

## کنترل رشد خزّه بر بدنه کشتی‌ها با استفاده از پوشش‌های جدید ضدخزّه

حمید مثمري<sup>۱\*</sup>، حمیده مثمري<sup>۲</sup>، علی بهرامی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی بیوتکنولوژی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۱۷۷۴

۲- دانشجوی مهندسی شیمی دانشگاه محقق اردبیلی- اردبیل، ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۷-۵۶۱۹۹

۳- استادیار مهندسی شیمی- بیوتکنولوژی و عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۱۷۷۴

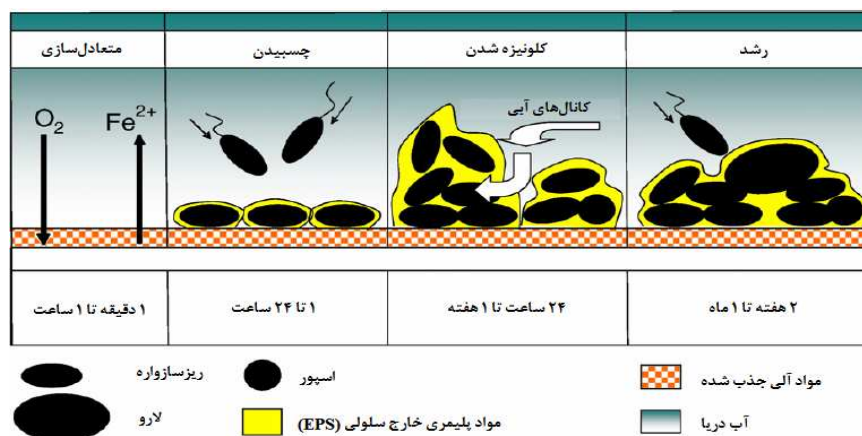
تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۱۱ تاریخ بازبینی: ۹۲/۴/۲۳ تاریخ بازبینی: ۲: ۹۲/۶/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۲/۶/۱۹

### چکیده

خزّه بستن یکی از مشکلاتی است که همواره در طول تاریخ، بشر با آن روبرو بوده است. در اثر چسبیدن و رشد موجودات زنده بر سطوحی که در آب قرار گرفته است، پدیده خزّه بستن رخ می‌دهد. راه حل‌های مختلفی برای غلبه بر این مشکل ارائه شده اما هیچ یک قابلیت اجرا در سطح جهانی را نداشته‌اند. پوشش‌های قدیمی همچون پوشش‌های پایه مسی به علت سمیت، موجب از بین رفتن و مرگ برخی گونه‌های گیاهی و یا جانوری اطراف پوشش می‌شوند که به خاطر ممنوعیت‌های زیست‌محیطی استفاده از آن‌ها منع شده است. همین امر محققان را بر آن می‌دارد تا به دنبال پوشش‌هایی با عملکرد و طول عمر بالا و همچنین با کمترین آسیب ممکن به طبیعت باشند. برای دست‌یابی به یک پوشش ضدخزّه، نیاز به استفاده از عوامل ضدخزّه و تثبیت آن‌ها در پوشش است. در این مقاله با بررسی پدیده خزّه بستن و تاریخچه عوامل ضدخزّه و همچنین تثبیت این عوامل در پوشش، مروری بر مزایا و معایب روش‌های نوین جلوگیری از خزّه بستن صورت گرفته است.

### واژه‌های کلیدی

پوشش ضدخزّه، خزّه بستن، خزّه زیستی، تثبیت عوامل ضدخزّه.



مراحل تشکیل لایه نازک زیستی بر روی سطح در تماس با آب

\*Corresponding author: [h\\_mosmeri@yahoo.com](mailto:h_mosmeri@yahoo.com)

Biofouling controlling by new antifouling coatings, H. Mosmeri, H. Mosmeri, A. Bahrami

## ۱- مقدمه

اما استفاده از آن به علت سمیت برای سایر موجودات زنده غیرهدف، منع شده است. TBT در دمای اتاق مایعی بی‌رنگ و قابل اشتعال است [۳]. با آگاهی عمومی از مشکلاتی که پوشش‌های مسی و زیست‌کش‌ها برای محیط زیست دریایی ایجاد می‌کردند و همچنین توجه به هزینه‌های تحمیلی به کشتی‌ها بر اثر خزه بستن، تلاش‌ها بر دست‌یابی به پوشش‌هایی موثر و با سمیتی پایین تمرکز یافت [۴]. شرایط بدنه کشتی از مهم‌ترین موارد موثر بر شناورهای دریایی می‌باشد. پسران<sup>۳</sup> اصطکاکی بر برخی انواع بدنه می‌تواند بیشتر از ۹۰٪ پسران کل راه، حتی در بدنه‌های عاری از خزه به خود اختصاص دهد. به همین دلیل است که شناخت و پیش‌بینی پسران، زمینه‌های گسترده‌ای را در تحقیقات به خود اختصاص داده است [۵]. آب به صورت طبیعی شامل تعداد زیادی از درشت مولکول‌هایی می‌باشد که نتیجه از بین رفتن ترکیبات زنده است، این مواد به سرعت جذب سطوح جامد می‌شوند که در آب در حضور موجودات زنده کوچک قرار دارند. این همان لایه‌ای است که جمعیت‌های باکتری به آن چسبیده و به تخریب سطح می‌پردازند. به همین دلیل زمانی طول می‌کشد تا پس از چسبیدن باکتری به سطح، فعالیت کرده و به تولید لایه زیستی بینجامد. فرآیند پیشرفت شکل گرفتن لایه زیستی را در شکل ۱ می‌توان مشاهده کرد. با رشد موجودات زنده روی سطح، میزان لایه زیستی بر سطح به مرور افزایش می‌یابد، اما در ابتدای چسبیدن به سطح، برای تطابق با سطح نیاز به زمانی است که این زمان همان تأخیری است که در افزایش ضخامت لایه در شکل ۱ نشان داده شده است.

به چسبیدن و رشد موجودات زنده به سطوح در زیر دریا، خزه بستن<sup>۱</sup> اطلاق می‌شود. در اثر رشد موجودات زنده کوچک بر بدنه کشتی‌ها، نیروی هیدرودینامیکی وارد بر آن‌ها افزایش یافته و موجب تحمیل هزینه بیشتر شده و خساراتی را نیز برای این صنعت به بار می‌آورد. جهت کنترل این مشکل، پوشش‌های ضدخزه استفاده شده است. بیشتر این پوشش‌ها با زیست‌کش‌ها<sup>۲</sup> ترکیب ضدخزه شده‌اند که برای موجودات دریایی سمی بوده و بر گونه‌هایی غیر هدف تأثیرات نامطلوبی باقی می‌گذارد [۱]. در تحقیقی به بررسی اثر پوشش‌های مسی مورد استفاده در رنگ کشتی‌ها پرداختند، در نتیجه استفاده از این پوشش دریافتند که با افزایش میزان مس در پوشش، تعداد موجودات زنده در محیط کاهش یافت. نتیجه این تحقیق در جدول ۱ ارائه شده است، در ستون اول از سمت راست اندازه صفحاتی ارائه شده است که برحسب میلی‌متر در آزمایش مورد بررسی قرار گرفته‌اند، در ستون دوم نسبت سطح صفحات به حجم آب دریا مورد استفاده، در ستون سوم تعداد موجوداتی که در آزمایش و در ظرف موجود بودند و ستون چهارم تعداد موجودات مرده و ستون آخر نیز درصد کم‌شدن موجودات زنده در اثر سمیت مس است [۲]. در پوشش‌های قدیمی، از مس و زیست‌کش استفاده می‌شد که به مرور با پوشش‌های TBT جایگزین شدند. تری بوتیلین یا TBT، یک ماده آلی پایدار است که به عنوان زیست‌کش در پوشش‌ها استفاده می‌شود

<sup>۱</sup> Biofouling

<sup>۲</sup> Biocides

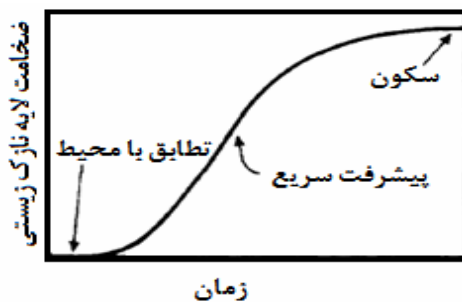
<sup>۳</sup> Drag

جدول ۱- مرگ و میرگونه آرتمیا ناپلی\* در اثر افزودن میزان سطح پوشش [۲]

آزمایش سطح صفحات mm <sup>2</sup> (S)**	نسبت S/V در (V=۲۰ ml)	کل موجوداتی مورد آزمایش	تعداد موجوداتی مرده	٪ مرگ و میر
۴۰۰	۲۰	۴۹	۱۶	۳۲/۶۵
۵۰۰	۲۵	۴۶	۲۸	۶۰/۸۷
۶۰۰	۳۰	۴۶	۲۷	۵۸/۷۰
۷۰۰	۳۵	۴۶	۴۰	۸۶/۹۶
۸۰۰	۴۰	۵۰	۴۲	۸۴/۰۰
۹۰۰	۴۵	۴۹	۴۷	۹۵/۹۲
۱۰۰۰	۵۰	۴۷	۴۴	۹۳/۶۲
عاری از ماده	۰	۲۴	۱	۴/۱۷

\*Artemianauplii

\*\*Panel



شکل ۱- نمودار پیشرفت لایه زیستی به صورت ایده‌آل [۷].

