustab umbes 37% (575 tonni) kogu vasereostusest. Ülejäänud Läänemere vasereostust (8%) põhjustavad sademed ja otsesed punktallikad. Tsinki satub väike- ja suurlaevandusest Läänemerre 166 tonni (4% kogu tsingireostusest), vanaadiumit 35 tonni (53% kogu reostusest) ja niklit umbes 10 tonni (Ytreberg *et al.*, 2022). Suurimad vase ja tsingi heitkogused Läänemere vesikondadest on tiheda laevaliikluse tõttu Kattegatis ja Balti meres, neile järgnevad Soome ja Botnia laht (Johansson *et al.*, 2020). EL veepoliitika raamdirektiivis (WDF) pole veel määratud vase ega tsingi keskkonnakvaliteedi standardile (EQS) vastavaid piirväärtusi. See-eest on Rootsi ning Taani kehtestanud riiklikud regulatsioonid vase piirväärtustele rannikuvees ja setetes, Taanis on määratud Cu piirväärtused ka elustikus (HELCOM, 2020). Läänemere keskmine vase

konsentratsioon merevees on 2,4 µg/l, mis ületab Rootsis (0,87 µg/l) ja Taanis (1,0 µg/l) kehtestatud piirväärtust. Vase sisaldus setetes on keskmiselt 42 mg/kg kuivmassi kohta, mis jääb alla Rootsis kasutatava setete piirväärtuse (52 mg/kg), ent ületab suuresti Taani piirväärtust (3,4 mg/kg). Taani on kehtestanud piirväärtuse (0,56 µg/kg märgmassi kohta) ka elustiku kohta, kuid enamik Läänemere vesikondades mõõdetud elustiku vase kontsentratsioonid jäävad vahemikku 100 – 10 000 µg/kg märgmassi kohta. Kalaliikidest enim proove võetud heeringal (*Clupea harengus*) jäid vase kontsentratsioonid vahemikku 3000 – 5000 µg/kg märgmassi kohta, karpidest söödaval rannakarbil (*Mytilus edulis*) vahemikku 500 – 3600 µg/kg märgmassi kohta (HELCOM, 2020b).

Erinevatest kattumisvastastest värvidest vabaneb päevas 2 – 66 µg/cm<sup>2</sup> vaske, olenevalt tootest (Jalkanen *et al.*, 2021). Biosaastumine on tugevam kõrgema soolsusega veekeskkondades, mistõttu Läänemeres üldiselt on biosaastumine aeglasem kui meredes, kus soolsus on kõrgem. Seepärast piisab Läänemeres väiksema biotsiidide vabanemise kiirusega põhjavärvidest (Lagerström *et al.*, 2018). Ava-Läänemere vesikonnas, kus soolsus on madalam, piisab tõhusaks biosaastumise ära hoidmiseks värvist, mille vase vabanemiskiirus on 2,2 µg/cm<sup>2</sup> päevas ning kõrgema soolsusega Kattegati piirkonnas piisab, kui vaske vabaneb värvist 5 µg/cm<sup>2</sup> päevas (Lagerström *et al.*, 2020b). Lisaks on suurema soolsusega veekeskkonnas biotsiidide vabanemiskiirus suurem kui madalama soolsusega piirkonnas, mistõttu pole vaja Põhjamere-poolsetes Läänemere piirkondades värvide biotsiidide sisaldust suurendada (Wrange *et al.*, 2020). Rootsi lääne- ja idarannikul läbiviidud *in situ* uuringus selgus, et vase baasil kattumisvastase värvi biotsiidide vabanemiskiirus oli kõrgema soolsusega keskkonnas (14%) kaks korda suurem kui madalamas soolsuses (5 %) (Lagerström *et al.*, 2018). See asjaolu seletab ka kõrget biotsiidide reostustaset Taani väina ümbruses. Enamik Läänemere-äärsetes riikides müüakse turul kattumisvastaseid värve, mis sisaldavad kuni 40% vaskoksiidi. Rootsis on see-eest biotsiidsete põhjavärvide kasutamine Öregrundist põhja poole keelatud ning Öregrundist Trelleborgini on lubatud kasutada värve, mille Cu<sub>2</sub>O sisaldus on 5 – 8 % (Johansson *et al.*, 2020). Uuringuid ning andmeid Läänemere väikelaevadest tuleneva PAH-reostuse kohta on vähe. Johansson *et al.* (2020) modelleerisid Läänemere väikelaevade aktiivsust ja heidete koguseid ning leidsid, et hinnanguliselt pärineb peaaegu pool väikelaevade mootorite heidete kogustest Rootsi väikelaevastikust. Rootsile järgnevad kütuse tarbimiselt Taani, Soome ja Saksamaa ning

kokku tarbitakse aastas väikelaevanduses hinnanguliselt umbes 60 000 tonni kütust (Johansson *et al.*, 2020). HELCOM-i 2018. aastal koostatud aruandes hinnati Läänemere PAH-ide kontsentratsioonide seisundit mõõtes benso(a)püreeni ning fluoranteeni kontsentratsioone elustikus ning antratseeni kontsentratsioone setetes. Seireandmeid hinnati 13 Läänemere vesikonnas, seireinfo puudub Liivi ja Soome lahest, Gdanski basseinist ning Merekurgi väinast. 40-st Läänemere rannikualast saadi seireandmed 10-lt rannikualalt. Benso(a)püreeni ning fluoranteeni kontsentratsioonid elustikus ületasid EL keskkonnakvaliteedi standardi (EQS) Ida-Ojamaa basseinis, benso(a)püreen ületas piirväärtuse kolmes ning fluoranteen viies hinnatud rannikualas. Antratseeni kontsentratsioonid setetes ületasid piirväärtuse kuues hinnatud vesikonnas ning kõikides hinnatud rannikualades (HELCOM, 2018).

#### 4. Väike- ja suurlaevadest tuleneva reostuse võrdlus

Väikelaevad on kuni 24 m pikkused vaba aja veetmiseks mõeldud veesõidukid. See-eest suurlaevad, nagu kauba- või reisilaevad, mis veavad üle 12 reisija, on mõeldud kaubanduslikuks või tööstuslikuks otstarbeks (Meresõiduohutuse seadus, 2003). Väike- ja suurlaevadel on erinevad funktsioonid, jäätmed ja saasteained ning erinevad heidete kogused.

Läänemere väike- ja suurlaevandusest põhjustatud vasereostusest hinnanguliselt 565 tonni tuleneb kattumisvastastest värvidest. Ülejaanud seitse tonni pärineb suurlaevade skraberisüsteemidest ning kolm tonni suurlaevade hall- ja mustveest ning pilsiveest. Suurlaevade värvidest emiteerub hinnanguliselt aastas 509 tonni ning väikelaevadest 57 tonni vaske. Väike- ja suurlaevandusest põhjustatud tsingireostusest (166 tonni aastas) tuleneb 91 tonni suurlaevade kattumisvastastest värvidest ning 49 tonni väikelaevade värvidest. 20 tonni tsingireostusest tuleneb suurlaevade skraberist ning ülejäänud suurlaevade hall- ja mustveest ning pilsiveest. Kuigi väikelaevade põhjavärvist tuleneva raskemetallide reostuse osakaal on suurlaevade omast tunduvalt väiksem, vabaneb väikelaevade värvidest biotsiide peamiselt viiekuusel paadisõidu hooajal ning tundlikel rannikualadel, seejuures suurlaevade raskemetallide reostus on ühtlaselt jaotatud kogu aasta peale (Ytreberg *et al.*, 2022). Kuna tributüültina kasutamine kattumisvastastes värvides keelustati väikelaevadele Euroopas 1989. aastal ning suurlaevadele alles 2008. aastal, võib oletada, et TBT-d leidub suurlaevade vanades värvikihtides rohkem kui väikelaevadel. Anoodide suur- ja väikelaevade reostuse osakaalu on vähe uuritud, kuid enamik väikelaevadele müügil olevatest anoodidest on tsingi baasil, see-eest paljud suurlaevad kasutavad tsinkanoodide asemel alumiiniumist anoode (Rees *et al.*, 2020).

Kui väikelaevade mootorikütuseks kasutatakse tavaliselt bensiini või diislit, siis suurlaevade kütus on viskoossem vähem rafineeritud raske kütteõli (HFO), mis põhjustab võrreldes väikelaevade kütustega suuremat SO<sub>x</sub> ja NO<sub>x</sub> reostust (Moreau *et al.*, 2009). Kuna suurlaevade raske kütteõli põletamisel paisatakse atmosfääri suurel hulgal väevliühendeid, kehtestas IMO 2020. aastal väevli heitkoguste vähendamiseks suurlaevade heitgaaside väevlisisalduse piirväärtuse (0,5%) (IMO, 2005). Et vältida piirväärtuse ületamist, juhivad paljud suurlaevad heitgaase läbi puhastussüsteemi ehk skraberit (ingl *scrubber*), mille käigus juhitakse jääkained, nagu väaveloksiidid (SO<sub>x</sub>), lämmastikoksiidid (NO<sub>x</sub>) ja süsinikdioksiidid (CO<sub>2</sub>), veega

merekeskkonda. Lisaks vääveloksiididele väljutatakse skraberiga merre ka teisi saastaineid, nagu PAH-e, raskemetalle ja fosfori- ja lämmastikuühendeid. Suurlaevandusest põhjustatud PAH-reostus tuleneb peamiselt ( $\geq 98\%$ ) avatud skraberist. HELCOM-i määratud PAH-ide põhiindikaatoritest (antratseen, benso[a]püreen ja fluoranteen) jõuab Läänemerre 2018. aasta seisuga suurlaevade skraberist aastas antratseeni umbes 15 kg (8,5% kogu Läänemere antratseeni reostusest), benso[a]püreeni 1 kg (1% kogu reostusest) ning fluoranteeni 30 kg (0,8% kogu reostusest) (Ytreberg *et al.*, 2022). Samas on viimaste aastatega suurlaevadele aina rohkem skrabereid paigaldatud: kui 2018. aasta seisuga kasutas Läänemeres skraberisüsteeme 178 suurlaeva, siis 2020. aastaks on skrabereid paigaldatud 462 suurlaevale (HELCOM, 2021), mistõttu võivad skraberitest põhjustatud PAH-reostuse kogused olla praeguseks märgatavalt kõrgemad (Ytreberg *et al.*, 2022).

Väikelaevadel tuleneb PAH-reostus see-eest peamiselt mootorite heitgaaside jahutusveest, eriti problemaatilised on vanaaegsed kahetaktilised siseõlemismootorid (Carreno & Lloret, 2021). Lisaks on väikelaevade mootorid suurlaevade diiselmootoriga võrreldes sageli palju ebaökonomsemad, keskmise väikelaeva mootori kütusekulu võimsusühiku kohta on tüüpilisest suurlaeva mootorist 2 – 5 korda kõrgem (Johansson *et al.*, 2020). Kui väikelaevade heitgaaside jahutusvesi juhitakse tavaliselt otse merre, jõuab suurlaevade heitgaaside jahutusvesi enamasti laeva pilssi. Suurlaevade pilsid on väikelaevadest oluliselt suurema mahuga ning neid tühjendatakse tihemini, mistõttu on suurlaevade pilsist põhjustatud reostus väikelaevade omast suurema kaaluga. See-eest puhastatakse sageli suurlaevade pilsivett filtersüsteemidega enne merre heitmist, sest pilsivee heitmine merre on keelatud, kui selle nafta sisaldus ületab 15 ppm (IMO, 1983). Kuigi väikelaevadel on pilsivee ning seal leiduvate kahjulike ainete kogused väga minimaalsed, võib regulaarne pilsivee merre heitmine tiheda laevaliiklusega aladel keskkonda siiski olulisel määral reostada.

Hallvee käsitlemiseks pole väike- ega suurlaevadele määratud rahvusvahelisi regulatsioone ega piiranguid, mistõttu on hallvee reostus mõlema puhul probleemne. Kuigi väikelaevade hallvee kogused on suurlaevade omast tunduvalt väiksemad, võivad need jällegi osutada probleemiks tihedama laevaliiklusega rannikuäärsetes piirkondades, eriti suuremate purjekate ja mootorpaatide korral (Moreau *et al.*, 2009). Suurlaevad, mille maht on üle 400 GT ja mis veavad enam kui 15 reisijat, on kohustatud mustvett koguma ettenähtud paakidesse ning seejärel nõuetekohaselt käitlema (IMO, 2003). See asjaolu võib ka selgitada, miks Läänemere

suurlaevade mustveest tulenev raskemetallide reostus on hallveest tunduvalt väiksem (Ytreberg *et al.*, 2022). See-eest väikelaevadel pole ka mustvee käsitlemiseks kehtestatud rahvusvahelisi piiranguid, mistõttu on mustvee reostus väikelaevade puhul problemaatilisem (IMO, 2003).