جدول ۲- تنوع گونه‌ها در جمعیت خزه‌ها [۱۰]

گیاهان	تعداد گونه‌های خزه گزارش شده
باکتری	۳۷
قارچ	۱۴
جلبک	۵۶۳
حیوانات	تعداد گونه‌ها خزه گزارش شده
تک یاختگان <sup>۲</sup>	۹۹
پوریفرا <sup>۳</sup> (اسفنج)	۳۳
کولنتراتا <sup>۴</sup> (هیدروزوا <sup>۵</sup> )	۲۸۶
پلاتی‌هلمینتز <sup>۶</sup> (کرم‌های پهن <sup>۷</sup> )	۱۲
نمتر <sup>۸</sup>	۱۱
روتیفر <sup>۹</sup>	۵
بریزوا	۱۳۹
براچیوپودا <sup>۱۰</sup>	۱
آنتلیدا <sup>۱۱</sup>	۱۰۸
آرتروپودا <sup>۱۲</sup> (برانکل‌ها)	۲۹۲
مولوسکا <sup>۱۳</sup>	۲۱۲
اچینودرماتا <sup>۱۴</sup>	۱۹
کورداتا <sup>۱۵</sup>	۱۲۷

با تطبیق موجودات زنده با سطح شروع به فعالیت کرده و میزان لایه به مرور افزایش می‌یابد که به صورت خطی این ضخامت با زمان افزایش خواهد یافت. در پی این رشد، ضخامت لایه زیستی به حدی خواهد رسید که دیگر در آن رشدی وجود ندارد [۶, ۷].

## ۲- خزه بستن

خزه بستن عبارت است از چسبیدن به سطح و در نتیجه آن رشد مجموعه‌ای از موجودات، به ویژه گیاهان و جانورانی که در محیط‌های دریایی یافت می‌شوند.

### ۲-۱- اساس خزه بستن

خزه بستن تقریباً برای تمامی موادی که در آب دریا قرار می‌گیرند اجتناب ناپذیر است [۸]. پیشرفت متداول خزه بستن می‌تواند به سه مرحله تقسیم شود: خزه‌های مولکولی، خزه‌های کوچک و درشت خزه‌ها. مراحل تشکیل لایه خزه در شکل ۲ داده شده است. در زمره خزه‌های کوچک می‌توان باکتری، قارچ‌ها و جلبک‌های کوچک را نام برد و در میان خزه‌های درشت می‌توان به جلبک‌های بزرگ اشاره نمود [۹].

در جدول ۲ فهرست کاملی از موجوداتی که در آب موجب خزه بستن می‌شوند و تعداد گونه‌های گزارش شده از آنها ارائه شده است که در این میان جلبک‌ها با ۵۶۳ گونه شناسایی شده بیشترین تنوع گونه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند [۱۰].

جدول ۳- منابع و تعیین صرفه‌جویی‌های حاصل از به کارگیری پوشش ضدخزه

[۱۱]

صرفه‌جویی ایجاد شده	مقدار تخمین زده شده (میلیون دلار آمریکا)
کاهش مقاومت اصطکاکی کشتی	۷۲۰
بازه زمانی طولانی کار بدون نیاز به تعمیر بدنه	۴۰۹
هزینه‌های کمتر جهت تعمیر بدنه	۸۰۰
صرفه‌جویی‌های غیرمستقیم	۱۰۸۰

### ۲-۲- نتایج خزه بستن دریایی

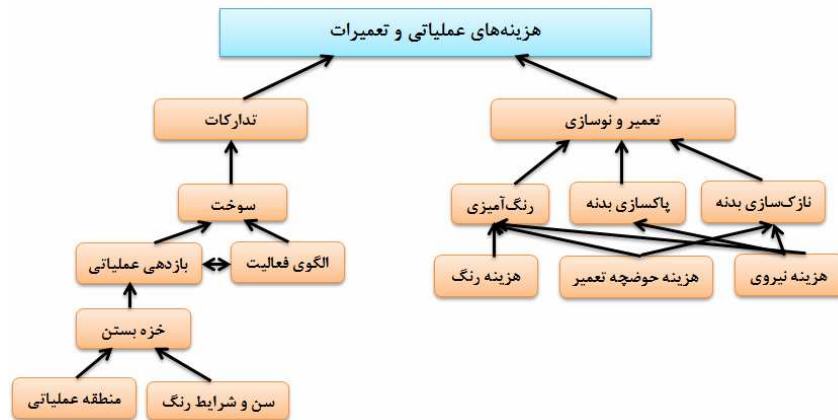
نتایج اقتصادی خزه بستن بر بدنه کشتی‌ها در سال ۱۹۸۹ توسط میلن<sup>۱</sup> مورد بررسی قرار گرفت. وی صرفه‌جویی در مقیاس جهانی را با پوشش‌های ضدخزه ممکن دانست. صرفه‌جویی به چهار گروه تقسیم شد، کاهش مقاومت اصطکاکی کشتی، بازه زمانی طولانی کار بدون نیاز به تعمیر بدنه، هزینه‌های کمتر جهت تعمیر بدنه و صرفه‌جویی‌های غیرمستقیم که بر حسب میلیون دلار صرفه‌جویی شده در جدول ۳ قابل ارائه شده است [۱۱].



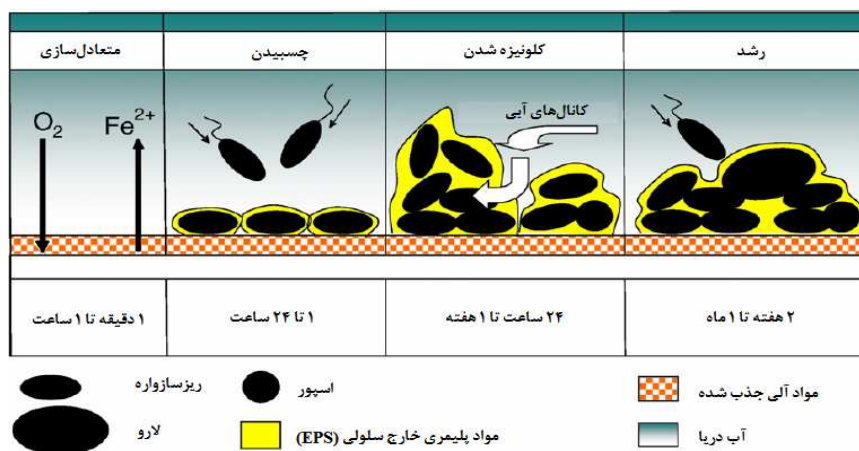
شکل ۲- عوامل متداول لایه‌های خزه [۹]

- <sup>2</sup> Protozoa
- <sup>3</sup> Porifera
- <sup>4</sup> Coelenterata
- <sup>5</sup> Hydrozoa
- <sup>6</sup> Platyhelminthes
- <sup>7</sup> Flatworms
- <sup>8</sup> Nemertea
- <sup>9</sup> Rotifera
- <sup>10</sup> Brachiopoda
- <sup>11</sup> Annelida
- <sup>12</sup> Arthropoda
- <sup>13</sup> Mollusca
- <sup>14</sup> Echinodermata
- <sup>15</sup> Chordata

<sup>1</sup> Milne



شکل ۳- هزینه‌های تحمیل شده بر کشتی که به سبب شرایط بدنه ایجاد شده است [۵].



شکل ۴- مراحل تشکیل لایه خزه با گذر زمان [۱].

رسیدند که اختلال در بدنه کشتی‌ها (جوشکاری یا اتصالات) بیشتر ناشی از مقاومت اصطکاکی است تا اختلال در سیستم پوششی. گزارش شده است که در مقیاس بالای اختلالات، همچون درشت خزه بسیار مهم‌تر از نقش مقاومت پسران است که باعث نادیده گرفتن اختلالات کوچک و بزرگ می‌شود. به هر حال شولتز نشان داد که خزه آهنی در مقاومت پسران تا ۸۰٪ موثر است و گل و لجن سنگین تا حدود ۲۰٪ موثر خواهد بود [۱۴].