Tabel 1. Läänemere suur- ja väikelaevadest tuleneva reostuse võrdlus

Reostuse allikas	Saasteained	Suurlaevad	Väikelaevad
Põhjavarvid		Biotsiide vabaneb ühtlaselt kogu aasta (Ytreberg <i>et al.</i> , 2022)	Biotsiide vabaneb peamiselt 5-kuusel paadisõidu hooajal ning tundlikel rannikualadel (Ytreberg <i>et al.</i> , 2022)
	Cu	Vabaneb põhjavärvadest Läänemerre umbes 509 tonni aastas (Ytreberg <i>et al.</i> , 2022)	Vabaneb põhjavärvadest Läänemerre umbes 57 tonni aastas (Ytreberg <i>et al.</i> , 2022)
	Zn	Vabaneb põhjavärvadest Läänemerre umbes 91 tonni aastas (Ytreberg <i>et al.</i> , 2022)	Vabaneb põhjavärvadest Läänemerre umbes 49 tonni aastas (Ytreberg <i>et al.</i> , 2022)
	TBT	Keelustati suurlaevadele Euroopas 2008. aastal (IMO, 2001)	Keelustati väikelaevadele Euroopas 1989. aastal (IMO, 2001)
Anoodid	Zn / Al	Kasutatakse nii tsink- kui ka alumiiniumanoode (Rees <i>et al.</i> , 2020)	Kasutatakse tsinkanoode, enamik väikelaevadele müügil olevatest anoodidest on tsingi baasil (Rees <i>et al.</i> , 2020)

Kütus	PAH, SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub>	Viskoosne, vähem rafineeritud raske kütteõli (HFO), põhjustab suuremat SO <sub>x</sub> NO <sub>x</sub> reostust (Moreau <i>et al.</i> , 2009)	Diisel või bensiin, väiksem SO <sub>x</sub> reostus (Moreau <i>et al.</i> , 2009), kuid ebaökonomsemad mootorid (Johansson <i>et al.</i> , 2020)
Skraber	PAH, SO <sub>x</sub> NO <sub>x</sub> CO <sub>2</sub> , Cu, Zn, V, Ni, N, P	Skraberis tekkivad jääkained juhitakse merre, moodustab suurema osa (≥ 98%) suurlaevade PAH-reostusest (Ytreberg <i>et al.</i> , 2022)	Skraberisüsteemid puuduvad
Mootori heitgaaside jahutusvesi	PAH, SO <sub>x</sub> NO <sub>x</sub> CO <sub>2</sub>	Heitgaaside jahutusvesi satub laeva pilssi, mis sageli enne merre tühjendamist puhastussüsteemis käideldakse, sest pilsivee heitmine merre on keelatud, kui selle nafta sisaldus ületab 15 ppm (IMO, 1983).	Heitgaaside jahutusvesi juhitakse merre, mis põhjustab suurema osa väikelaevade PAH-reostusest, kõige problemaatilisemad on kahetaktilised sise põlemismootorid (Carreno & Lloret, 2021)
Pilss	PAH, N, P, Cu, Zn, Ni, V	Suuremad pilsivee kogused, aastas satub Läänemerre suurlaevade pilsiveest 20 kg vaske ja 400 kg tsinki (Ytreberg <i>et al.</i> , 2022)	Tekib väiksemas koguses pilsivett
Hall- ja mustvesi	Cu, Pb, Hg, P, N, POP, PAH	Suuremad kogused, on kehtestatud regulatsioon mustvee kogumiseks ettenähtud paakidesse ning nõuetekohaselt käitlemiseks (IMO, 2003)	Väiksemad kogused, hall- ega mustvee käitlemiseks pole määratud rahvusvahelisi regulatsioone ega piiranguid (Moreau <i>et al.</i> , 2009)

## 5. Kattumisvastastest värvidest tuleneva raskemetallide reostuse vähendamine

### 5.1 Kattumisvastaste värvide keskkonnariski hindamine

Turul olevad vasepõhised kattumisvastased värvid vabastavad ebavajalikult suures koguses biotsiide: nende vase emiteerumist võiks vähendada kuni 80%, seejuures kattumisvastast efektiivsust vähendamata (Lagerström *et al.*, 2020b). Euroopa Liidus tuleb läbi viia biotsiidse kattumisvastase värvi keskkonnariski hindamine, mille läbimisel on lubatud värvi turul müüa. Hindamisel analüüsitakse, missuguseid toksilisi biotsiide värv sisaldab ning prognoositakse, missugustes kontsentratsioonides satuks biotsiide värvi kasutamisel veekeskonda (Lagerström, 2019). Värvide biotsiidide vabanemiskiirust ennustatakse matemaatiliselt või laboratoorsete katsetega, kuid arvatakse, et need meetodid ei ole täpsed ning ülehindavad biotsiidide vabanemiskiirust, mistõttu vähendatakse oluliselt tulemusi vea korrigeerimiseks (Ytreberg *et al.*, 2021).

Röntgenfluorestsents (XRF) on uus täpsem meetod biotsiidide vabanemiskiiruse hindamiseks looduslikus keskkonnas (Ytreberg *et al.*, 2021). Lagerström *et al.* (2018) viisid läbi katse viie Rootsi turul oleva Cu<sub>2</sub>O baasil kattumisvastase värviga ning uurimistulemustest selgus, et XRF meetodiga mõõdetud *in situ* biotsiidide vabanemiskiirused olid kuni kaheksa korda kõrgemad kui laboratoorsete või matemaatiliste meetoditega prognoositud vabanemiskiirused. Kaheksa Rootsis litsentseeritud erineva vase sisaldusega (6,1 – 31,9 % Cu<sub>2</sub>O) värvi keskkonnariski hinnati Läänemeres, Taani väinas, Atlandi ookeanis ja Vahemeres. Matemaatilise prognoosi ning laboratoorsete katsetega läbisid enamik värvidest keskkonnariski hindamise, see-eest XRF meetodi kasutamisel läbisid värvid hindamise ainult Atlandi ookeanis (Ytreberg *et al.*, 2021). Seega, et vähendada kattumisvastastest värvidest biotsiidide sattumist keskkonda, tuleks keelustada laboratoorsete ja matemaatiliste prognooside vea korrigeerimised ning kasutada keskkonnariski hindamisel realistlikumaid ja täpsemaid *in situ* meetodeid, nagu röntgenfluorestsentsi.

## 5.2 Alternatiivsed kattumisvastased värvid

### 5.2.1 Biosaastet vabastavad põhjavärvid (SLIPS)

Et vältida kattumisvastastest värvidest tulenevate biotsiidide sattumist keskkonda, otsitakse uusi keskkonnasõbralikumaid alternatiive vase ja tsingi baasil kattumisvastastele värvidele. Biosaastet vabastavad (ingl *fouling release*) põhjavärvid ehk libedad vedelikuga kaetud poorsed pinnad (ingl *slippery liquid-infused porous surfaces*, SLIPS) põhinevad tavaliselt mobiilsel silikoonist (enamjaolt polüdimetüüsiloksaan, PDMS), fluoro-polüuretaanist või teflonist (PTFE) kihil (Brady *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2021). SLIPS värvid ei eralda hüdrobiontide hävitamiseks biotsiide, vaid takistavad biosaastumist füüsiliselt, sest polümeerist mittenakkuv kiht on hüdrobiontide kinnitumiseks madala pinnaenergia ning elastsuse tõttu liiga libe. Kui mõned organismid suudavad siiski pinnale kinnituda, vabanevad nad sealt paadi liikumisel kergesti nõrga adhesiooni tõttu. Seega sõltuvad SLIPS värvid suuresti veevoolust ning staatilises keskkonnas ei pruugi need efektiivselt toimida. SLIPS värvidele on tihti ka lima eritavatest kanntaimedest (*Nepenthes*) inspireeritult lisatud silikoonõli, mis võib värvikihtide vahel kapillaarsete pooride kaudu liikuda ja moodustada ebastabiilse ning dünaamilise pinnakihi (Lagerström *et al.*, 2022). Amini *et al.* (2017) leidsid, et silikoonõli pärsib karpide (*Mytilus*) kinnitusfilamentide sekretsiooni ja seega ka adhesiooni.

Siiski on veekeskkonda sattunud silikoonõli väga püsiv ühend ning selle mõju elustikule on veel ebaselge. Kuigi mikro- ja makroorganismidele ei ole leitud silikoonõli toksilisi mõjusid, on mõned uuringud näidanud, et silikoonõli võib ainurakseid ümbritsedes nad lämmatada (Hu *et al.*, 2020). Silikoonõlile on proovitud leida ka alternatiive, näiteks sisaldab kattumisvastane värv Intersleek 1000 hoopis lanoliini õli. Samuti on silikoonvärvidesse lisatud fluooritud ühendid (per- ja polüfluoroalküülained, PFAS) väga püsivad ja keskkonnale ohtlikud ained, mistõttu on hakatud müügile tulema rohkem PFAS-vabaid värve, mis toimivad PFAS-e sisaldavate värvidega sama tõhusalt. Osades silikoonvärvides on kasutatud katalüsaatoritena ka tinaorgaanilisi ühendeid (enamasti dibutüültina, DBT või dioktüültina), kuid üldiselt on need

kogused niivõrd väikesed, et erilist mõju keskkonnale ei tohiks avaldada. Siiski soovitatakse värvides neid ühendeid mitte kasutada (Lagerström *et al.*, 2022).

Esimese generatsiooni SLIPS värvidel täheldati rohket ränivetikate adhesiooni staatilistes tingimustes ning hüdrofoobsele pinnale kinnituses oli ka suurtel kiirustel (> 30 sõlme) raske neist vabaneda. Seetõttu hakati rakumembraanide amfiifilsetest fosfolipiididest inspireeritult SLIPS värvidesse lisama amfiifilseid polümeere (tsvitterioonsed polümeerid ja polüetüleen glükool, PEG) (Lagerström *et al.*, 2022). Amfiifilsetel polümeeridel on ühtlaselt nii hüdrofoobseid kui ka hüdrofiilseid ning seega ka negatiivseid kui ka positiivseid ahelaid, mistõttu on pinna kogulaeng nullilähedane ja hüdrobiondid ei saa elektrostaatiliste interaktsioonide kaudu pinnale kinnituda (Chen *et al.*, 2021). Peale selle moodustavad hüdrofiilsed ühendid pinnal veega hüdraatudes hüdrogeeli kihi, mis aeglustab märgatavalt biosaastumist võrreldes traditsiooniliste silikoonvärvidega. Näiteks Hempeli silikoonbaasil väikelaevadele mõeldud kattumisvastane värv Silic One sisaldab hüdrofiilsete ühenditega modifitseeritud silikoonõlisid (Lagerström *et al.*, 2022).

Lisaks on SLIPS värvidel madal mehaaniline tugevus ja nad võivad kergesti substraadist ehk paadi kerelt lahti tulla (Hu *et al.*, 2020). Seepärast tuleb SLIPS värvidele lisada ka aluskiht värvi, mis suurendab paadiomanike tööaega ja kulusid. On katsetatud erinevaid modifikatsioone, mis võiksid SLIPS värvide tugevust parandada, nagu nanofillerite (nt süsiniknanotorude ehk CNT, grafeenoksiidi ja alumiinioksiidi nanoplaadite, titaaniumoksiidi nanoosakeste) või erinevate keemiliste rühmade (epoksü, uretaani või urea) lisamine polümeeride ahelasse. Polüuretaani-silikoonvärvidel liigub silikoonkiht pinnale ning polüuretaani ühendid moodustavad substraadiga tugevad vesiniksidemed, mis teeb need värvid vastupidavamaks (Hu *et al.*, 2020). Siinkohal võib näiteks tuua Jotuni värvi SeaLion Resilient, kuhu on lisatud mehaanilise tugevuse parandamiseks epoksü ühendeid (Lagerström *et al.*, 2022). Lisaks kasutatakse mõnedes värvides (nt Intersleek 1100SR) mehaanilise tugevuse suurendamiseks DOPA-polümeere, mis on inspiratsiooni saanud karpide valgulistest kinnitusfilamentidest, mis koosnevad enamjaolt 3,4-dihüdroksüfenüülalaniinist (DOPA-st) ning moodustavad substraadiga tugevaid vesiniksidemeid (Chen *et al.*, 2021). Samas sisaldab Intersleek 1100SR ka PFAS ühendeid, mis teeb selle värvi keskkonnale ohtlikuks. Viimane International paint värv Intersleek 1000 on see-eest PFAS-vaba (Lagerström *et al.*, 2022).

Oliveira & Grenhag (2020) testisid Kattegatis ühe aasta jooksul staatilises tingimustes erinevate kattumisvastaste värvide tõhusust ning katsest selgus, et biotsiidivaba silikoonvärv Sigmaglilide 1290 toimis vase baasil kattumisvastasest värvist märkimisväärselt efektiivsemalt. Lagerström *et al.* (2022) katsetasid silikoonvärvi (Hempeli Silic One) ja kahe vase baasil kattumisvastase värvi tõhusust Ava-Läänemere vesikonnas ja Skagerrakis ühe aasta jooksul staatilises tingimustes. Katsest selgus, et vaatamata staatilistele tingimustele, toimis biotsiidivaba Silic One võrreldes vase baasil värvidega võrdväärselt või isegi tõhusamalt nii madalama (6%) kui ka kõrgema (24%) soolsusega piirkonnas (Lagerström *et al.*, 2022).