### ۲-۳- لایه زیستی

پیشرفت لایه زیستی بر روی سطح به میزان رسیدن مواد غذایی به سطح لایه زیستی بستگی دارد. بنابراین بالاترین سرعت آب و غلظت این ترکیبات منجر به بیشترین شدت رشد لایه میکروبی خواهد شد. به هر حال مصرف مواد مغذی می‌تواند با انتقال جرم در لایه زیستی محدود شود که به ساختار قالب زیستی بستگی دارد. سرعت‌های بالای سیال معمولاً به لایه زیستی چگال‌تر نتیجه می‌شود که در چندین مقاله این موضوع گزارش شده است [۱۷-۱۵]. مراحل تشکیل خزه بر روی سطح در شکل ۴ ارائه شده است که در این تصویر مدتی زمان نیاز است تا شرایط برای چسبیدن ریزسازواره‌ها مناسب شود. پس از این مساعد سازی سطح،

شکل ۳ نیز هزینه‌های تحمیل شده بر کشتی رانی را به جهت رسوب خزه‌ها بر روی بدنه نشان می‌دهد که در زمینه افزایش مصرف سوخت، رنگ آمیزی، پاکسازی و حذف خزه‌ها از بدنه، هزینه‌هایی بر این صنعت وارد می‌شود [۵]. در جدول ۳ مزایا و صرفه جویی‌های استفاده از راهکارهای مناسب جهت جلوگیری از خوردگی دریایی ارائه شده است، به ارقام ارائه شده در جدول ۳، ۳ سالانه ۳ میلیون دلار افزوده می‌شود. در بررسی‌ها صرفه جویی صورت گرفته در سوخت با این کار،  $10^6 \times 7/36$  تن برآورد شده است. که با این امر چیزی در حدود  $10^6 \times 20$  از تولید گازهای گلخانه‌ای جلوگیری می‌شود. ارقام از سال ۲۰۰۰ حاکی از افزایش ۴۰ درصدی در مصرف سوخت و نیز افزایش ۷۷ درصدی در هزینه‌های کلی می‌باشد [۱۲]. در ابعاد پایین‌تر، مقاومت اصطکاکی خزه در بیش از یک موقعیت برآورد شد، شولتز مقاومت اصطکاکی پوشش ضدخزه پایه اکسید مس را که خاصیت خود تمیزشوندگی و پاک‌کنندگی پاک دارد را مورد بررسی قرار داد. وی دریافت که مقاومت اصطکاکی یک پوشش رسوب گرفته ۱۰۰ برابر بیشتر از یک پوشش تمیز است و در مقیاس آزمایشگاهی یافت شده است که نیروی پس ران وارده بر یک سطح با لایه زیستی میکروبی به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد [۱۳]. اندازه‌گیری مقاومت پسران پوشش ضدخزه نمونه‌ها، به تازگی مورد بررسی قرار گرفته است که در نشریات بیان شد. نویسندگان به این نتیجه

حالت پایا رسوب است،  $b$ : پارامتری است که با عکس مقاومت ته نشینی رابطه دارد [۱۹].

#### ۴-۲-۴- متغیرهای موثر بر لایه زیستی‌ها

شکل‌شناسی یک لایه زیستی به  $pH$ ، مواد مغذی در دسترس و شدت جریان آب بستگی دارد. از آنجایی که رابطه به سبب پیچیدگی لایه زیستی، بسیار پیچیده به نظر می‌رسد، طبیعت واقعی این وابستگی‌ها به خوبی قابل تعیین نیست. توضیحات زیر تنها خلاصه و اطلاعاتی سطحی هستند.

#### ۴-۲-۱- تغییرات غذایی

با تغییر سطح مواد مغذی در آب، سه عامل برای پیش‌بینی باکتری تشکیل دهنده لایه زیستی مطرح می‌شود:

۱. باکتری که به لحاظ متابولیکی فعال است تمایل شدیدی به چسبیدن به سطوح را دارد.
۲. رشد لایه زیستی با مقدار مواد مغذی در دسترس برای تولید EPS یا آگزوپلی ساکارید، محدود می‌شود.
۳. در آب با کمبود مواد مغذی، باکتری به سطوح نمی‌چسبد و تشکیل لایه زیستی به محیط‌هایی محدود می‌شود که مواد مغذی حضور دارد [۲۰]. نشان داده شده است که سطوح بالای مواد مغذی باعث تشکیل ساختار باز و با فاصله می‌شود و مقادیر پایین مواد مغذی ساختاری صاف و به هم نزدیک‌تر را ایجاد می‌کند [۲۱].

#### ۴-۲-۲- اغتشاش

به طور کلی، خزّه بستن موجب کاهش سرعت حرکت اجسام متحرک در آب می‌شود، شکل‌شناسی لایه زیستی نیز به سرعت حرکت آب بستگی دارد [۲۲]. گزارش شده است که چگالی لایه زیستی سودوموناس فلوئورسانس با سرعت‌های آب افزایش می‌یابد [۲۱].

#### ۴-۲-۳- ویژگی‌های سطح

تحقیقات زیادی در مورد تأثیر سطح (به لحاظ همواری و انرژی) بر خزّه‌بستن صورت گرفته است. تحقیقات صورت گرفته بر خزّه‌بستن موجب دستیابی به پوشش‌هایی شده است سطحی صاف و کم انرژی را دادند و به طور کلی، سطح صاف خزّه کمتری را نسبت به سطح زبر دارد [۲۱]. این ناشی از سطح تماس پایین‌تر یک سطح صاف است که ایجاد نیروهایی ضعیف‌تر بین گونه‌های خزّه و زیرلایه می‌کند، اما زیرلایه هیچ تماسی با لایه خزّه اولیه که رسوب کرده، ندارد. در مقیاس میکروسکوپی نیز، نشان داده است که سطح به لحاظ کمی و کیفی بر خزّه بستن موثر است. برس و وال به آزمایش نقشه‌برداری مقیاس پائین برخی گونه‌های دریایی پرداختند. آنها گزارش کردند که سطح خرچنگ پاگوروس<sup>۳</sup> (یک نوع خرچنگ خوراکی) درشت خزّه‌ها را از خود دور می‌کند و نقشه‌برداری مقیاس پائین آگکیس (پوشش محافظ برخی از حیوانات) اوفیورا

ریزسازواره‌ها با تشخیص سطح به آن چسبیده و به مرور شروع به رشد می‌کنند که پس از گذشت حدود ۲۴ ساعت تا ۱ هفته ریزسازواره‌ها با تشکیل کلنی<sup>۱</sup> و تولید مواد پلیمری خارج سلولی، به سطح چسبیده و پس از گذشت حدود ۲ هفته تا ۱ ماه این جمعیت بسیار زیاد خواهد بود که شرایط را برای اتصال موجودات زنده دیگر فراهم می‌آورند [۱].

#### ۴-۳-۱- انتقال جرم در لایه زیستی

طبق گزارشات بریرس و چارکلیس<sup>۲</sup> شدت چسبیدن سلول ( $r_{Xad}$ ) توده زیستی چسبیده به ازای واحد زمان و واحد سطح) طبق رابطه درجه اول به غلظت وابسته است:

$$r_{Xad} = k_{Xad} C_X \quad (1)$$

در این رابطه  $k_{Xad}$  ثابت سرعت برای جذب سلول و  $C_X$  غلظت توده سلول‌ها در سوسپانسیون (جرم واحد حجم) است [۱۸]. شدت تولید توده زیستی ناشی از مصرف، به سه پدیده متوالی وابسته است: انتقال مواد مغذی به سطح مشترک لایه زیستی- آب، انتقال جرم در داخل لایه زیستی و واکنش زیست شیمیایی داخل لایه زیستی [۱۹].

$$r_{xs} = Y \frac{C_S}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{\eta_f r_{k1}}} \quad (2)$$

در این رابطه  $k_m$  ضریب انتقال جرم خارجی است و  $k_1$  ثابت سرعت درجه اول است.  $r_{XS}$  توده زیستی تولیدی بر اثر مصرف مواد مغذی به ازای واحد زمان و واحد سطح)،  $Y$  بازده توده زیستی است (توده زیستی تولیدی به ازای واحد جرم مواد مغذی مصرفی)،  $C_S$  غلظت مواد مغذی است (جرم به ازای واحد حجم)،  $\eta_f$  بازدهی لایه زیستی است،  $\gamma_f$  ضخامت لایه زیستی است. با نوشتن موازنه جرم حول توده لایه زیستی و فرضیات ۳، ۴:

$$m_f^* = \Phi_d / b \quad (3)$$

$$\Phi_r = b m_f \quad (4)$$

و با نوشتن موازنه داریم:

$$dm_f/dt = \Phi_d - \Phi_r \quad (5)$$

$$(m_f = m_f^* [1 - \exp(-bt)]) \quad (6)$$

که در این رابطه  $\Phi_r$ : شدت رقیق سازی (جرم لایه زیستی جدا شده به ازای واحد زمان واحد سطح)،  $\Phi_d$ : شدت ته نشینی،  $m_f^*$ : بیشینه مقدار