Kolmes uuringus (Truby *et al.*, 2000; Karlsson & Eklund, 2004; Okamura *et al.*, 2012) uuriti silikoonvärvide ökotoksikoloogilist mõju ning selgus, et kõikidele testitud organismirühmadele (bakterid, ränivetikad, makrovetikad, aerjalgsed, krevetid ja kalad) olid vase baasil värvid silikoonvärvidest märkimisväärselt toksilisemad – paljude organismide puhul silikoonvärvide kontsentratsioonid isegi ei ulatunud EC50 ega LC50 väärtusteni. Siiski leiti Watermann *et al.* (2005) uuringus mõningaid silikoonvärvide toksilisi mõjusid bakteritele ning otsesel silikoonvärviga kokkupuutel oli silikoonõlisse kinnijäämise tõttu vähilaadsete (*Crustacea*) vastsete suremus 100%. Lisaks selgus Feng *et al.* (2012) uuringus, et kokkupuude silikoonvärvidega (Intersleek 425, 757 ja 970) kahjustas merisiilikute (*Echinoidea*) embrüonaalset arengut ja põhjustas *Oryzias latipes* embrüote ujupõie paisumist. Küll aga emiteerub silikoonvärvidest aktiivseid ühendeid vaid esimese kahe kuu jooksul pärast veekeskonda sukeldamist, mistõttu Watermann *et al.* (2005) uuringus, kus värvikihid olid enne katseid 6 – 8 nädalat vees hoitud, üldiselt ei esinenud vähilaadsete vastsete suremust. Uuringutes tuli välja erinevate silikoonvärvide tüüpide erinevad mõjud ning mõjuulatused, seega on värvide koostis ning tüüp oluline aspekt, mida mõju hindamisel arvesse võtta.

Mõndades silikoonvärvides on tõhustamiseks lisatud ka biotsiidseid lisandeid, näiteks Hempeli Hempaguard värvid sisaldavad mikrokapseldatud vaskpüritiooni, mis kontrollitult silikoonkihist keskkonda difundeerub. Kuigi ka selline biotsiidide vabanemine on keskkonnale kahjulik, on silikoonvärvide biotsiidide sisaldus märkimisväärselt väiksem traditsioonilistest vase ja tsingi baasil värvidest. See-eest on välja töötatud ka mitte-vabastavad (ingl *non-releasing*) biotsiidsed silikoonvärvid, näiteks Hempasil X3+ värv on biotsiid (Econea) silikoonmaatriksis fikseeritud, mis vähendab oluliselt värvi kahjulikku mõju keskkonnale (Lagerström *et al.*, 2022).

Isepuhastuvad silikoonvärvid (ingl *self-polishing copolymers*, SPC) on inspireeritud grindade (*Globicephala*) nahast. Grindade nahk on kaetud väikeste nanoharjakestega, mille vahelised ruumid on täidetud geeliga ning nahka ajades vabastavad nad geeli sinna külge kinnitunud hüdrobiontidega. SPC värvid põhinevad pindmiste polümeeriplokkide hüdrolüüsumisel ning lahustumisel vees. Värvikihi pealmised biolaguneva polümeeri plokid, kuhu on kinnitunud hüdrobiondid, eemalduvad hüdrolüüsi tagajärjel värvikihist (Chen *et al.*, 2021). Sageli on polümeeridesse lisatud ka kapseldatud biotsiidsed lisandid, et tõhustada värvide efektiivsust. Kuigi SPC värvid aitavad biotsiidide vabanemist kontrollida, satuvad siiski biotsiidid polümeeridesse kapseldunult keskkonda. Lisaks ei ole polümeerid lühiajaliselt täielikult biolagunevad ning nende mõju elustikule ei ole veel piisavalt uuritud (Torres & De-la-Torre, 2021). Näiteks Anderson & Shenkar (2021) katses pärssis isepuhastuvates silikoonvärvides kasutatavast biolagunevast polüpiimhapest (PLA) tekkinud mikroplast mantellooma *Microcosmus exasperatus* viljastumist ning de Oliveira *et al.* (2021) katses pärssis PLA *Danio rerio* vastsete lokomotoorset ja ensümaatilist aktiivsust.

Silikoonvärvide koostis ning mehhanism on väga varieeruv ning vaatamata sellele, et enamik värvide sisalduses ei ole biotsiide, võib neil siiski olla toksiline mõju mereelustikule. Silikoonvärvide keskkonnarisk on veel ebaselge ning nende mõju elustikule tuleks rohkem uurida. Sellegipoolest on silikoonvärvid traditsioonilistest vase ja tsingi baasil värvidest tunduvalt vähem toksilised (Lagerström *et al.*, 2022). 2011. aastal moodustasid SLIPS värvid kattumisvastaste värvide müügist suurlaevade hulgas 6% ja väikelaevadel vaid < 1% (Lagerström *et al.*, 2022). 2021. aastaks on kõigil suurematel kattumisvastaste värvide tootjatel müügil ka vähemalt üks silikoonipõhine toode (Kim, 2021), kuid väikelaevade kattumisvastaste värvide turul on Hempeli hinnangul suurimaks takistuseks asjaolu, et biotsiidsed värvid on jätkuvalt lubatud ning paljud väikelaevaomanikud eelistavad traditsioonilisi värve. Lisaks on üleminek biotsiidsetelt värvilt silikoonvärvile keeruline ning ajakulukas protsess: eelnev värvikiht tuleb eemaldada, kanda peale aluskiht ning seejärel silikoonvärvi kiht kindlate tingimuste ja kuivamisaegadega. Kuigi esmane pealekandmine võib olla keerukam, on silikoonvärvide eluiga vase ja tsingi baasil värvidest märgatavalt pikem – näiteks Hempeli Silic One kestab vähemalt 2 – 5 aastat, see-eest traditsioonilised vasepõhised tavaliselt vaid ühe aasta (Lagerström *et al.*, 2022). Erinevalt biotsiidsetele kattumisvastastele värvidele, saab Silic One silikoonvärvi

kasutada lisaks paadipõhjale ka sõukruvidel ja muudel metallist osadel (HEMPEL, s.a). Peale selle on SLIPS värvidel traditsioonilistest kattumisvastastest värvidest madalam pinnakaredus, mis teeb need hüdrodünaamilisemaks ja vähendab veetakistust (Townsin & Anderson, 2009).

### 5.2.2 Alternatiivsed biotsiidid

Kattumisvastastes värvides kasutamiseks on välja töötatud ka uusi biotsiide, mis oleksid mitte-sihtorganismidele vähem toksilised. Näiteks Ecomea on tralopüriilil põhinev uus alternatiivne biotsiid, mille kasutamine on Euroopas heakskiidetud 2015. aastast (ECHA, s.a). Sellegipoolest on tehtud uuringuid, milles on leitud tralopüriili toksilisi mõjusid mereorganismidele: tralopüriil pärsib sebrakala (*Danio rerio*) vastsete ainevahetust ja geeniekspressiooni (Chen *et al.*, 2021b) ning mõjutab austrite *Crassostrea gigas* biomineralisatsiooni (Wang *et al.*, 2022b). Lühiajalisel kokkupuutel mõjutab tralopüriil ka kammelja (*Scophthalmus maximus*) ainevahetust ja endokriinsüsteemi ning tekitab oksüdatiivset stressi (Liu *et al.*, 2022), pikaajalisel kokkupuutel põhjustab tralopüriil kammelja (*S. maximus*) anormaalset kasvu ning kaltsiumioonide regulatsioonihäireid (Liu *et al.*, 2022b). Kuigi Ecomea on mereorganismidele toksiline, ei ole see tänu kiirele hüdrolüüsivõimele niivõrd püsiv ega bioakumuleeruv ühend (Biocidal Products Regulation, 2019). Tralopüriili poollestusaeg merevees on kuus tundi, mille tulemusel peamine tekkiv lagunemissaadus on BCCPCA (Koning *et al.*, 2021). Lavtizar & Okamura (2019) leidsid, et tralopüriil põhjustab merisiilikute (*Echinoidea*) embrüote suremust, kuid kaks peamist lagunemissaadust ei olnud embrüotele toksilised. Oliveira *et al.* (2016) täheldasid, et tralopüriil akumuleerub vahemere rannakarpide (*Mytilus galloprovincialis*) kudedes, põhjustab oksüdatiivset stressi ning kõrgemates kontsentratsioonides ka suremust. See-eest puhtasse merevette asetades suutsid rannakarbid kümne päevaga vabaneda 80% kudedes akumuleerunud tralopüriilist (Oliveira *et al.*, 2016). Lisaks peetakse tralopüriili vasest tunduvalt efektiivsemaks biotsiidiks – kattumisvastane värv, mis sisaldab 6% tralopüriili, on sama tõhus kui värv, mille vase sisaldus on 50% (PETTIT, s.a).

Samuti on medetomidiin, turul tuntud ka kui Selektope, saanud Euroopas 2016. aastal heakskiidu kattumisvastastes värvides kasutamiseks (ECHA, s.a). Medetomidiin on neuroaktiivne ühend, mis aktiveerib vääneljalgsete (*Cirripedia*) vastsete oktopamiini  $\alpha$ -adrenergilised retseptorid. Retseptorid kutsuvad esile vastsete lokomotoorse aktiivsuse, mille tõttu ei saa nad substraadile kinnituda, vaid ujuvad sellest eemale (Lind *et al.*, 2010). Kuigi on täheldatud medetomidiini kahjulikke mõjusid ka mitte-sihtorganismidele, on mõõdukates kontsentratsioonides medetomidiini põhjustatud ökotoksikoloogilised mõjud võrdlemisi kiiresti pöörduvad. Bellas *et al.* (2005) leidsid, et medetomidiini seondumine merivarblase (*Cyclopterus lumpus*) vastsete  $\alpha$ -adrenergiliste retseptoritega põhjustas melanofoorides tugevat pigmentide agregatsiooni. Kuigi medetomidiin võib seega mõjutada vastsete värvuse krüptilisust ning järelkult ka ellujäämist, taastusid merivarblase vastsed medetomidiini mõjudest puhtas merevees 24 – 48 tunniga (Bellas *et al.*, 2005). Ka Hilvarsson *et al.* (2007) uuringus selgus, et medetomidiin avaldas kammelja (*Psetta maxima*) noorisendite värvusele ning ka hingamissagedusele mõju, mis oli mõõdukate kontsentratsioonide juures 24 tunniga pöörduv. Medetomidiin võib teatud määral veekeskkonnas laguneda medetomidiinhappeks, kuid üldjuhul on see keskkonnas siiski suhteliselt püsiv ühend (Koning *et al.*, 2021).

Diklofluaniid ja tolüülfluaniid on struktuurilt sarnased alternatiivsed biotsiidsed ühendid, mida eristab üks metüülrühm (Koning *et al.*, 2020). Mitmetes uuringutes on täheldatud realistlikes keskkonnas leiduvates kontsentratsioonides diklofluaniidi ja tolüülfluaniidi toksilist mõju kaladele (Van Wezel & van Vlaardingen, 2004), vähilaadsetele (Van Wezel & van Vlaardingen, 2004; Lee *et al.*, 2022), limustele (Bellas, 2006; Rola *et al.*, 2020), merisiilikutele ja mantelloomadele (Bellas, 2006). See-eest hüdroolüüsuvad mõlemad ühendid merevees 24 tunniga vastavalt DMSA-ks ja DMST-ks, mis lagunevad UV-kiirguse toimele peamiselt DMS-iks. DMSA ja DMST poolestusajad on vastavalt 23 ja 2,7 päeva ning nende laguprodukt DMS on potentsiaalselt keskkonnas püsiv ühend, mille mõjusid organismidele ei ole veel põhjalikult uuritud (Cai *et al.*, 2021).

Alternatiivse biotsiidina on kasutatud ka trifenüülboraanpüridiini (TPBP), kuid selle ühendi toimemehhanism ei ole täpselt teada (Arrhenius *et al.*, 2014). TPBP peamised lagunemissaadused on difenüülboraanhüdrosiid (DPB), fenüülboraandihüdrosiid (MPB), fenool ja bifenüül. Okamura *et al.* (2009) uuringus selgus, et TPBP lagunemissaadused olid

vähilaadsele *Artemia salina* ja ränivetikale *Skeletonema costatum* võrreldes TPBP-ga tunduvalt vähem toksilised. DPB ja MPB võivad UV-kiirguse toimetel ka edasi laguneda, fenool ja bifenüül on see-eest üsna püsivad ühendid (Okamura *et al.*, 2009).

Dikloroooktüülisotiasolinooni (DCOIT) baasil värve müüakse tavaliselt Sea-Nine 211 nime all (Koning *et al.*, 2020). Su *et al.* (2019) leidsid, et DCOIT mõjutab vähilaadsete kasvu ja ainevahetust ning põhjustab melaniini akumulereerumist lõpustes. Chen *et al.* (2014) täheldasid, et DCOIT põhjustab *Oryzias melastigma* maksas oksüdatiivset stressi, pärsib neurotransmissiooni, mõjutab endokriinsüsteemi ja sigimisedukust. DCOIT on aga samuti väga ebapüsiv ühend, mis laguneb merevees alla 24 tunniga ning setetes vähem kui ühe tunniga (Jacobson & Willingham, 2000; Koning *et al.*, 2020).