<sup>1</sup> colony

<sup>2</sup> Bryers and Characklis

<sup>3</sup> Pagurus

آن به سبب تبخیر تغییرات فراوانی را در لایه بالایی ایجاد می‌کند. انواع شوری و ترکیبات موجود در آب دریا در جدول ۴ بیان شده است. آب دریا دارای pH بسیار با ثباتی است. در لایه مختلط بالایی، آب با کربن دی‌اکسید اتمسفر که ایجاد یک بافر می‌کند در موازنه است. در محدوده pH، ۰/۸ تا ۸/۳، لایه‌ای با اندکی خاصیت قلیایی تشکیل می‌دهد. انحراف از این مقادیر به طور موضعی اتفاق می‌افتد که ناشی از فعالیت میکروبی (در جهت حذف کربن دی‌اکسید یا ایجاد متابولیت‌های اسیدی یا قلیایی در نزدیکی سواحل رودخانه‌ها) و یا به عنوان نتیجه فعالیت انسانی است [۱۲]. گازهای اساسی مورد نیاز، اکسیژن و دی‌اکسید کربن است. اکسیژن توسط زیست کره دریایی مصرف و دی‌اکسید کربن به واسطه گیاهان فتوسنتزی استفاده می‌شود. بنابراین محتوی و ترکیب درصد گازهای محلول در آب متغیر بوده و وابسته به نوع حیات و مقدار آن در آب است. آب با دمای پایین‌تر می‌تواند گازهای محلول بیشتری را نسبت به آب گرم‌تر در خود نگه دارد، اما اگر گازها به صورت زیستی مصرف شوند، غلظت می‌تواند صفر شود. بنابراین محتوای اکسیژن در آب دریا می‌تواند بین ۰ تا ۲۰ ppm متغیر باشد، که ۲۰ ppm تنها جایی که عده گیاهان دریایی زیاد، نورگیر و بادگیر است، ایجاد می‌گردد [۲۵]. محیط آبی دریا حاوی ترکیبات مختلفی است که یک منبع مناسب برای مواد مغذی مورد نیاز برای موجودات ریز آب است. در جدول ۴ ترکیبات و املاح موجود در آب آورده شده است. عناصر مورد نیاز موجودات ریز از جمله کربن، نیتروژن، هیدروژن و اکسیژن به صورت عناصر مختلفی در آب دریا موجود است که می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.

### ۳- پوشش‌های ضدخزه

#### ۳-۱- تاریخچه پوشش‌های ضدخزه

انسان از گذشته دور برای مدت ۲۰۰۰ سال است که با پدیده خزه‌بستن درگیر بوده است. برخی از اسناد حاکی از این مدعاست که یونانیان باستان از قیر، واکس، قطران و آسفالت برای پوشش بدنه کشتی‌های خود استفاده می‌کردند [۱۲]. همچنین رومی‌ها و یونانی‌ها از زیرلایه‌های سربی با میخ‌هایی از مس استفاده می‌کردند. قیر در قرن‌های ۱۳ تا ۱۵ مورد استفاده قرار گرفت. تا قرن ۱۸، سرب نیز احتمالاً از متداول‌ترین زیرلایه‌ها بود. استفاده از مس در سال ۱۷۵۸ آغاز گردید. این دستاورد به یک موفقیت عظیم در زمینه ضدخزه بدل شد. مس خوردگی آهن را کاهش می‌داد، همین امر موجب آغاز دوره کشتی‌های فلزی با تأکید بر پوشش‌های ضدخزه گردید. تلاش‌هایی بر موارد مختلفی (روی، سرب، نیکل، آرسنیک و آهن گالوانیک)، صورت گرفت، در این میان مس نامزد مناسبی جهت پوشش و حفاظت از آهن معرفی شد [۱۲].

ویژگی‌های اصلی فیزیکی یک پوشش که باید برای مقاومت در برابر خزه بستن داشته باشد به صورت زیر است [۱۲]:

- انعطاف‌پذیری، استحکام خطی
- ضریب الاستیک پائین
- سطح صاف در سطح مولکولی

تکستوراتا (از خانواده‌های ستارگان دریایی) نیز نشان داده است که خاصیت مهارکنندگی خزه‌های کوچک را داراست. ساختار سطح مورد اول از خارهایی با قطر ۲ μm تشکیل شده است. و دومی نیز ساختاری قبه مانند با قطری بین ۳۰ تا ۵۰ μm دارد [۲۲]. خاصیت مهارکنندگی خزه بستن به مرور زمان کاهش می‌یابد. برس و وال تعاریف دیگری را برای کاهش تأثیر مهارکنندگی بیان کرده‌اند. انتخاب پذیری ریزسازواره می‌تواند با کاهش فضا و گذر زمان کاهش یابد. به علاوه، محل به جای مانده از درشت خزه‌ها می‌تواند در سطح، مجدداً باعث تجمع بیشتر شود [۲۳].

#### ۲-۴-۴- دما

دمای بهینه برای رشد لایه زیستی، به طور کلی تقریباً ۴۰ °C است، تا این دما شدت رشد به صورت خطی افزایش می‌یابد و برای دماهای بالاتر به صورت خطی کاهش می‌یابد [۲۴]. دمای بهینه خزه‌بستن عدد پیچیده‌ای است، که به گونه تشکیل دهنده تجمع خزه وابسته است [۲۱] محدوده دمایی در آب دریا بین ۲- تا ۳۰ °C می‌باشد. این امر حاکی از تغییر شدت خزه‌بستن بین مقادیر مختلف ارتفاع از سطح دریا می‌باشد [۲۵].

#### ۲-۴-۵- pH

زمانی که دما مطرح است، pH بهینه برای یک اجتماع خزه، توسط ترکیبات آن تعیین می‌شود. برای آب دریا، pH ثابت است و در حدود ۸±۰/۴ می‌باشد. بیان شده است که کنترل pH در مقادیر بالا یا پائین می‌تواند تأثیر خزه بستن را محدود کند. اما دستکاری pH برای یک سطح در تماس با آب دریا به خاطر خصلت بافری آب دریا و رقیق نمودن این اثر، امکان‌پذیر نیست.

#### ۲-۴-۶- محیط زیست دریایی

آب اقیانوس و دریاها می‌تواند به لایه مختلط بالایی، لایه ترموکولین یا منعکس‌کننده صوت در آب و لایه آب عمیق تقسیم شود. تفاوت این سه لایه در دمای آنها است، بنابراین موقعیت مرزی آنها به درجه عرض جغرافیایی بستگی دارد. در نواحی گرمسیری، لایه مختلط بالایی تا ۲۰۰ متر هم، این مرز زمانی که شدت خورشید کاهش می‌یابد، زیاد می‌شود و در مناطق قطبی دمای آب یکنواخت است [۲۵]. در لایه بالایی است که تنوع دمایی رخ می‌دهد. دما در سطح آنها می‌تواند بین ۲- تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد باشد. لایه ترموکولین به واسطه سرعت کاهش دما تعیین می‌شود. در این قسمت، دما از سطح آب به اعماق آب کاهش می‌یابد. دمای اعماق آب ثابت و بین ۲- تا ۵ درجه سانتی‌گراد است که آب سطحی ۲۰٪ و آبهای عمیق نیز ۸۰٪ از کل حجم آب دریا را تشکیل می‌دهد. میزان شوری آبهای اقیانوس نیز به عمق بستگی دارد. برای آب سطحی می‌تواند بین ۳/۳ تا ۳/۸ باشد و برای آب عمیق بیشتر در حدود ۳/۴۷ است [۱۲]. رقیق‌سازی محتوی نمک توسط بارش باران و تغلیظ

جدول ۴- غلظت میانگین عناصر موجود در آب دریا [۲۶].

غلظت ( $\mu\text{g/l}$ )	حالت شیمیایی عمده	عنصر
$18/8 \times 10^6$	$\text{Cl}^-$	کلرید
$10/77 \times 10^6$	$\text{Na}^+$	سدیم
$12/9 \times 10^5$	$\text{Mn}^{2+}$	منگنز
$9/05 \times 10^5$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NaSO}_4^-$	سولفور
$4/12 \times 10^5$	$\text{Ca}^{2+}$	کلسیم
$3/8 \times 10^5$	$\text{K}^+$	پتاسیم
$1/5 \times 10^5$	$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{NH}_4^+$	نیتروژن
$8 \times 10^4$	$\text{Sr}^{2+}$	استرانسیوم
$6/7 \times 10^4$	$\text{Br}^-$	برومید
$2/8 \times 10^4$	$\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{CO}_2$	کربن
$2 \times 10^4$	$\text{Si(OH)}_4$	سیلیکون
$4/44 \times 10^3$	$\text{B(OH)}_3, \text{B(OH)}_4^-$	بور
$1/3 \times 10^3$	$\text{F}^-, \text{MgF}^+$	فلئورید
۶۰	$\text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-$	فسفر
۶۰	$\text{IO}_3^-, \text{I}^-$	یدید
۱۰	$\text{MoO}_4^{2-}$	مولیبدن
۴/۹	$\text{ZnOH}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{ZnCO}_3$	روی
۳/۷	$\text{HAsO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	آرسنیک
۳/۲	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$	اورانیم
۲/۵	$\text{H}_2\text{VO}_4^-, \text{HVO}_4^{2-}$	وانادیم
۲	$\text{Al(OH)}_4^-$	آلومینیم
۲	$\text{Fe(OH)}_2^+$	آهن
۱/۷	$\text{Ni}^{2+}$	نیکل
۱	$\text{Ti(OH)}_4$	تیتانیم
۱/۵	$\text{CuCO}_3$	مس
۰/۳	$\text{Cr(OH)}_3, \text{CrO}_4^{2-}$	کروم
۰/۲	$\text{Mn}^{2+}, \text{MnCl}^+$	منگنز
۰/۱	$\text{CdCl}_2$	کادمیم
۰/۱	$\text{WO}_4^{2-}$	تنگستن
۰/۰۵	$\text{Co}^{2+}$	کوبالت
۰/۰۳	$\text{HgCl}_4^{2-}, \text{HgCl}_2$	جیوه
۰/۰۳	$\text{PbCO}_3, \text{PB}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	سرب
۰/۰۳	$\text{AgCl}_3^{2-}$	نقره

بررسی سمیت مورد توجه‌اند. چسب‌ها بر اساس نوع ضدخزه (و بر اساس انتخاب نوع پوشش ضدخزه) متفاوتند.