Arrhenius *et al.* (2014) hindasid EC10 väärtuste järgi järgmiste biotsiidide toksilisust, kõrgemast madalamani: Irgarol 1051, vaskpüritioon > tsinkpüritioon > TPBP > tolüülfluaniid > DCOIT > vask (Cu<sup>2+</sup>) > medetomidiin. Alternatiivsed biotsiidid võivad potentsiaalselt kahjustada mereorganismide populatsioone tiheda laevaliiklusega piirkondades, kuid kohtades, kus kokkupuude biotsiididega ei ole konstantne, võivad eelnevalt mainitud alternatiivsed ühendid olla tänu kiirele hüdrolüüsivõimele või mõjude pöörduvusele traditsioonilistest biotsiididest keskkonnale ohutumad alternatiivid (Oliveira *et al.*, 2016). Siiski tuleks enne alternatiivsete biotsiidide kasutuselevõttu hüdrolüüsil tekkinud ühendite toksilist mõju ja püsivust keskkonnas lähemalt uurida ning hinnata.

### **5.2.3 Looduslikud kattumisvastased ained, mehhanismid ning nende analoogid**

Teatud organismid eritavad keemilisi ühendeid, mis võivad olla biotsiidse toimega. Looduslike biotsiidide ning nende analoogide kasutamist on katsetatud ka kattumisvastastes värvides, sest need on kergesti lagunevad ning pole niivõrd toksilised mitte-sihtorganismidele (Torres & De-la-Torre, 2021). Erinevad mereorganismid (vetikad, selgrootud, bakterid) sekreteerivad kemikaale, mis pärsivad konkurentsivõime saamiseks teiste mikroorganismide kasvu (Chen *et al.*, 2021). Mõned meres elutsevad bakterid eritavad keemilisi ühendeid (kojihape ja furanoonid),

mis kahjustavad teiste mikroorganismide võimet tuvastada rakupopulatsiooni tihedust ning vähendab seega ka nende substraadile kinnitumist (Chapman *et al.*, 2014). Merelise bakteri *Streptomyces* ekstraktis olevad butenoliidid pärsivad teiste mikroorganismide ainevahetust ning seega vältis butenoliidil põhinev kattumisvastane värv edukalt Chen *et al.* (2017) kuus kuud kestvas eksperimendis paneelide biosaastumist. Lisaks täheldasid Chen *et al.* (2014), et butenoliidid on kalaliigile *Oryzias melastigma* tunduvalt vähem toksiline ning suurema mõjude pöörduvusega kui alternatiivne biotsiid DCOIT. Ibrahim *et al.* (2019) neljanädalases katses vähendasid ka seitsme vetikaliigi metanoolsed ekstraktid märgatavalt puitpaneelide biosaastumist, kusjuures kõige tõhusamini toimis *Ulva fasciata* ekstrakt. Sánchez-Lozano *et al.* (2019) leidsid, et lisaks makrovetika *Sargassum horridum* ekstraktidele vähendasid ka käsna *Haliclona caerulea* metanooli ekstraktid 40 päeva jooksul paneelide biosaastumist 32% võrra, seejuures ei esinenud nendel ühenditel toksilisi mõjusid vähilaadsele *Artemia franciscana* (Chen *et al.*, 2021).

Ka mõningate maismaataimede ekstraktides leiduvatel keemilistel ühenditel on biosaastumist vähendav toime. Kapsaitsiin on paprikast (*Capsicum*) pärinev aine, mida on kasutatud ka kattumisvastastes värvides. Wang *et al.* (2020b) uuringust selgus, et kapsaitsiin pärssis efektiivselt kolme kuu jooksul biosaastumist, samas toksilisus vetikatele oli madal. Sihtorganismide kinnitumist substraadile ohjavad tõhusalt ka beetlipipras (*Piper betle*) sisalduvad ühendid (Huang *et al.*, 2014) ning harilikust oleandrist (*Nerium oleander*) tulenevad kardenoliidid (Liu *et al.*, 2018), seejuures ei avalda need olulist negatiivset mõju mitte-sihtorganismidele. Feng *et al.* (2018) 12-kuuses katses osutus *Camptotheca* kooses leiduv kamptotetsiin raskemetalli baasil olevatest värvidest isegi tõhusamaks, avaldades see-eest oluliselt vähem negatiivset mõju mitte-sihtorganismidele. Agostini *et al.* (2019) ja Noor Idora *et al.* (2015) avastasid biosaastumist pärssiva toime ka *Fabaceae* sugukonnast taimedes (*Pityrocarpa moniliformis* seemnetes, *Anadenanthera colubrina* viljades ja *Dioclea grandiflora* lehtedes) ning mangroovipuu *Rhizophora apiculata* leiduvatel ühenditel.

Biosaastet saab vältida ka ensüümide otseste või kaudsete radadega. Otsesel kahjustamisel lagundavad ensüümid hüdrobiontide valgulisi või polüsahhariidseid adhesioonimolekule, mistõttu kasutatakse biosaastumise vältimiseks proteaase ja glükohüdrolaase. Harilik papaia (*Carica papaya*) sisaldab proteolüütilist ensüümi papaain, mis on kattumisvastastes värvides

näidanud efektiivseid tulemusi (Peres *et al.*, 2015). Kaudsel kahjustamisel katalüüsivad ensüümid reaktsioone, mille saaduseks on hüdrobiontidele toksilised ained. Kristensen *et al.* (2010) töötasid välja värvi, mis sisaldas tärklist, glükoamülaasi ja heksoosi oksüdaasi. Ensüümid katalüüsisid tärklise muutumist vesinikperoksiidiks (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), mis 97 päeva jooksul suutis pärssida biosaastumist võrdväärselt traditsiooniliste raskemetalli baasil kattumisvastaste värvidega.

Inspireeritult organismide naha struktuuride kattumisvastastest omadustest, on välja töötatud ka paadipõhja mikrostruktuure, mis võiks biosaastumist vähendada. Väiksem pind, kuhu hüdrobiondid saaks kinnituda, pinna karedus, märguvus ning madalam pinnaenergia võivad oluliselt organismide adhesiooni raskendada (Chen *et al.*, 2021). Haide (*Selachimorpha*) nahk koosneb rombikujulistest plakoidsoomustest ehk nahahammastest, millel paiknevad mikrosooned teemantikujuliste mustritena. Hainahast inspireeritud mikrotopograafiline põhjakate Sharklet vähendas bakterite adhesiooni kuni 75% (Munther *et al.*, 2018). Samuti on matkitud pruunvetikate *Saccharina latissima*, *Fucus guiryi* ning *Laminaria japonica* pinna mikrotopograafiat ning krabi *Myomenippe hardwickii* eksoskeleti kühmudel olevaid väikseid ogade kimpusid, mis on põhjakatete biosaastumist märgatavalt vähendanud (Brzozowska *et al.*, 2014; Chapman *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2020). Peale mereorganismide on mikrotopograafiliseks eeskujuks võetud ka näiteks kiili *Rhyothemis graphiptera* tiiva pinna struktuur, mille järgi tehtud põhjakate pärssis efektiivselt biosaastumist Gangadoo *et al.* (2016) seitsmepäevases katses.

### 5.3 Alternatiivid kattumisvastasele värvile

Biosaastumise ärahoidmiseks on välja töötatud ka meetodeid, mis ei hõlma kattumisvastaseid põhjavärve – üks viis hüdrobiontide tõrjeks on nende füüsiline eemaldamine. On arendatud statsionaarsed paadipesu süsteemid, mis pöörlevate harjade abil paadikere vees puhastavad. Rootsis kasutatakse paadipesulaid 24 sadamas (Lagerström, 2019) ning väljaspool Rootsit on paadipesulaid paigaldatud ka Soome (Helsingi, Hanko ja Mariehamni sadamasse), Prantsusmaale, Horvaatiasse, Šveitsi, Kanadasse ja USA-sse (Rentunder AB, s.a). Rootsi ettevõtte Rentunder AB toodab paadipesulaid, mis koosnevad alumiiniumraamist, mille külge on kinnitatud 8 – 10 pöörlevat harjast. Biosaaste eemaldatakse laeva kerelt 15 minutiga ning

kogutakse selle all olevasse suurde basseini. Rentunder AB masinaid on võimalik kasutada kuni 16 meetri pikkustel mootor- ja purjepaatidel, mille süvis on kuni 2,3 meetrit. Optimaalseks tulemuseks tuleks paadipesulat kasutada iga 4 – 12 nädala tagant, olenevalt biosaastumise tekkimise kiirusest, kuid pesulate harvem kasutamine ei ole problemaatiline, kuna harjased suudavad eemaldada ka paksemat ja tugevamat biosaastet (Rentunder AB, s.a). Bosö jahtklubi aseesimees Robbie Bergqvisti sõnul lõpetas paadipesula paigaldamisel ühe aastaga 90% klubiliikmetest kattumisvastaste põhjavärvide kasutamise. Klubi liikmed saavad masinat iseseisvalt kasutada ning enamasti kasutatakse pesulat 2 kuni 3 korda aastas (Alvén, s.a).

Rootsis ja Soomes on paljud väikelaevaomanikud paigaldanud oma kaikhale katted, mis katavad vees laeva kere. Mõned katted eemaldavad hüdrobiondid hõõrumisel ning osad on nii tihedalt kere ümber, et sealsesse veekeskonda ei pääse piisavalt hapnikku, toitaineid ja valgust, et hüdrobiondid seal elutseda suudaks (COWI, 2017). Inglismaal turule toodud DockyDocki katted on ümbritsetud ujuvate vahtplastist servadega, mis on tihedalt laeva kere vastas. Katte tagaosa on langetatud vette, et paat saaks katte peale sõita. Kui laev on sildunud, saab köie abil katte tagaosa käsitsi üles tõsta ning isoleerida laeva kere ümbritseva vee mereveest (DockyDock, s.a).

Biosaastumise ära hoidmiseks arendatakse väikelaevadele seadmeid, mis levitavad ultrahelilaineid piki laeva kere. Ultrahelilainetest tulenev vibratsioon takistab hüdrobiontide kinnitumist pinnale ning pärsib nende elutegevust. Osasid süsteeme on võimalik paigaldada ka kaile, mis aitavad nii laevadel kui ka kail biosaastumist pärssida (COWI, 2017). Suurem osa uuringutest ultraheli seadmete tõhususest on tehtud sagedustega vahemikus 17 – 30 kHz ning on leitud, et madalamad ultraheli sagedused on biosaastumise vältimiseks kõige efektiivsemad (Legg *et al.*, 2015). Ultrahelilainete sagedus on üle 20 kHz ning enamik kalaliikidest ei kuule helisid, mille sagedus on üle 3 – 4 kHz, mistõttu ei jää ultraheli nende kuudetajusse (Popper, 2008). Siiski suudavad vaalalised (*Cetacea*) tajuda helisid sõltuvalt liigist kuni 22, 160 või 180 kHz-ni ning loivaliste (*Pinnipedia*) kuuldetaju ulatub vees 75 Hz-ni (Southall *et al.*, 2008). Laeva seadmetest tulenev ultraheli võib seega mõjutada nende sotsiaalseid interaktsioone ja käitumist ning liikumistrajektoori ja sukeldumise kestust. Paatide vältimiseks või ka neile lähenemiseks kulutavad nad energiat ning aega, mis võiks muidu kuluda kaaslastega suhtlemisele, toidu otsimisele ja puhkamisele (Rako *et al.*, 2013).

## 6. Arutelu

Töös käsitletud uuringute põhjal võib järeldada, et väikelaevandusest tuleneval keemilisel reostusel on mõju mereelustiku füsioloogiale ja ökoloogiale. Kattumisvastastest põhjavärvideist ja anoodidest satub keskkonda ohtlikul hulgal vaske, tsinki ning püritiooni ühendeid, mis põhjustavad mereorganismides immuun-, endokriin- ja närvisüsteemi kahjustusi ning oksüdatiivset stressi. Raskemetallid mõjutavad seega suuresti mereelustiku arengut, ellujäämist ja põhjustavad ka oluliste meelte, nagu haistmise kadu. Lisaks leidub merekeskkonnas endiselt suurel määral nüüdseks keelustatud tributüültina, mida võib sattuda keskkonda vanadest värvikihtidest, ebaseaduslikul kasutamisel või setete resuspensioonil. TBT on eriti toksiline ühend, mis põhjustab mereorganismide embrüotel arenguhäireid ja eelkõige limustel imposeksi ning steriilsust. Polütsükklilisi aromaatsed süsivesinikke (PAH) satub merekeskkonda peamiselt väikelaevade sisepõlemismootorites ning need ühendid võivad samuti põhjustada mereelustikus oksüdatiivset stressi, DNA-kahjustusi, immuun- ja hormonaalsüsteemi häireid ning pärssida embrüote arengut. PAH-e, raskemetalle, fosfori- ja lämmastikuühendeid, püsivaid orgaanilisi saasteaineid ja õlisid võib leiduda teatud määral ka hall-, must- ja pilsivees. Vanade sünteetiliste otsade hõõrdumisel tekib ka olulisel hulgal mikroplasti, mis on mereelustikule eriti ohtlik just sinna akumulunud püsivate orgaaniliste saasteainete tõttu.