### ۳-۳- نحوه آزادسازی زیست‌کش

کاربرد یک پوشش ضدخزه به دو مورد بستگی دارد، سمیت زیست‌کش و نحوه انتقال. به طور کلی نحوه انتقال زیست‌کش می‌تواند به سه مرحله را شامل شود: در ابتدا آب به داخل پوشش نفوذ کرده، سپس زیست‌کش رقیق شده و در نهایت زیست‌کش از نقطه رقیق‌سازی به سطح پوشش انتقال می‌یابد [۲۷].

- تحرک مولکولی بالا در استحکام و سطح فعال زنجیره
- مولکول‌هایی که ترکیبی از موارد بالا را دارند و در گذر زمان طولانی به صورت فیزیکی و شیمیایی در محیط دریایی پایدارند.
- سطح انرژی پائین

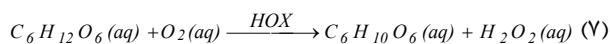
### ۳-۲- مواد تشکیل دهنده پوشش

رنگ متشکل از چسب‌ها، حلال‌ها، رنگدانه‌ها و افزودنی‌ها است که روکشی برای پوشش‌های ضدخزه نیز هست. به هر حال، رنگدانه‌ها و چسب‌ها معمولاً با همتای متداول خود متفاوتند. بیشتر رنگدانه‌ها جهت



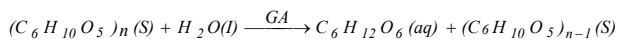
## ۴- کنترل خزه‌بستن

پروکسید هیدروژن استفاده می‌شود، اما تأثیر پروکسید هیدروژن به عنوان یک عامل ضدخزه غیر قابل چشم پوشی است. در این تحقیق، تخمین تأثیر یک سیستم دو آنزیمی تولید پروکسید هیدروژن از نشاسته انجام شد. آنزیم واسطه تجزیه نشاسته به گلوکز از اکسیداسیون گلوکز به گلوکونولاکتون تحت آزادسازی پروکسید هیدروژن از تبدیل آنزیمی نشاسته از گلوکز (بوسله گلوکوامیلاز<sup>۲</sup>) به پروکسید هیدروژن (توسط آنزیم هگزوز اکسیداز) ایجاد می‌شود که وابسته به شرایط آب و هوایی موقعیت غوطه‌وری است [۳۱]. از جمله جدیدتری پوشش‌های ضدخزه، پوشش‌های پایه آنزیمی هستند. برای رسیدن به پوشش‌های ضد خزه آنزیمی می‌توان از اکسیداسیون گلوکز بوسیله آنزیم هگزوز اکسیداز استفاده کرد (HOX):



ساکاروز نیز در آب محلول است و می‌تواند به عنوان یکی از اجزاء پوشش ضدخزه استفاده شود، گلوکز نیز در آب قابلیت انحلال بیشتری دارد، که برای استفاده از آن می‌توان از آنزیم گلوکوامیلاز (GA) استفاده کرد، که از نشاسته برای تولید گلوکز می‌توان استفاده کرد:

(۸)



رابطه ۸ آبکافتی است و واکنش تبدیل نشاسته در غیاب آب رخ نخواهد داد. در یک سیستم پوشش پایه حلال شامل نشاسته، گلوکوامیلاز و هگزوز اکسیداز، تولید پروکسید هیدروژن در ابتدا زمانی آغاز می‌شود که پوشش خشک در آب وارد شود. اگر شدت تولید گلوکز در رابطه ۸ پایین‌تر از شدت مصرف در رابطه ۷ باشد، شدت واکنش ۸، مرحله کنترل‌کننده آزادسازی پروکسید هیدروژن می‌شود [۳۲]. توضیح ساده شده اساس کلی آزادسازی پروکسید هیدروژن از یک پوشش ضدخزه شامل نشاسته و آنزیم‌های گلوکوامیلاز و هگزوز اکسیداز در شکل ۶ ارائه شده است. گلوکوامیلاز یک اگزوامیلاز است بدین معنا که واحدهای گلوکز را خارج از نشاسته آبکافت می‌کند. این در لایه خیس خارجی پوشش اتفاق می‌افتد. سپس گلوکز به گلوکونولاکتون بوسیله اکسیژن محلول اکسید می‌شود که به پروکسید هیدروژن کاهش می‌یابد. واکنش بوسیله هگزوز اکسیداز کاتالیز می‌شود. آنزیم‌های پوشش ضدخزه بسیار مورد توجهی قرار گرفته‌اند چراکه آنها پروتئین‌هایی هستند که به سادگی تجزیه می‌شوند و در نهایت احتمالاً می‌توانند بدون آسیب زیست محیطی به پوشش‌های ضدخزه افزوده شوند. ضدخزه حاصل شده از پروکسید هیدروژن توسط آنزیم‌ها و نشاسته تولید می‌شود و در نهایتاً به آب و اکسیژن نتیجه می‌شوند به همین دلیل است که دوستدار محیط زیست در نظر گرفته می‌شود [۳۳]. اختراع پوشش‌های ضدخزه آنزیمی توسط حمد و پولسن ثبت شد [۳۴، ۳۵]. جهت بازبینی و اطلاعات بیشتر مراجع ۳۶ و ۳۷ را ملاحظه نمایید.

در دسته‌بندی ضدخزه می‌توان به طیف وسیعی از این پوشش‌ها اشاره کرد که به عنوان زیست‌کش جهت کنترل خزه‌بستن استفاده شده‌اند [۲۸]. پوشش‌های ضدخزه، پوشش‌هایی هستند که با آزادسازی زیست‌کش‌ها پدیده خزه‌بستن را کنترل می‌کنند. فناوری پوشش ضدخزه بسیار شبیه به فناوری پوشش‌های ضدخوردگی است. پیشرفت این سیستم‌ها توجه جامعه جهانی را به آسیب وارده به محیط زیست ناشی از استفاده از زیست‌کش‌ها جلب کرد و در نهایت به وضع قوانینی جهت کنترل استفاده از پوشش‌های مضر برای محیط زیست انجامید. از جمله پوشش‌های ضدخزه که دوستدار محیط زیست بوده و بدون آسیب رساندن به موجودات زنده غیر هدف، خاصیت ضدخزگی دارند، می‌توان به پوشش‌هایی اشاره کرد که در آنها از ترکیبات ضدخزه استخراج شده از موجودات دریایی تولیدکننده مواد ضدخزه و یا پوشش‌هایی با پایه ترکیبات ضدخزه تولید شده توسط موجودات ریز و یا پوشش‌هایی که از واکنش‌های آنزیمی جهت کنترل خزه‌بستن استفاده می‌شود، اشاره کرد که در ادامه به چند مورد از متداول‌ترین روش‌های جلوگیری از خزه‌بستن اشاره می‌شود [۲۹]. به طور کلی می‌توان کنترل خزه‌بستن را به دو دسته شیمیایی و زیستی تقسیم نمود.

## ۴-۱- کنترل خزه‌بستن به روش شیمیایی

در این روش با بهره‌گیری از ترکیبات شیمیایی به عنوان زیست‌کش در پوشش می‌توان به مقدار زیادی از این پدیده جلوگیری کرد. ترکیبات مس‌دار به عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل ضدخزه و زیست‌کش تا سال‌های اخیر بسیار مورد استفاده قرار گرفت، اما پس از تحقیقات در زمینه اثر این ماده بر موجودات زنده دریایی، استفاده از آن در پوشش‌ها منع شد [۳۰].

## ۴-۲- کنترل خزه‌بستن به روش زیستی

پس از ممنوعیت استفاده از ترکیبات شیمیایی به دلایل زیست محیطی، توجه به روش‌ها و پوشش‌هایی پاک که کمترین اثر نامطلوب را بر محیط دارند افزایش یافت. در این زمینه پوشش‌های مختلفی پا به عرصه ظهور گذاشتند که از جمله این پوشش‌ها می‌توان به پوشش‌های با پایه آنزیمی، پوشش‌هایی که ماده ضدخزه آن‌ها از موجودات دریایی استخراج شده است و پوشش‌هایی که ماده ضدخزه آن‌ها از کشت<sup>۱</sup> ریزسازواره‌ها حاصل می‌شود. در ادامه سه دسته از این پوشش‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرند.

## ۴-۲-۱- کنترل آنزیمی خزه‌بستن

در تحقیقی انتشار کنترل شده عوامل ضدخزه تولید شده از پوشش‌های دریایی، مورد بررسی قرار گرفت. این کار با بهره‌گیری از پروکسید هیدروژن به عنوان یک عامل ضدخزه فعال و دوستدار محیط زیست انجام شد. پروکسید هیدروژن دوستدار محیط زیست در نظر گرفته می‌شود چراکه در آب به سرعت تجزیه شده و سپس به آب دریا اکسیژن وارد می‌کند. اگر چه برخی موجودات زنده با خود کاتالاز دارند یعنی آنزیمی که برای مقابله با

<sup>2</sup> Glucoamylase<sup>1</sup> Culture



## ۴-۲-۱- بررسی‌های آزمایشگاهی

- تهیه پوشش‌ها

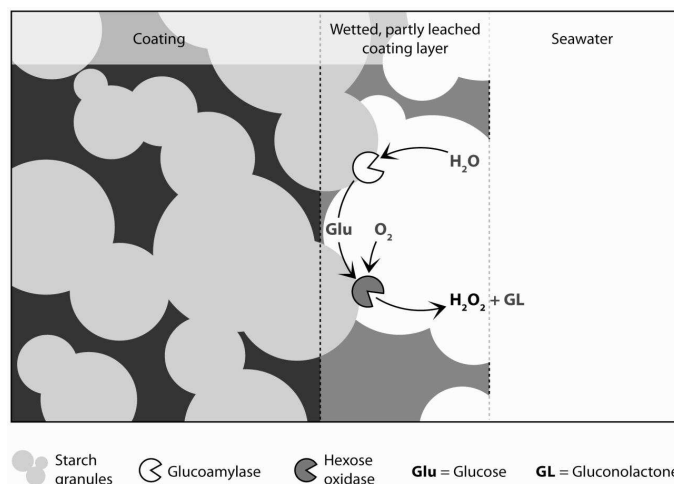
برخی از ویژگی‌های نشاسته می‌تواند موجب اشکال در پایداری پوشش شود. بنابراین مقدار بالایی از اکریلیک برای مقابله با اثر نشاسته افزوده می‌شود. این بدین معنا که ترکیب چسب از نوع قالب نامحلول است. تمامی پوشش‌ها در حدود ۳۰٪ حجمی نشاسته دارند و از ۷۰٪ باقیمانده، ۳۶٪ مربوط به روی با صمغ پوشانده شده است و ۱۸٪ متیل متاکریلات/ان- بوتیل متاکریلات/ متاکریلیک اسید ترپلیمر است. رنگدانه اکسید آهن قرمز در حدود ۱۰٪ حجمی برای رسیدن به ویژگی‌های مکانیکی پایدار به پوشش افزوده می‌شود [۳۸]. هشت پوشش با ترکیب درصد‌های ارائه شده در جدول ۵ تهیه و مورد آزمایش قرار می‌گیرند. پوشش‌ها در دو هم‌زن Diaf 37-33 در سرعت پائین تهیه می‌شوند، با استفاده از یک صفحه توربینی حل‌کننده با قطر ۵ cm و ظرف با حجم ۲۵۰ ml با قطری برابر ۵/۶ cm اختلاط صورت می‌گیرد. توزیع، زمانی کامل می‌شود که رنگ مایع به زیر ۶۰ μm برسد.

- توزیع اندازه ذرات

توزیع اندازه ذرات پودر نشاسته خالص و پودر پس از اسپری خشکیده (شامل هر دو ذرات گلوکوامیلاز- نشاسته و ذرات هگزواکسیداز قرار گرفته در سیلیکا) توسط یک مالورن میسترسایزد ۲۰۰۰ از تجهیزات مالورن و توزیع‌کننده نمونه هیدرو ۲۰۰۰ جی اندازه‌گیری می‌شود. اندازه‌گیری‌های ترکیبات نشاسته خالص، در سوسپانسیون نشاسته در اتانول اندازه‌گیری می‌شود. اندازه‌گیری‌های اندازه توزیع ذرات نشاسته- رنگدانه، بعد از اینکه در پوشش قرار گرفت اندازه‌گیری می‌شود، که با برداشتن قطرات کمی از رنگ مایع و پخش کردن در زایلن تجاری و اندازه‌گیری مستقیم دوغاب صورت می‌گیرد.

- آزمایش غوطه‌وری آب

پوشش‌ها به صورت صفحات پلی کربنات ۵×۱۰ و صفحات غوطه‌ور در بالای آب در دمای ۴۵ °C مورد استفاده قرار گرفتند. هدف از این کار مشاهده درک آب و میزان مقاومت پوشش در آزمایش غوطه‌وری آب است. شوری پائین آب و دمای بالا برای تسریع اساس تخریب پوشش‌ها استفاده می‌شود. صفحات با ثقل‌سنجی در طی ۵ هفته غوطه‌وری مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۶- نمایی از اساس پوشش ضدخزه آنزیمی بر پایه پروکسید هیدروژن [۳۲].

جدول ۵- تنظیم پوشش‌ها برای آزمون انتشار پروکسید هیدروژن از پوشش ضد خزه [۳۹].

ترکیبات منتشر شده از پوشش	ZnO (حجمی %)	Cu <sub>2</sub> O (حجمی %)	هگزوزاکسیداز	گلوکوامیلاز (AU)	نشاسته (حجمی %)	پوشش
آلفا و دی گلوکونولاکتون			+	۱	۳۰	A پوشش
آلفا و دی گلوکونولاکتون			+	۱۰	۳۰	B پوشش
آلفا و دی گلوکونولاکتون			+	۵۰	۳۰	C پوشش
آلفا و دی گلوکونولاکتون			+	۱۰۰	۳۰	D پوشش
			+	۰	۳۰	G پوشش
گلوکز (سطح ۵۰)			-	۵۰	۳۰	H پوشش
			-	۰	۳۰	I پوشش
CuCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CuCl <sub>2</sub> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ZnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	۷/۲۵	۲۲/۵	-	۰	۰	L پوشش

#### ۴-۲-۳- پوشش ضدخزه با بهره‌گیری از ترکیبات تولیدی توسط ریزسازواره‌ها

بسیاری از ریزسازواره‌ها قابلیت تولید ترکیبات آنتی‌بیوتیک و ضدخزه را دارند، یکی از فناوری‌های جدید که اخیراً پا به عرصه ظهور نهاده است استخراج این ترکیبات ضدخزه از ریزسازواره‌ها و بهره‌گیری از آن‌ها در صنایع مختلف است. با توجه به امکان کشت ریزسازواره‌ها در مقیاس‌های انبوه، از مناسب‌ترین گزینه‌ها برای تولید ترکیبات ضدخزه به شمار می‌آیند [۵۲]. یکی از ترکیبات ضدخزه معروف مشتقات ترکیبات فنازین است. مشتقات فنازین که توسط منبع باکتریایی تولید می‌شوند، خانواده بزرگی را تشکیل می‌دهند که دارای حلقه‌هایی شامل نیتروژن هستند. این ترکیبات، محلول در آب، رنگ‌دار و از جمله متابولیت‌های ثانویه به شمار می‌روند [۵۳]. بیشتر مطالعات صورت گرفته بر روی سویه‌های مولد ترکیبات فنازین بر سویه سودوموناس ارجینوسا<sup>۱</sup> تمرکز یافته است، چرا که قابلیت بیشتری جهت تولید مشتقات فنازین دارد. این سویه قادر به تولید ترکیباتی همچون پیوسیانین<sup>۲</sup>، فنازین ۱-کربوکسیلیک اسید<sup>۳</sup>، فنازین ۱-کربوکسامید<sup>۴</sup> و ۱-هیدروکسی فنازین<sup>۵</sup> است [۵۴]. در تحقیقی نیز عوامل لازم جهت تولید ترکیبات ضدباکتریایی توسط فرآیند تخمیر از این سویه معرفی شدند [۵۵].