On tehtud uuringuid, mis näitavad selget korrelatsiooni tiheda väikelaevade liikluse ja kõrgete eelnevalt mainitud saasteainete kontsentratsioonide vahel (Bighiu *et al.*, 2017; Lagerström *et al.*, 2020; Nordberg *et al.*, 2022), mis kinnitab, et nendes piirkondades on peamiseks reostuse allikaks intensiivne väikelaevandus. Seega on sadamate ümbrused ning tiheda laevaliiklusega piirkonnad eriti tundlikud väikelaevade reostusele, sest toksiliste ainete ohtlikult kõrgeid kontsentratsioonid võivad ohustada sealset elustikku ning püsivuse tõttu organismides ka bioakumuleeruda ja -magnifitseeruda.

Hüpotees, et väikelaevadest tulenev keemiline reostus erineb suurlaevade omast, sai samuti töös kinnitust: väike- ja suurlaevadest tekivad erinevad saasteained ning heidete kogused. Kui tributüültina kasutamine kattumisvastastes värvides keelustati väikelaevadele Euroopas 1989. aastal, siis suurlaevadele keelustati TBT alles 2008. aastal (IMO, 2001). Kuna suurlaevadele on TBT kauem legaalne olnud, võib oletada, et TBT-d leidub suurlaevade vanades värvikihtides

rohkem kui väikelaevadel. Kõikidest Läänemere vasereostuse allikatest moodustab hinnanguliselt väikelaevade põhjavärvidest tulenev vasereostus umbes 3,7% ja suurlaevade värvidest tulenev vasereostus 32,6% (Ytreberg *et al.*, 2022). Kuigi väikelaevadel vabaneb biotsiide väiksemas koguses, toimub see peamiselt viiekuuse paadisõidu hooaja jooksul ja tundlikel rannikualadel, mis teeb reostuse tunduvalt intensiivsemaks. PAH-reostus pärineb väikelaevadel eeskätt mootorite heitgaaside jahutusveest, suurlaevadel skraberisüsteemidest (Ytreberg *et al.*, 2022). Väike- ja suurlaevade kütused on erineva koostisega ning suurlaevad põhjustavad seepärast suuremat SO<sub>x</sub> reostust (Moreau *et al.*, 2009). See-eest on väikelaevadel märksa ebaökonomsemad mootorid, mis põhjustavad intensiivset PAH-reostust (Johansson *et al.*, 2020). Väikelaevade hall-, must- ja pilsivee kogused on suurlaevadest märgatavalt väiksemad. Küll aga on suurlaevadele kehtestatud regulatsioon mustvee nõuetekohaselt käitlemiseks (IMO, 2003), ent väikelaevadel pole reovee käitlemiseks piiranguid määratud, mistõttu satub sageli väikelaevandusest tulenev reovesi otse merekeskkonda.

Seega vaatamata väiksematele heidete kogustele on ka väikelaevandusest tulenev keemiline reostus Läänemere seisundit mõjutavate tegurite seas siiski olulise osakaaluga. Enamik Läänemere vesikondades ületavad väikelaevandusest tulenevate saasteainete vee ja setete kontsentratsioonid EQS või riiklikult kehtestatud piirväärtused, mistõttu väikelaevandusest tulenev reostus kujutab tõsist ohtu Läänemere seisundile. Samuti on tehtud uuringuid (Ransberry *et al.*, 2015; Sommers *et al.*, 2016), kus on selgunud, et saasteained põhjustavad madalamas soolsuses kahjulikumaid ökotoksikoloogilisi mõjusid kui kõrgema soolsusega keskkonnas. Järelikult võib Läänemere riimveeline keskkond saasteainete mõjusid veelgi süvendada, mistõttu tuleks ennetada toksiliste ainete kõrgeid kontsentratsioone ja tegeleda reostuse vähendamisega.

Väikelaevandusest tuleneva keemilise reostuse minimeerimisel on oluline nii väikelaevaomanike keskkonnateadlikkus ning keskkonnasäästlikud harjumused kui ka vastava tehnoloogia, mis reostuse tekkimist aitaks vältida, arendamine ning propageerimine. Meretööstus ning väikesadamad peaksid hoolitsema ka selle eest, et keskkonnasäästlikumad tooted ja tehnoloogiad oleksid laevaomanikele kättesaadavad. Kattumisvastaste värvidest tulenevate toksiliste biotsiidide, nagu vase ja tsingi reostust peetakse kõige olulisemaks väikelaevanduse reostuse murekohaks. Biotsiidide keskkonda sattumise vähendamiseks on välja töötatud erinevaid meetmeid ja alternatiive biotsiidsetele põhjavärvidele.

Kuna suurem osa põhjavärvidest sisaldavad ebavajalikult suurel hulgal biotsiide, tuleks eelistada ning toota väiksema vasesisaldusega biotsiidseid värve. Tänu madalale soolsusele on Läänemeres biosaastumine tunduvalt aeglasem kui kõrgema soolsusega meredes (Lagerström *et al.*, 2018). Peale selle vabaneb kõrgema soolsusega piirkondades, nagu Taani väinas, biotsiide nagunii tunduvalt kiiremini kui madalama soolsusega keskkonnas (Wrange *et al.*, 2020). Seega pole kattumisvastase värvi efektiivsuse tõstmiseks vaja suurendada biotsiidide kogust ning Läänemere tingimustes piisab värvist, kust vabaneb biotsiide 2,2 – 5 µg/cm<sup>2</sup> päevas (Lagerström *et al.*, 2020b). Lisaks lihvitakse ning pestakse tavaliselt paadisõidu hooaja alguses paadipõhjadelt maha vana värvikiht, mistõttu satuvad vana värvikihi jäägid pesu- ja vihmaveega merekeskkonda, kui maapind pole kaetud ja eraldatud. Sadamates on seega soovitatav rajada paadi pesemisvee kogumissüsteemid, nagu liivafiltrid või salved, ning kogutud saasteaineid tuleks käidelda kui ohtlikke jäätmeid. Eestis on pesemisvee kogumissüsteemid paigaldatud Kakumäe ning Kärkla sadamasse.

Viimastel aastakümnetel on proovitud arendada ka erinevaid keskkonnasõbralikumaid alternatiive biotsiidsetele põhjavärvidele. Üha enam populaarsust koguvad silikoonvärvid, mis takistavad paadipõhja biosaastumist füüsiliselt, sest polümeerist kiht on hüdrobiontide kinnitumiseks liiga libe. Siiski on silikoonvärvide keskkonnarisk veel ebaselge ning nende mõju elustikule tuleks rohkem uurida. Silikoonvärvidest satub merekeskkonda mingil määral silikoonõli, mis võib ainurakseid ümbritsedes neid kahjustada (Watermann *et al.*, 2005). Lisaks on turul väga erineva koostise ja mehhanismiga silikoonvärve ning tuleks vältida näiteks PFAS-e, tinaorgaanilisi ühendeid või biotsiidseid lisandeid sisaldavaid värve. Sellegipoolest on silikoonvärvid vaieldamatult traditsioonilistest vase ja tsingi baasil värvidest tunduvalt vähem toksilised (Truby *et al.*, 2000; Karlsson & Eklund, 2004; Okamura *et al.*, 2012; Lagerström *et al.*, 2022) ning seetõttu tuleks nende kasutamist edendada. Väikelaevadele on müügil näiteks Hempeli silikoonvärv Silic One, mis on väga tõhus ja keskkonnasõbralik alternatiiv biotsiidsetele värvidele (Lagerström *et al.*, 2022). Mitmetes uuringutes (Oliveira & Grenhag, 2020; Lagerström *et al.*, 2022) on selgunud, et silikoonvärvid toimivad traditsiooniliste värvidega sama tõhusalt või isegi tõhusamalt nii madalama kui ka kõrgema soolsusega keskkonnas. Kuigi esmane silikoonvärvi peale kandmine võib laevaomanikele olla aeganõudev ja tülikas protsess, on silikoonvärvidel pikem eluiga, neid saab kasutada ka sõukruvidel ja metallist osadel ning neil on traditsioonilistest kattumisvastastest värvidest madalam pinnakaredus.

Lisaks silikoonvärvidele on arendatud ka erinevaid alternatiivseid biotsiide ning katsetatud ka looduslike ühendite kasutamist kattumisvastastes värvides. Kuigi ka alternatiivsete biotsiidide puhul on leitud mitmeid toksilisi mõjusid mereorganismidele, on nende eelis traditsiooniliste biotsiidide ees kiire hüdrolüüsivõime või mõjude pöördumus. Samas pole kiiresti lagunevate ühendite, nagu Econea, diklofluaniidi, tolüülfluaniidi, TPBP ja DCOIT-i lagunemissaaduseid põhjalikumalt uuritud ja kuigi medetomidiini eeliseks on kiire mõjude pöördumus, on see jällegi keskkonnas väga püsiv ühend. Seega tuleks alternatiivsete biotsiidide ning nende laguproduktide mõju põhjalikumalt uurida, et nendega ei juhtuks samamoodi nagu Irgarol 1051 ja Diuroniga. Kuigi looduslikud kattumisvastased ühendid on samuti tõhusad ning kiiresti lagunevad, on polümeeridel põhinevaid kattumisvastaseid värve ning sünteetilisi biotsiide tunduvalt lihtsam sünteesida kui looduslikult esinevaid ühendeid eraldada ja puhastada (Chen *et al.*, 2021). Erinevate organismide naha kattumisvastastest struktuuridest inspireeritult on välja töötatud ka mikrotopograafilisi põhjakatteid (näiteks hainahast inspireeritud Sharklet), mis vähendavad märgatavalt paadipõhja biosaastumist.

Hüdrobiontide füüsiliseks eemaldamiseks on arendatud ka statsionaarsed paadipesu süsteemid, mida müüb turul näiteks Rootsi ettevõtte Retunder AB. Paadipesula on efektiivne, mugav ja lihtne kasutada, kuid üpris kulukas investering. Siiski võib see väljaminek end ära tasuda, kui võimaldada teenuse kasutamist tasu eest ka teistest sadamatest laevadele. Kuni 10 meetri pikkustele laevadele on biosaastumise ära hoidmiseks tehtud ka katted, mille tõttu hüdrobiondid ei suuda katte ja paadipõhja vahelises keskkonnas elutseda. Rootsi turul on paadipõhja katted hinnaklassis 400 – 900 eurot (COWI, 2017). Hüdrobiontide kinnitumist pärsivad ka ultrahelilaineid levitavad seadmed. Ultraheli jääb aga vaalaliste ja loivaliste kuuldetajusse, mistõttu võib laeva seadmest tulenev heli häirida nende omavahelist suhtlust ning käitumismustreid.

Seega alternatiivsetest põhjavärvidest on silikoonvärvid praeguse seisuga kõige efektiivsemad ja keskkonnasõbralikumad ning neid on lihtne toota, mistõttu tuleks nende kasutamist traditsiooniliste vase ja tsingi baasil põhjavärvide asemel propageerida. Samuti on paadipesu süsteemid potentsiaalne lahendus värvidest tulenevale biotsiidide reostuse vähendamiseks, sest sel juhul oleks paadiomanikel võimalik kattumisvastastest värvidest täielikult loobuda.

Raskemetalle satub väikelaevandusest keskkonda ka anoodidest. Et vähendada liigset tsingi emissiooni tsinkanoodidest, tuleks paigutada anoodid korrektselt ning õiges koguses. Kuna

alumiiniumit loetakse tsingist keskkonnasõbralikumaks elemendiks, võiks tsinkanoodide asemel kasutada alumiiniumanoodi, mida kasutatakse sageli ka suurlaevadel. Lisaks madalamale ökotoksilisusele kaitsevad mage- ja riimveelises keskkonnas alumiiniumanoodid laevaosasid korrosiooni eest tõhusamalt kui tsinkanoodid, mistõttu oleksid need Läänemere tingimustes tsinkanoodidest ka tunduvalt efektiivsemad. Küll aga on väikelaevadele turul enamasti müügil ainult tsingi baasil anoodid ning paljud laevaomanikud ei ole teadlikud tsinkanoodide kahjulikust mõjust keskkonnale ega nende korrektsest kasutamisest, mistõttu tuleks väikelaevaomanikke sellel teemal informeerida ja tuua turule ka väikelaevadele mõeldud alumiiniumanoodi.

PAH-reostust aitavad vähendada regulaarselt hooldatud ja korrektselt töötavad mootorid, et minimeerida heitgaaside saastet ja mootoriõli ning kütuse lekkimist merre. Samuti tuleks eelistada ökonoomsemaid neljataktilisi mootoreid vanaaegsetele kahetaktilistele sisepõlemismootoritele, kust suur osa põlemata kütusesegust satub otse merre. Lisaks tuleks väikelaevade tankimist hoolikalt teostada, et vältida kütuse ja õli lekkimist, mis tekib sageli kütuse tagasi voolamisel kütusesüsteemide õhuavade kaudu. Seega aitaks väikelaevade põhjustatud PAH-reostust minimeerida ka laevaomanike teadlikkuse tõstmine ning süsteemide, mis takistaksid kütuse õhuavade kaudu tagasi voolamist, paigaldamine. Turule on jõudnud ka alternatiivsed biokütused ning väikelaevadele mõeldud elektrimootorid, mis peale PAH-reostuse vähendaksid ka sisepõlemismootoritest tulenevat mürareostust.