<sup>1</sup> *Pseudomonas aeruginosa*

<sup>2</sup> Pyocyanin

<sup>3</sup> Phenazine-1-carboxylic acid

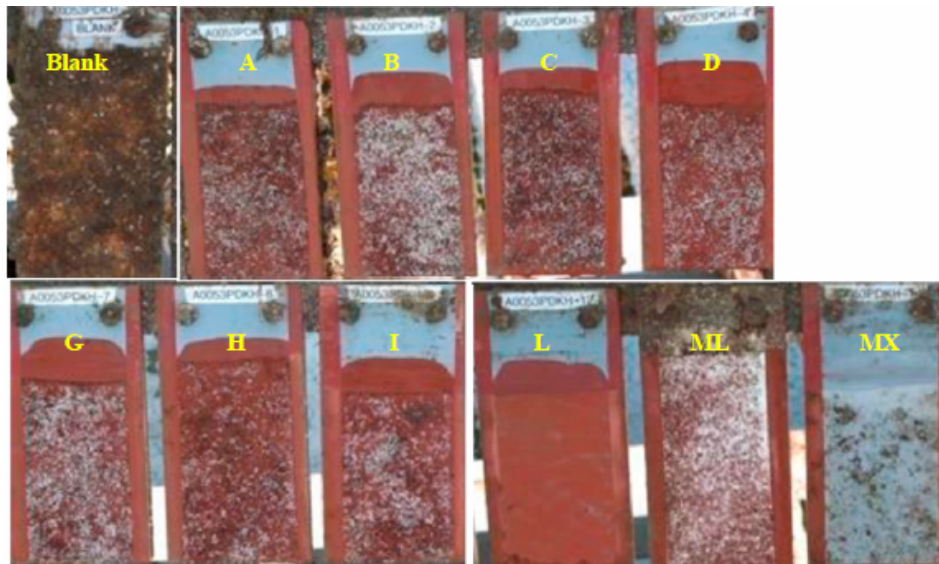
<sup>4</sup> Phenazine-1-carboxamide

<sup>5</sup> 1-hydroxyphenazine

پیش از وزن کردن آب اضافی صفحات به آرامی گرفته می‌شود. یک پوشش ضدخزه تجاری نیز در آزمایش به صورت هم‌زمان استفاده می‌شود [۳۱]. پوشش‌ها با ترکیب درصد ارائه شده در جدول ۵ در آزمایش غوطه‌وری مورد مطالعه قرار گرفتند در این آزمایش با قرار دادن صفحاتی با اندازه مشخص در آبی که با ترکیب درصد آب دریا تطابق دارد، مورد بررسی قرار می‌گیرد. یک نمونه از این غوطه‌وری در شکل ۷ ارائه شده است. در شکل ۷ پوشش‌های مورد استفاده و مطرح شده در جدول ۵ مشخص هستند، این پوشش‌ها با پایه آنزیمی قابلیت مهار کردن برخی گونه‌های خزه را دارند، اما قابلیت مهار بارناکل‌ها و کرم‌های لوله‌ای را ندارند [۳۱].

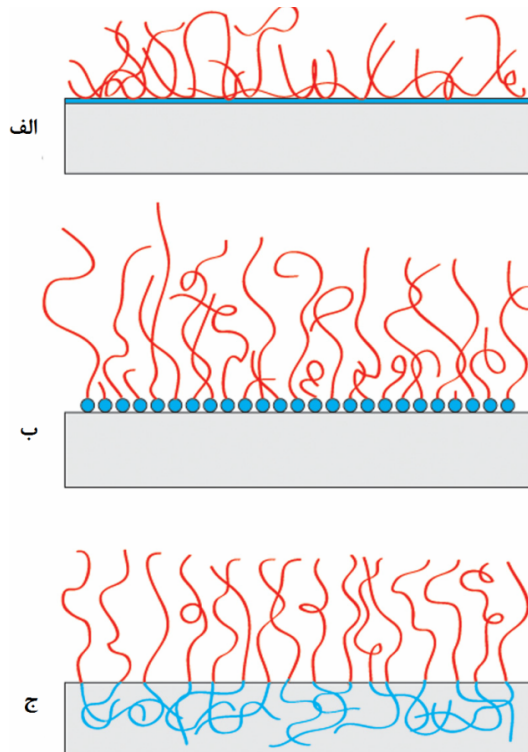
#### ۴-۲-۴- پوشش ضدخزه با استفاده از مواد ضدخزه استخراج شده از موجودات دریایی

تمامی سطوحی که در آب قرار می‌گیرند تحت پدیده خزه بستن قرار می‌گیرند، اما برخی موجودات دریایی با وجود قرار گرفتن در آب تحت تأثیر این پدیده قرار نمی‌گیرند. همین امر محققان را بر آن داشت تا علت عدم خزه بستن این موجودات را دریابند که در نتیجه این تحقیقات مشخص شد که برخی موجودات دریایی همچون درشت جلبک‌ها [۴۳-۴۰]، اسفنج‌ها [۴۷-۴۴]، جانوران مرجانی و بسیاری دیگر از موجودات دریایی قادر به تولید موادی با خاصیت ضدخزگی از خود دارند. علاوه بر این موجودات دریایی می‌توان از ریزسازواره‌های هم زیست با این موجودات نیز بهره برد که گاهی این ریزسازواره‌ها نیز خاصیتی ضدخزگی دارند، با کشت و توسعه این ریزسازواره‌ها می‌توان به مقادیر زیادی از این ترکیبات ضدخزه رسید [۵۱-۴۸].



شکل ۷- تصویر صفحات بعد از ۱۴ هفته غوطه‌وری در مدیترانه. ML (میل لایت) و MX (میل ایکسترا) مرجع‌های تجاری هستند. دمای آب دریا ۲۴°C بود. جزئیات پوشش‌های مختلف در جدول ۵ ارائه شده است [۳۱].

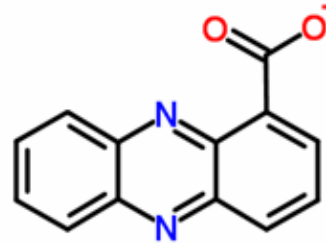
توسط ریزسازواره‌های مولد مواد ضدخزه، از ریزسازواره‌ها در پوشش استفاده شده است. در این روش ریزسازواره باید در یک پلیمر با شرایط مساعد برای رشد و فعالیت آن، محبوس شود. با توجه به حساسیت ریزسازواره‌ها به شرایط محیطی، نوع پلیمر استفاده شده برای تثبیت سلول در آن از اهمیت بالایی برخوردار است.



شکل ۹- روش‌های مختلف تثبیت عوامل ضدخزه بر روی سطوح. الف: تثبیت فیزیکی، ب: جذب به روش پیوند با سطح و ج: جذب به واسطه‌ی یک عامل آغازگر [۵۷].

در تحقیقات مختلف از پلیمرهای مختلفی همچون هیدروژل‌های طبیعی [۵۹]، لاتکس<sup>۵</sup> [۶۰]، سلولز متخلخل [۶۱] و بسیاری موارد دیگر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در کنار این پلیمرها، ریزسازواره‌های مختلفی نیز مورد بررسی قرار گرفتند. در تحقیقی دو سویه مختلف که مولد ترکیبات ضدخزه بودند، در پلیمری تحت عنوان کا-کاراگینان<sup>۶</sup> تثبیت شده و اثر و طول عمر آنها در پوشش مورد بررسی قرار گرفت. طی این تحقیق سودوموناس تونیکاتا<sup>۷</sup> و گونه فانوباکتر<sup>۸</sup> مورد تثبیت قرار گرفتند. پس از بررسی در محیط دریایی

در میان این ترکیبات نیز فنازین ۱-کربوکسیلیک اسید به سبب میزان اثر آن بر موجودات زنده و ریزسازواره‌ها از اهمیت بیشتری برخوردار است که ساختار شیمیایی آن در شکل ۸ ارائه شده است [۵۶].



شکل ۸- ساختار شیمیایی فنازین ۱-کربوکسیلیک اسید [۵۶].

با توجه به حلالیت این ترکیبات در آب نیاز به روشی مناسب است که بتوان با تثبیت آن‌ها، انتشار ترکیبات ضدخزه را کنترل نمود. روش‌های مختلفی جهت تثبیت وجود دارد که با توجه به نوع ماده ضدخزه انتخاب می‌شود. در حالت کلی روش‌های تثبیت را به سه دسته تقسیم می‌کنند: جذب فیزیکی که در آن هیچ‌گونه پیوندی برقرار نشده است، جذب به روش پیوند که به واسطه برقراری پیوند بین مواد اتصال صورت می‌گیرد و پیوند بوسیله یک آغازگر<sup>۱</sup> شمای ساده شده‌ای از این روش‌های جذب در شکل ۹ ارائه شده است [۵۷]. مولکول‌های بسیاری با خاصیت ضد میکروبی و ضدخزگی مورد تثبیت قرار گرفته‌اند از جمله: پلیمرهای شامل آمین، گوانیدین<sup>۲</sup>، آنزیم‌ها، کیتوسان<sup>۳</sup>، پپتیدها<sup>۴</sup> [۵۸].

### ۵- نوآوری‌های پوشش‌های ضدخزه

در دهه اخیر تلاش‌های فراوانی در زمینه پوشش‌های ضدخزه دوستدار طبیعت صورت گرفته است و به تبع آن مقالات بسیاری در این حوزه ارائه شده است. در میان این مقالات می‌توان به دو مورد از فناوری‌های جدید همچون پوشش‌های زنده و بهره‌گیری از فناوری نانو در پوشش‌های ضدخزه اشاره کرد.