Lisaks sisepõlemismootoritele satub PAH ühendeid merekeskkonda teatud määral ka väikelaevade hall-, must- ja pilsiveest, milles võib leiduda peale PAH-ide ka teisi toksilisi ühendeid. Sageli heidetakse väikelaevades tekkinud reoveed ilma töötlemata otse üle parda, sest nende käsitlemiseks pole väikelaevadele määratud rahvusvahelisi regulatsioone ega piiranguid. Kuna üha rohkem väikelaevasid on varustatud mahutitega reovee kogumiseks, võiksid väikelaevasadamad rajada laevaomanikele kasutamiseks pilsi-, hall- ja mustvee kogumispunktid, mida hiljem vastavalt käideldakse. Sellisel juhul oleks võimalik reovee mõju keskkonnale täielikult neutraliseerida. Siiski on mahutite tühjendamine laevaomanike jaoks aeganõudev protsess ning pilsipumplate ja kogumispunktide rajamine väikesadamatele kulukas väljaminek. Seepärast arendatakse ka väikelaevadele reoveepuhastussüsteeme, mille abil oleks võimalik reovett pardal ümber töödelda ning puhtana merre heita. Halvee ehk olmereovee reostust aitab vähendada ka täielikult biolagunevate majapidamis- ja paadi puhastusvahendite kasutamine.

Vanemad otsad, mida on palju kasutatud, muutuvad rabadaks ning võivad hõõrdumisel praguneda, mistõttu satub otse merekeskkonda olulisel hulgal mikroplasti. Lisaks võivad väikelaevandusest tuleneva mikroplasti reostuse kogused olla siiani hinnatust märksa suuremad, sest hiljutised uuringud on näidanud, et otsadest pärinenud mikroplast võib peale kiulise kuju olla ka ebakorrapärase kujuga. Otsadest tulenevat mikroplasti reostust aitaks vähendada uuemate, kuni kaheaastaste või looduslikest materjalidest otste kasutamine.

Töös püstitatud hüpoteesid pidasid paika ning leiti, et väikelaevandusest tulenevat reostust on võimalik mitmel viisil vähendada. Küll aga on väikelaevandusest tulenevate saasteainete kohta vähe seireandmeid, näiteks PAH-ühendite kohta puuduvad seirandmed Läänemere idaosas, eriti Soome lahes (HELCOM, 2018). Ka vase- ja tsingireostuse kohta on vähe informatsiooni ning hetkel ei kuulu vask ega tsink HELCOM-i reostuse põhinäitajate hulka. Seega tuleks määrata ka vase ja tsingi EQS piirväärtused ja viia läbi seireid erinevate Läänemere vesikondade seisundi kohta. Seireandmed väikelaevandusest tuleneva reostuse kohta aitaksid tuvastada, missugustes piirkondades oleks vaja rakendada meetmeid reostuse vähendamiseks või tõsistematel juhtudel ka eemaldada ja isoleerida saastunud setted. Samuti on enamik uuringutes keskendatud pigem suurlaevadele ning väikelaevadest tulenev reostus on jäetud tagaplaanile, näiteks on väga vähe andmeid väikelaevade mootoritest pärinevate heidete kohta (Johansson *et al.*, 2020). Lisaks tuleks uurida põhjalikumalt erinevate põhjavärvide koostises olevate saasteainete ning nende laguproduktide mõju mereorganismidele. Kuigi kõrgetes kontsentratsioonides toksiliste ainete ökotoksikoloogilisi mõjusid üksikisenditele on põhjalikumalt uuritud, on *in situ* uuringuid madalamates kontsentratsioonides saasteainete subletaalsete ja krooniliste mõjude kohta vähe (Torres & De-la-Torre, 2021).

Sellegipoolest on teada, et väikelaevandusest tuleneval keemilisel reostusel on mõju mereelustikule ning väikelaevandus on Läänemere seisundit mõjutavate tegurite seas olulise osakaaluga. Et merekeskkond püsiks puhas ja kõik saaksid seda nautida, peaks võtma kasutusele parimad praktikad ja arendama ning propageerima uusi keskkonnasõbralikke lahendusi reostuse vähendamiseks.

## Kokkuvõte

Pidevalt areneval väikelaevandusel on oluline mõju mereelustikule ning Läänemere seisundile. Peamised väikelaevandusest tuleneva keemilise reostuse allikad on kattumisvastased värvid, sisepõlemismootorid, anoodid, hall-, must- ja pilsivesi ning plastist otsad, mille tõttu võib keskkonda sattuda ohtlikus hulgas vase- ja tsingiühendeid, polütsüklilisi aroomaatseid süsivesinikke, fosfori- ja lämmastikuühendeid, püsivaid orgaanilisi saasteaineid ning mikroplasti. Väikelaevandusest pärinevad saasteained mõjutavad mereorganismide füsioloogiat ja ökoloogiat, põhjustades peamiselt kaladel, limustel ja vähilaadsetel immuun-, hormonaal- ja närvisüsteemi kahjustusi, arenguhäireid ning oksüdatiivset stressi ja mõjutades seega suuresti mereelustiku ellujäämist ja arvukust. Lisaks leidub merekeskkonnas endiselt suurel määral nüüdseks keelustatud eriti toksilist tributüültina, mis põhjustab eelkõige limustel imposeksi ning steriilsust.

Väikelaevadest tulenevad toksilised ained ja nende kogused erinevad suurlaevadest pärinevast reostusest, ent vaatamata väiksematele saasteainete kogustele on väikelaevandusest tulenev keemiline reostus siiski Läänemere seisundit mõjutavate tegurite seas olulise osakaaluga. Viimastel aastakümnetel on välja töötatud mitmeid alternatiivseid lahendusi ja meetmeid, et väikelaevandusest pärinevat keemilist reostust vähendada. Kõige olulisemaks väikelaevanduse reostuse murekohaks peetud kattumisvastaste mürkvärvide potentsiaalne alternatiiv on silikoonvärvid, sest need on efektiivsed, lihtne toota ja vähese toksilise mõjuga mereorganismidele. Siiski on nende keskkonnarisk veel ebaselge ning mõju elustikule tuleks põhjalikumalt uurida. Samuti on arendatud meetodeid hüdrobiontide füüsiliseks eemaldamiseks, mis võimaldaks paadiomanikel põhjavärvideid täielikult loobuda. Väikelaevandusest tulenev keemiline reostus on Läänemere kontekstis tõsine murekoht, mistõttu tuleks võtta kasutusele parimad praktikad ja lahendused reostuse vähendamiseks.

## Summary

Constantly developing recreational marine industry has a significant impact on marine life and the state of the Baltic sea. The main sources of chemical pollution from leisure boats are anti-fouling paints, internal combustion engines, anodes, gray and black water, bilge water and plastic ropes, which can lead to dangerous amounts of copper and zinc compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons, phosphorus and nitrogen compounds, persistent organic pollutants and microplastics in the marine environment. Pollutants from leisure boating affect the physiology and ecology of marine organisms, mainly causing developmental disorders, oxidative stress and damage to the immune, hormonal and nervous systems in fish, molluscs and crustaceans, thus greatly affecting the survival and abundance of marine life. In addition, the marine environment still contains a large amount of now-banned, particularly toxic tributyltin, which causes imposex and sterility mainly in molluscs.

Pollution from leisure boats and large ships differ by toxic substances and their quantities. Despite the smaller amounts of pollutants, chemical pollution from recreational boating still has a significant share among the factors affecting the state of the Baltic Sea. In recent decades, several alternative solutions and measures have been developed to reduce chemical pollution from leisure boats. Silicone paints are a potential alternative to anti-fouling paints, because they are effective, easy to produce and have a low toxic effect on marine organisms. However, their environmental risk is still unclear, and the impact on the biota should be studied more thoroughly. Methods have also been developed for the physical removal of hydrobionts, which would allow boat owners to completely dispense with bottom paints. Chemical pollution from small shipping is a serious concern in the context of the Baltic Sea, so best practices and solutions to reduce the pollution should be adopted.

## **Tänuavaldused**

Tahaksin siiralt tänada alati abivalmit juhendajat Randel Kreitsbergi toetuse ja abi eest bakalaureusetöö valmimise teekonnal ning innustamast osalema ka ökofüsioloogia töörühma tegemistes. Suureks abiks olid ka Merilin Raudna-Kristofferseni näpunäited ning ökofüsioloogia töörühm (eriti Jeffrey, kes lisaks kasulikele nõuannetele hoolitses ka selle eest, et meie kõhud tööd kirjutades kenasti täis oleksid). Mainimata ei saa jätta ka enda pere ja kursusekaaslast Elisabeti ja Lolat, kes alati nõu ja jõuga abiks olid. Aitäh!

## Kasutatud allikad

- Acosta, H. & Forrest, B. M. (2009). The spread of marine non-indigenous species via recreational boating: A conceptual model for risk assessment based on fault tree analysis. *Ecological Modelling*, 220, 1586–1598. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2009.03.026>
- Agostini, V. O., Macedo, A. J., Muxagata, E., da Silva, M. V., Pinho, G. L. L. (2019). Natural and non-toxic products from Fabaceae Brazilian plants as a replacement for traditional antifouling biocides: an inhibition potential against initial biofouling. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 27112–27127. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05744-4>
- Al-Subiai, S. N., Moody, A. J., Mustafa, S. A., & Jha, A. N. (2011). A multiple biomarker approach to investigate the effects of copper on the marine bivalve mollusc, *Mytilus edulis*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 1913–1920. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.07.012>
- Almond, K. M., & Trombetta, L. D. (2015). The effects of copper pyrithione, an antifouling agent, on developing zebrafish embryos. *Ecotoxicology*, 25, 389–398. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1597-3>
- Alvén, F. (s.a). How Bosö boat club reduced anti-fouling usage by 90%. Drive-in Boatwash. [11.05.2023]. <https://driveinboatwash.com/case-studies/reducing-antifouling-usage/>
- Amini, S., Kolle, S., Petrone, L., Ahanotu, O., Sunny, S., Sutanto, C. N., Hoon, S., Cohen, L., Weaver, J. C., Aizenberg, J., Vogel, N., Miserez, A. (2017). Preventing mussel adhesion using lubricant-infused materials. *Science*, 357, 668–673). <https://doi.org/10.1126/science.aai8977>
- Anderson, G., & Shenkar, N. (2021). Potential effects of biodegradable single-use items in the sea: Polylactic acid (PLA) and solitary ascidians. *Environmental Pollution*, 268, 115364. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115364>
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Antizar-Ladislao, B. (2008). Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environment International*, 34, 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.09.005>

- Arrhenius, Å., Backhaus, T., Hilvarsson, A., Wendt, I., Zgrundo, A., Blanck, H. (2014). A novel bioassay for evaluating the efficacy of biocides to inhibit settling and early establishment of marine biofilms. *Marine Pollution Bulletin*, 87, 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.011>
- Bao, V. W. W., Lui, G. C. S., Leung, K. M. Y. (2014). Acute and chronic toxicities of zinc pyrithione alone and in combination with copper to the marine copepod *Tigriopus japonicus*. *Aquatic Toxicology*, 157, 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.09.013>
- Bellas, J. (2006). Comparative toxicity of alternative antifouling biocides on embryos and larvae of marine invertebrates. *Science of The Total Environment*, 67, 573–585). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.028>
- Bellas, J., Hilvarsson, A., Granmo, Å. (2005). Sublethal effects of a new antifouling candidate on lumpfish (*Cyclopterus lumpus*L.) and Atlantic cod (*Gadus morhua*L.) larvae. *Biofouling*, 21, 207–216. <https://doi.org/10.1080/08927010500285236>
- Bighiu, M. A., Gorokhova, E., Carney Almroth, B., Eriksson Wiklund, A.-K. (2017). Metal contamination in harbours impacts life-history traits and metallothionein levels in snails. *PLoS One*, 12, e0180157. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0180157>
- Biocidal Products Regulation (2019). Regulation (EU) No 528/2012. The making available on the market and use of biocidal products – Tralopyril. [Assessment Report]. [10.05.2023].
- Bordbar, L., Kapiris, K., Kalogirou, S., Anastasopoulou, A. (2018). First evidence of ingested plastics by a high commercial shrimp species (*Plesionika narval*) in the eastern Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 136, 472–476. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.030>
- Brady, R., Bonafede, S., Schmidt, D. (1999). Self-assembled water-borne fluoropolymer coatings for marine fouling resistance. *Surface Coatings International*, 82, 582–585). <https://doi.org/10.1007/bf02692670>
- Brzozowska, A. M., Parra-Velandia, F. J., Quintana, R., Xiaoying, Z., Lee, S. S. C., Chin-Sing, L., Jańczewski, D., Teo, S. L.-M., Vancso, J. G. (2014). Biomimicking Micropatterned Surfaces and Their Effect on Marine Biofouling. *Langmuir*, 30, 9165–9175. <https://doi.org/10.1021/la502006s>
- Cai, Y., Koning, J. T., Bester, K., Bollmann, U. E. (2021). Abiotic fate of tolylfluanid and dichlofluanid in natural waters. *Science of The Total Environment*, 752, 142160. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142160>

- Carreño, A. & Lloret, J. (2021). Environmental impacts of increasing leisure boating activity in Mediterranean coastal waters. *Ocean & Coastal Management*, 209, 105693. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2021.105693>
- Chapman, J., Hellio, C., Sullivan, T., Brown, R., Russell, S., Kitteringham, E., Le Nor, L., Regan, F. (2014). Bioinspired synthetic macroalgae: Examples from nature for antifouling applications. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 86, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.036>
- Chen, L., Duan, Y., Cui, M., Huang, R., Su, R., Qi, W., He, Z. (2021). Biomimetic surface coatings for marine antifouling: Natural antifoulants, synthetic polymers and surface microtopography. *Science of The Total Environment*, 766, 144469. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144469>
- Chen, L., Xia, C., Qian, P.-Y. (2017). Optimization of antifouling coatings incorporating butenolide, a potent antifouling agent via field and laboratory tests. *Progress in Organic Coatings*, 109, 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.014>
- Chen, L., Ye, R., Xu, Y., Gao, Z., Au, D. W. T., Qian, P.-Y. (2014). Comparative safety of the antifouling compound butenolide and 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT) to the marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Aquatic Toxicology*, 149, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.01.023>
- Chen, X., Zheng, J., Teng, M., Zhang, J., Qian, L., Duan, M., Wang, Z., Wang, C. (2021b). Environmentally relevant concentrations of tralopyril affect carbohydrate metabolism and lipid metabolism of zebrafish (*Danio rerio*) by disrupting mitochondrial function. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 223, 112615. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112615>
- COWI. (2017). Miljøvennlige småbåthavner. Miljødirektoratet. [Report]. <https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/m1048/m1048.pdf>
- Crawford, C. B., & Quinn, B. (2017). The interactions of microplastics and chemical pollutants. *Microplastic Pollutants*, 131–157. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809406-8.00006-2>
- de Oliveira, J. P. J., Estrela, F. N., Rodrigues, A. S. de L., Guimarães, A. T. B., Rocha, T. L., Malafaia, G. (2021). Behavioral and biochemical consequences of *Danio rerio* larvae exposure to polylactic acid bioplastic. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124152). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124152>
- Derraik, J. G. B. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 842–852. [https://doi.org/10.1016/s0025-326x\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/s0025-326x(02)00220-5)

- DockyDock. (s.a). [Website]. [11.05.2023]. <https://dockydock.com/en/>
- ECHA. (s.a). Biocidal Active Substances. [11.05.2023].  
<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/biocidal-active-substances>.
- Egardt, J., Nilsson, P., Dahllöf, I. (2017). Sediments indicate the continued use of banned antifouling compounds. *Marine Pollution Bulletin*, 25, 282–288.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.035>
- Fendall, L. S. & Sewell, M. A. (2009). Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1225–1228.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.04.025>
- Feng, D. Q., He, J., Chen, S. Y., Su, P., Ke, C. H., Wang, W. (2018). The Plant Alkaloid Camptothecin as a Novel Antifouling Compound for Marine Paints: Laboratory Bioassays and Field Trials. *Marine Biotechnology*, 20, 623–638. <https://doi.org/10.1007/s10126-018-9834-4>
- Feng, D., Rittschof, D., Orihuela, B., Kwok, K. W. H., Stafslie, S., Chisholm, B. (2012). The effects of model polysiloxane and fouling-release coatings on embryonic development of a sea urchin (*Arbacia punctulata*) and a fish (*Oryzias latipes*). *Aquatic Toxicology*, 110–111, 162–169.  
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.01.005>
- Gall, S. C. & Thompson, R. C. (2015). The impact of debris on marine life. *Marine Pollution Bulletin*, 92, 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.041>
- Gangadoo, S., Chandra, S., Power, A., Hellio, C., Watson, G. S., Watson, J. A., Green, D. W., Chapman, J. (2016). Biomimetics for early stage biofouling prevention: templates from insect cuticles. *Journal of Materials Chemistry B*, 4, 5747–5754. <https://doi.org/10.1039/c6tb01642a>
- Gittenberger, A. (2007). Recent population expansions of non-native ascidians in The Netherlands. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 342, 122–126.  
<https://doi.org/10.1016/j.jembe.2006.10.022>
- Hansen, J. A., Marr, J. C. A., Lipton, J., Cacela, D., Bergman, H. L. (1999). Differences in neurobehavioral responses of chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to copper and cobalt: Behavioral avoidance. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 1972–1978. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180916>
- HELCOM. (2015). Guidelines for Management of Dredged Material at Sea. [10.05.2023].

- HELCOM. (2018). PAH and metabolites. HELCOM core indicator report. [10.05.2023].
- HELCOM. (2018b). TBT and imposex. HELCOM core indicator report. [10.05.2023].
- HELCOM. (2018c). Thematic assessment of hazardous substances 2011-2016. Baltic Sea environment proceedings n°157. [10.05.2023].
- HELCOM. (2020). Threshold value(s) for the copper indicator. [10.05.2023].
- HELCOM. (2020b). Copper – sources, environmental concentration and state assessments in the Baltic Sea. [10.05.2023].
- HELCOM. (2021). Discharges to the sea from Baltic Sea Shipping in 2006 - 2020. [10.05.2023].
- HEMPEL. (s.a). Silic One for propellers. [Website]. [11.05.2023].  
<https://www.hempelyacht.com/en-gb/Products/Biocide-Free/SILIC-ONE/Propeller%20kit>
- Hilvarsson, A., Halldórsson, H. P., Granmo, Å. (2007). Medetomidine as a candidate antifoulant: Sublethal effects on juvenile turbot (*Psetta maxima* L.). *Aquatic Toxicology*, 83, 238–246.  
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.04.008>
- Honda, M. & Suzuki, N. (2020). Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Aquatic Animals. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 1363.  
<https://doi.org/10.3390/ijerph17041363>
- Hu, P., Xie, Q., Ma, C., Zhang, G. (2020). Silicone-Based Fouling-Release Coatings for Marine Antifouling. *Langmuir*, 36, 2170–2183. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03926>
- Huang, X.-Z., Xu, Y., Zhang, Y.-F., Zhang, Y., Wong, Y. H., Han, Z., Yin, Y., Qian, P.-Y. (2014). Nontoxic piperamides and their synthetic analogues as novel antifouling reagents. *Biofouling*, 30, 473–481. <https://doi.org/10.1080/08927014.2014.889688>
- Ibrahim, A. E. D., Moawad, M. N., M. Attia, A., M. A. El-Naggat, M., R. Z. Tadros, H. (2019). Production of Antifouling Paints' using Environmentally Safe Algal Extracts on Laboratory Scale. *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries*, 23, 171–184.  
<https://doi.org/10.21608/ejabf.2019.41237>
- IMO. (1983). Annex IV of MARPOL 73/78. Regulations for the Prevention of Pollution by Oil. [10.05.2023].

- IMO. (2001). International convention on the control of harmful anti-fouling systems on ships. Treaty Series No. 13 (2012). Cm 7781. [10.05.2023].
- IMO. (2003). Annex IV of MARPOL 73/78. Regulations for the Prevention of Pollution by Sewage from Ships. [10.05.2023].
- IMO. (2005). Annex VI of MARPOL 73/78. Regulations for the Prevention of Air Pollution from Ships. [10.05.2023].
- Jacobson, A. H. & Willingham, G. L. (2000). Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants. *Science of The Total Environment*, 258, 103–110. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(00\)00511-8](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(00)00511-8)
- Jalkanen, J.-P., Johansson, L., Wilewska-Bien, M., Granhag, L., Ytreberg, E., Eriksson, K. M., Yngsell, D., Hassellöv, I.-M., Magnusson, K., Raudsepp, U., Maljutenko, I., Winnes, H., Moldanova, J. (2021). Modelling of discharges from Baltic Sea shipping. *Ocean Science*, 17, 699–728. <https://doi.org/10.5194/os-17-699-2021>
- Johansson, L., Ytreberg, E., Jalkanen, J.-P., Fridell, E., Eriksson, K. M., Lagerström, M., Maljutenko, I., Raudsepp, U., Fischer, V., Roth, E. (2020). Model for leisure boat activities and emissions – implementation for the Baltic Sea. *Ocean Science*, 16, 1143–1163. <https://doi.org/10.5194/os-16-1143-2020>
- Jüttner, F., Backhaus, D., Matthias, U., Essers, U., Greiner, R., Mahr, B. (1995). Emissions of two- and four-stroke outboard engines—II. Impact on water quality. *Water Research*, 29, 1983–1987. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00331-z](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00331-z)
- Karlsson, J. & Eklund, B. (2004). New biocide-free anti-fouling paints are toxic. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.02.034>
- Kim, H.-J. (2021). Strategic actions for sustainable vessel hull coatings in line with the UN SDGs. *Journal of Advanced Marine Engineering and Technology*, 45, 231–242). <https://doi.org/10.5916/jamet.2021.45.4.231>
- Koning, J. T., Bollmann, U. E., Bester, K. (2020). The occurrence of modern organic antifouling biocides in Danish marinas. *Marine Pollution Bulletin*, 158, 111402. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111402>

- Koning, Jasper. T., Bollmann, Ulla. E., Bester, K. (2021). Biodegradation of third-generation organic antifouling biocides and their hydrolysis products in marine model systems. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124755>
- Kristensen, J. B., Meyer, R. L., Poulsen, C. H., Kragh, K. M., Besenbacher, F., Laursen, B. S. (2010). Biomimetic silica encapsulation of enzymes for replacement of biocides in antifouling coatings. *Green Chem*, 12, 387–394. <https://doi.org/10.1039/b913772f>
- Kumar, N., Bhushan, S., Gupta, S. K., Kumar, P., Chandan, N. K., Singh, D. K., Kumar, P. (2021). Metal determination and biochemical status of marine fishes facilitate the biomonitoring of marine pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 170, 112682. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112682>
- Lagerström, M. (2019). Occurrence and environmental risk assessment of antifouling paint biocides from leisure boats. [Doctoral thesis, Stockholm University]. <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:su:diva-167281>
- Lagerström, M., Ferreira, J., Ytreberg, E., Eriksson-Wiklund, A.-K. (2020). Flawed risk assessment of antifouling paints leads to exceedance of guideline values in Baltic Sea marinas. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 27674–27687. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08973-0>
- Lagerström, M., Lindgren, J. F., Holmqvist, A., Dahlström, M., Ytreberg, E. (2018). In situ release rates of Cu and Zn from commercial antifouling paints at different salinities. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.027>
- Lagerström, M., Wrangé, A.-L., Oliveira, D. R., Granhag, L., Larsson, A. I., Ytreberg, E. (2022). Are silicone foul-release coatings a viable and environmentally sustainable alternative to biocidal antifouling coatings in the Baltic Sea region? *Marine Pollution Bulletin*, 184, 114102. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114102>
- Lagerström, M., Ytreberg, E., Wiklund, A.-K. E., Granhag, L. (2020b). Antifouling paints leach copper in excess – study of metal release rates and efficacy along a salinity gradient. *Water Research*, 186, 116383. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116383>
- Lavtizar, V. & Okamura, H. (2019). Early developmental responses of three sea urchin species to talopyril and its two degradation products. *Chemosphere*, 229, 256–261. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.202>

- Lee, S., Haque, Md. N., Rhee, J.-S. (2022). Acute and mutigenerational effects of environmental concentration of the antifouling agent dichlofluanid on the mysid model, *Neomysis awatschensis*. *Environmental Pollution*, 311, 119996. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119996>
- Legg, M., Yücel, M. K., Garcia de Carellan, I., Kappatos, V., Selcuk, C., Gan, T. H. (2015). Acoustic methods for biofouling control: A review. *Ocean Engineering*, 103, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2015.04.070>
- Linbo, T. L., Baldwin, D. H., McIntyre, J. K., Scholz, N. L. (2009). Effects of water hardness, alkalinity, and dissolved organic carbon on the toxicity of copper to the lateral line of developing fish. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28, 1455. <https://doi.org/10.1897/08-283.1>
- Lind, U., Alm Rosenblad, M., Hasselberg Frank, L., Falkbring, S., Brive, L., Laurila, J. M., Pohjanoksa, K., Vuorenää, A., Kukkonen, J. P., Gunnarsson, L., Scheinin, M., Mårtensson Lindblad, L. G. E., Blomberg, A. (2010). Octopamine Receptors from the Barnacle *Balanus improvisus* Are Activated by the  $\alpha$ 2-Adrenoceptor Agonist Medetomidine. *Molecular Pharmacology*, 78, 237–248. <https://doi.org/10.1124/mol.110.063594>
- Liu, B., Li, P., He, S., Xing, S., Cao, Z., Cao, X., Wang, X., Li, Z.-H. (2022). Effects of short-term exposure to tralopyril on physiological indexes and endocrine function in turbot (*Scophthalmus maximus*). *Aquatic Toxicology*, 245, 106118. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2022.106118>
- Liu, B., Li, P., He, S., Xing, S., Chen, C., Liu, L., Li, Z.-H. (2022b). Chronic exposure to tralopyril induced abnormal growth and calcium regulation of turbot (*Scophthalmus maximus*). *Chemosphere*, 299, 134405. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134405>
- Liu, H., Chen, S.-Y., Guo, J.-Y., Su, P., Qiu, Y.-K., Ke, C.-H., Feng, D.-Q. (2018). Effective natural antifouling compounds from the plant *Nerium oleander* and testing. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 127, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.11.022>
- McIntyre, J. K., Baldwin, D. H., Meador, J. P., Scholz, N. L. (2008). Chemosensory Deprivation in Juvenile Coho Salmon Exposed to Dissolved Copper under Varying Water Chemistry Conditions. *Environmental Science & Technology*, 42, 1352–1358. <https://doi.org/10.1021/es071603e>
- Meresõiduohutuse seadus. (2003). RT I 2002, 1, 1. [10.05.2023]. <https://www.riigiteataja.ee/akt/13198714>
- Mohamat-Yusuff, F., Sarah-Nabila, Ab. G., Zulkifli, S. Z., Azmai, M. N. A., Ibrahim, W. N. W., Yusof, S., Ismail, A. (2018). Acute toxicity test of copper pyriithione on Javanese medaka and the

behavioural stress symptoms. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 150–153.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.046>

- Moreau, R., Jansen, P., Mayer, H., Roeder, K., Wittamore, K. (2009). Nautical activities: what impact on the environment? A life cycle approach for “clear blue” boating. The European Confederation of Nautical Industries. [Report]. [10.05.2023].
- Munther, M., Palma, T., Angeron, I. A., Salari, S., Ghassemi, H., Vasefi, M., Beheshti, A., Davami, K. (2018). Microfabricated Biomimetic placoid Scale-Inspired surfaces for antifouling applications. *Applied Surface Science*, 453, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.030>
- Murray, F. & Cowie, P. R. (2011). Plastic contamination in the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* (Linnaeus, 1758). *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1207–1217.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.03.032>
- Napper, I. E., Wright, L. S., Barrett, A. C., Parker-Jurd, F. N. F., Thompson, R. C. (2022). Potential microplastic release from the maritime industry: Abrasion of rope. *Science of The Total Environment*, 804, 150155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150155>
- Noor Idora, M. S., Ferry, M., Wan Nik, W. B., Jasnizat, S. (2015). Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application. *Progress in Organic Coatings*, 81, 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.12.012>
- Nordberg, K., Björk, G., Abrahamsson, K., Dahlberg, C., Josefsson, S., Lundin, L., Zar, I. (2022, may). Leisure boats exhaust emissions of PAHs in the coastal environment. 21st International Symposium on Pollutant Responses In Marine Organisms (PRIM021) in Gothenburg, Sweden. [Symposium].
- Okamura, H., Kitano, S., Toyota, S., Harino, H., Thomas, K. V. (2009). Ecotoxicity of the degradation products of triphenylborane pyridine (TPBP) antifouling agent. *Chemosphere*, 74, 1275–1278.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.014>
- Okamura, H., Yagi, M., Kawachi, M., Hanyuda, T., Kawai, H., Walker, I. (2012). Application of rotating cylinder method for ecotoxicological evaluation of antifouling paints. *Toxicological Environmental Chemistry*, 94, 545–556. <https://doi.org/10.1080/02772248.2012.662811>
- Oliveira, D. R. & Granhag, L. (2020). Ship hull in-water cleaning and its effects on fouling-control coatings. *Biofouling*, 36, 332–350). <https://doi.org/10.1080/08927014.2020.1762079>

- Oliveira, I. B., Groh, K. J., Stadnicka-Michalak, J., Schönerberger, R., Beiras, R., Barroso, C. M., Langford, K. H., Thomas, K. V., Suter, M. J.-F. (2016). Tralopyril bioconcentration and effects on the gill proteome of the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*, 177, 198–210. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.05.026>
- OSPAR. (2014). Guidelines for the Management of Dredged Material at Sea. Agreement 2014–06. [10.05.2023].
- Peres, R. S., Armelin, E., Moreno-Martínez, J. A., Alemán, C., Ferreira, C. A. (2015). Transport and antifouling properties of papain-based antifouling coatings. *Applied Surface Science*, 341, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.004>
- PETTIT. (s.a). Econea copper free biocide. Technical bulletin. REV – 051420. [11.05.2023].
- Popper, A. (2008). Effects of Mid and High-Frequency Sonars on Fish. Technical Report Contract N66604-07M-6056. Naval Undersea Warfare Center Division, Newport, RI.
- Rako, N., Fortuna, C. M., Holcer, D., Mackelworth, P., Nimak-Wood, M., Pleslić, G., Sebastianutto, L., Vilibić, I., Wiemann, A., Picciulin, M. (2013). Leisure boating noise as a trigger for the displacement of the bottlenose dolphins of the Cres-Lošinj archipelago (northern Adriatic Sea, Croatia). *Marine Pollution Bulletin* 68, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.019>.
- Ransberry, V. E., Morash, A. J., Blewett, T. A., Wood, C. M., McClelland, G. B. (2015). Oxidative stress and metabolic responses to copper in freshwater- and seawater-acclimated killifish, *Fundulus heteroclitus*. *Aquatic Toxicology*, 161, 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.02.013>
- Rees, A. B., Gallagher, A., Wright, L. A., Wood, J., Cathery, T., Harrison, B., Down, C., Comber, S. (2020). Leisure craft sacrificial anodes as a source of zinc and cadmium to saline waters. *Marine Pollution Bulletin*, 158, 111433. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111433>
- Rentunder AB. (s.a). Drive-in Boatwash. [Website]. [11.05.2023]. <https://driveinboatwash.com>
- Rola, R. C., Guerreiro, A. S., Gabe, H., Geihs, M. A., da Rosa, C. E., Sandrini, J. Z. (2020). Antifouling biocide dichlofluanid modulates the antioxidant defense system of the brown mussel *Perna perna*. *Marine Pollution Bulletin*, 157, 111321. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111321>
- RYA (s.a). European black and grey water regulations. [Report]. [10.05.2023]. <https://www.noonsite.com/report/european-black-and-grey-water-regulations/>

- Ryan, P. G., Connell, A. D., Gardner, B. D. (1988). Plastic ingestion and PCBs in seabirds: Is there a relationship? *Marine Pollution Bulletin*, 19, 174–176.  
[https://doi.org/10.1016/0025-326x\(88\)90674-1](https://doi.org/10.1016/0025-326x(88)90674-1)
- Sánchez-Lozano, I., Hernández-Guerrero, C. J., Muñoz-Ochoa, M., Hellio, C. (2019). Biomimetic Approaches for the Development of New Antifouling Solutions: Study of Incorporation of Macroalgae and Sponge Extracts for the Development of New Environmentally-Friendly Coatings. *International Journal of Molecular Sciences*, 20, 4863.  
<https://doi.org/10.3390/ijms20194863>
- Sommers, F., Mudrock, E., Labenia, J., & Baldwin, D. (2016). Effects of salinity on olfactory toxicity and behavioral responses of juvenile salmonids from copper. *Aquatic Toxicology*, 175, 260–268.  
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.04.001>
- Southall, B. L., Bowles, A. E., Ellison, W. T., Finneran, J. J., Gentry, R. L., Greene Jr, C. R., Kastak, D., Ketten, D. R., Miller, J. H., Nachtigall, P. E., Richardson, W. J., Thomas, J. A., Tyack, P. L. (2008). Marine mammal noise-exposure criteria: initial scientific recommendations. *Bioacoustics*, 17, 273–275. <https://doi.org/10.1080/09524622.2008.9753846>
- Sparling, D. W. & Lowe, T. P. (1996). Environmental Hazards of Aluminum to Plants, Invertebrates, Fish, and Wildlife. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 145, 1–127.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2354-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2354-2_1)
- Strand, J., & Jacobsen, J. A. (2005). Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters. *Science of The Total Environment*, 350, 72–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.039>
- Su, Y., Li, H., Xie, J., Xu, C., Dong, Y., Han, F., Qin, J. G., Chen, L., Li, E. (2019). Toxicity of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (DCOIT) in the marine decapod *Litopenaeus vannamei*. *Environmental Pollution*, 251, 708–716. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.030>
- Tedengren, M. & Kautsky, N. (1987). Comparative stress response to diesel oil and salinity changes of the blue mussel, *Mytilus edulis* from the Baltic and North Seas. *Ophelia*, 28, 1–9. <https://doi.org/10.1080/00785326.1987.10430800>
- Torres, F. G., & De-la-Torre, G. E. (2021). Environmental pollution with antifouling paint particles: Distribution, ecotoxicology, and sustainable alternatives. *Marine Pollution Bulletin*, 169, 112529.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112529>

- Townsin, R. L. & Anderson, C. D. (2009). Fouling control coatings using low surface energy, foul release technology. *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, 693–708.  
<https://doi.org/10.1533/9781845696313.4.693>
- Transpordiamet. (2021). Väikelaevad. [10.05.2023]. <https://www.transpordiamet.ee/vaikelaevad>
- Truby, K., Wood, C., Stein, J., Cella, J., Carpenter, J., Kavanagh, C., Swain, G., Wiebe, D., Lapota, D., Meyer, A., Holm, E., Wendt, D., Smith, C., Montemarano, J. (2000). Evaluation of the performance enhancement of silicone biofouling-release coatings by oil incorporation. *Biofouling*, 15, 141–150. <https://doi.org/10.1080/08927010009386305>
- Ulman, A., Ferrario, J., Forcada, A., Seebens, H., Arvanitidis, C., Occhipinti-Ambrogi, A., Marchini, A. (2019). Alien species spreading via biofouling on recreational vessels in the Mediterranean Sea. *Journal of Applied Ecology*, 56, 2620–2629. 10.1111/1365-2664.13502
- van Wezel, A. P. & van Vlaardingen, P. (2004). Environmental risk limits for antifouling substances. *Aquatic Toxicology*, 66, 427–444. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.11.003>
- Viana, J. L. M., Mendes, V. J. C., Costa, M. B. da, Otegui, M. B. P., Diniz, M. dos S., dos Santos, S. R. V., Franco, T. C. R. dos S. (2021). First evaluation of imposex in *Stramonita brasiliensis* (Claremont and Reid, 2011) (Caenogastropoda: Muricidae) from Brazil's Legal Amazon. *Journal of Sea Research*, 174, 102064. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2021.102064>
- Wang, C., Tang, M., Chen, Y., Liu, D., Xie, S., Zou, J., Tang, H., Li, Q., Zhou, A. (2022). Expression of genes related to antioxidation, immunity, and heat stress in *Gambusia affinis* exposed to the heavy metals Cu and Zn. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 247, 14269. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114269>
- Wang, R.-F., Zhu, L.-M., Zhang, J., An, X.-P., Yang, Y.-P., Song, M., Zhang, L. (2020). Developmental toxicity of copper in marine medaka (*Oryzias melastigma*) embryos and larvae. *Chemosphere*, 247, 125923. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125923>
- Wang, X., Li, P., He, S., Xing, S., Cao, Z., Cao, X., Liu, B., Li, Z.-H. (2022b). Effects of tralopyril on histological, biochemical and molecular impacts in Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Chemosphere*, 289, 133157. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133157>
- Wang, X., Yu, L., Liu, Y., Jiang, X. (2020b). Synthesis and fouling resistance of capsaicin derivatives containing amide groups. *Science of The Total Environment*, 710, 136361. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136361>

- Watermann, B. T., Daehne, B., Sievers, S., Dannenberg, R., Overbeke, J. C., Klijnstra, J. W., Heemken, O. (2005). Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. *Chemosphere*, 60, 1530–1541). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.066>
- West, E.J., Barnes, P.B., Wright, J.T., Davis, A.R. (2007). Anchors aweigh: fragment generation of invasive *Caulerpa taxifolia* by boat anchors and its resistance to desiccation. *Aquatic Botany*, 87, 196–202. [10.1016/j.aquabot.2007.06.005](https://doi.org/10.1016/j.aquabot.2007.06.005)
- Wrange, A.-L., Barboza, F. R., Ferreira, J., Eriksson-Wiklund, A.-K., Ytreberg, E., Jonsson, P. R., Watermann, B., Dahlström, M. (2020). Monitoring biofouling as a management tool for reducing toxic antifouling practices in the Baltic Sea. *Journal of Environmental Management*, 264, 110447. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110447>
- Ytreberg, E., Hansson, K., Hermansson, A. L., Parsmo, R., Lagerström, M., Jalkanen, J.-P., Hassellöv, I.-M. (2022). Metal and PAH loads from ships and boats, relative other sources, in the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 182, 113904. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113904>
- Ytreberg, E., Lagerström, M., Nöu, S., Wiklund, A.-K. E. (2021). Environmental risk assessment of using antifouling paints on pleasure crafts in European Union waters. *Journal of Environmental Management*, 281, 111846. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111846>
- Zhakovskaya, Z., Metelkova, L., Kukhareva, G., Egorova, A., Prishchepenko, D. V., Neevin, I. A., Ryabchuk, D. V., Grigoriev, A. G., Krek, A. V. (2022). Mobility of metal-organic pollutants in the emerging coastal-marine sediment of the Baltic Sea: The case-example of organotin compounds in sediments of the Gulf of Finland. *Journal of Sea Research*, 190, 102307. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2022.102307>
- Zhao, L., Chen, R., Lou, L., Jing, X., Liu, Q., Liu, J., Yu, J., Liu, P., Wang, J. (2020). Layer-by-Layer-Assembled antifouling films with surface microtopography inspired by *Laminaria japonica*. *Applied Surface Science*, 511, 145564. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145564>

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Laura Veensalu,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose “Väikelaevandusest tuleneva keemilise reostuse mõju Läänemere mereelustikule“, mille juhendaja on Randel Kreitsberg, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Laura Veensalu*

**24.05.2023**