#### ۵-۱- پوشش‌های زنده

در روش زیستی مقابله با خزّه بستن، یکی از روش‌ها استفاده از ترکیباتی است که توسط ریزسازواره‌ها تولید می‌شود، در این روش با وارد کردن این ماده ضد میکروبی در رنگ، پوششی ضدخزه خواهند داشت. یکی دیگر از جنبه‌های جدید پوشش‌های ضدخزه پوشش‌های زنده است، در این پوشش‌ها به جای استفاده از محصولات تولید شده

<sup>5</sup> Latex

<sup>6</sup> K-carrageenan

<sup>7</sup> Pseudoalteromonas tunicata

<sup>8</sup> Phaeobacter sp

<sup>1</sup> Initiator

<sup>2</sup> Guanides

<sup>3</sup> Chitosan

<sup>4</sup> Peptides

به صورت کلی به دو روش می‌توان خزه‌بستن را کنترل کرد، روش مکانیکی و روش شیمیایی. در روش مکانیکی با حذف دستی خزه‌های چسبیده به سطح می‌توان آنها را از بین برد که این کار نیاز به قرار گرفتن کشتی در یک نقطه و شروع عملیات پاکسازی بدنه است و همین امر هزینه‌های بالایی را به صنعت کشتی‌رانی تحمیل می‌کند. در حالی که در روش شیمیایی با بهره‌گیری از ترکیبات شیمیایی می‌توان بدون خارج کردن کشتی از آب به این امر پرداخت. در زمینه پوشش‌های استفاده شده جهت کاهش خزه بستن بدنه کشتی‌ها و شناورها، سمیت پوشش استفاده شده بسیار مهم است، چرا که این پوشش نباید برای محیط اطراف خود کوچک‌ترین آسیب را داشته باشد. پوشش مسی یکی از پوشش‌هایی بود که جهت کنترل خزه‌بستن در بدنه کشتی‌ها استفاده می‌شد، اما این ترکیب می‌تواند گونه‌های گیاهی و جانوری اطراف خود را به صورت ناخواسته از بین ببرد یعنی گونه‌هایی که نباید از بین روند. در میان روش‌های عنوان شده جهت مقابله با پدیده خزه‌بستن، کنترل خزه‌بستن به روش زیستی با توجه به پاک بودن ترکیبات استفاده شده به عنوان ماده زیست‌کش و حداقل آسیب به محیط زیست از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند.

امروزه تحقیقات در سطوح گسترده‌ای برای پیشرفت هر چه بیشتر این دسته از پوشش‌ها در حال انجام است تا بتوان پوشش‌هایی پاک و با طول عمر بالا داشت. در زمینه روش‌های زیستی کنترل خزه‌بستن، پوشش‌های ضدخزه با پایه آنزیمی از جمله پوشش‌های مطرح هستند. اساس این پوشش‌ها واکنش آنزیمی توسط دو آنزیمی است که در پوشش استفاده شده است می‌باشد. در این پوشش‌ها نشاسته استفاده شده در اثر تماس با آب در حضور آنزیم گلوکوامیلاز واکنش داده و تولید گلوکز کرده که گلوکز تولیدی با اکسیژن در حضور آنزیم هگزوزاکسیداز تولید ماده  $H_2O_2$  می‌کند که خود از حضور، فعالیت و رشد موجودات زنده جلوگیری می‌کند و پدیده خزه‌بستن در زمان تولید این ماده به حداقل می‌رسد.

پروکسید هیدروژن دوستدار طبیعت است و برای موجودات غیرهدف مشکلی ایجاد نمی‌کند. مدت زمان فعال بودن این پوشش کوتاه است، اما تحقیقات برای بهبود استفاده آن‌ها ادامه دارد و با توجه به ممنوعیت استفاده از پوشش‌های سمی در صنایع مرتبط با دریا، این پوشش‌ها یکی از گزینه‌های مطرح برای مهار خزه‌بستن به شمار می‌آیند. با توجه به موقعیت استراتژیک ایران که از دو سو با دریا هم مرز است، صنعت کشتی‌رانی صنعتی بسیار مهم است و در این زمینه حفظ منابع و کاهش آلودگی ناشی از فعالیت‌های بشر در محیط زیست امری است که نمی‌توان به سادگی از کنار آن گذشت. پوشش‌های ضدخزه پایه آنزیمی، دوستدار طبیعت و با کمترین آلودگی هستند که همین امر تحقیق در این زمینه را ضروری می‌نماید.

مشخص شد که طول عمر ریزسازواره‌ها در حدود هفت هفته است اما در محیط آزمایشگاهی تا ۱۲ ماه نیز ریزسازواره‌ها به فعالیت خود ادامه دادند. هر چند این پوشش‌ها طول عمر چندان بالایی ندارند اما سازگاری آن‌ها با محیط زیست، استفاده از این دسته از پوشش‌ها و تحقیقات جهت بهبود عملکرد و طول عمر آن‌ها را سبب می‌شود [۶۲].

## ۵-۲- فناوری نانو در صنعت پوشش ضدخزه

### ۵-۲-۱- نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی<sup>۱</sup> (CNT)، لوله‌هایی توخالی با انتهای مسدود هستند که می‌توانند تک دیواره یا چنددیواره<sup>۲</sup> باشند. قطر این نانولوله‌ها معمولاً کمتر از چند نانومتر است و می‌تواند طولی از چند میکرومتر تا چند میلی‌متر داشته باشند [۶۳].

نانولوله‌های کربنی با موادی همچون پلیمرها، نانوذرات فلزی، مولکول‌های زیستی و اکسیدهای فلزی می‌تواند تشکیل ترکیبی را دهد که از پدیده خزه‌بستن جلوگیری می‌کند. این امر به سبب خاصیت ضد میکروبی، مقاومت در برابر رسوب پروتئین و خواص پاکسازی خزه است [۶۴]. نانولوله‌های کربنی به صورت طبیعی به سبب ساختار سوزن مانند و ابعاد نانومتری، به داخل دیواره سلولی نفوذ کرده و همین امر موجب خاصیت زیست‌کشی آن‌ها شده است [۶۵].

گونه‌هایی که نانولوله‌ها بر آن‌ها موثرند عبارتند از: استرپتوکوکوس موتانس<sup>۳</sup> [۶۶]، اشرشیا کلی<sup>۴</sup> [۶۷] و سالونلا<sup>۵</sup> [۶۸] و بسیاری از باکتریوفاژها<sup>۶</sup> [۶۹]. استفاده از نانولوله‌ها نیز یکی از گزینه‌های مطرح در زمینه پوشش‌های ضدخزه است که از سال ۲۰۰۹ به صورت تجاری نیز به بازار عرضه گردید.

## ۶- نتیجه‌گیری

خزه‌بستن یکی از مهم‌ترین مشکلاتی است که صنایع مرتبط با آب، با آن روبرو هستند. ریزسازواره‌ها در تمامی مناطق وجود دارند و هرگاه که شرایط برای رشد آنها فراهم شود شروع به تکثیر می‌کنند. چسبیدن این موجودات زنده به بدنه کشتی‌ها نه تنها موجب ترسیع خوردگی در بدنه کشتی و از بین رفتن رنگ آن می‌شوند، بلکه موجب کاهش سرعت و توان عملیات کشتی نیز شده و میزان مصرف سوخت را بالا می‌برند و در نتیجه آن موجب آلودگی محیط زیست در اثر افزایش دی اکسید کربن سوخته شده، می‌شوند.

<sup>1</sup> Carbon nanotubes

<sup>2</sup> Multiwalled

<sup>3</sup> Streptococcus mutans

<sup>4</sup> Escherichia coli

<sup>5</sup> Salmonella

<sup>6</sup> Bacteriophage

## ۷- مراجع

- L. D. Chambers, K. R. Stokes, F. C. Walsh, R. J. K. Wood, "Modern approaches to marine antifouling coatings", *Surf. Coat. Technol.* 201, 3642-3652, **2006**.
- A. Katranitsas, J. C. Catharios, G. Persoone, "Effect of copper-based antifouling paing on mortality and enzymatic activity of a non-target marine organism", *Mar. Pollut. Bull.*, 46, 1491-1494, **2003**.
- S. O. Ayanda, S. F. Olalekan, A. A. Folahan, J. X. Bhekumusa, "Fate and remediation of organotin compounds in seawaters and soils", *Chemical Science Transactions, Chem Sci Trans*, 1(3), 470-481, **2012**.
- Q. Yu, Y. Zhang, H. Wang, J. Brash, H. Chen, "Anti-fouling bioactive surfaces", *Acta Biomaterialia* 7, 1550-1557, **2011**.
- M. P. Schultz, J. A. Bendick, E. R. Holm, W. M. Hertel, "Economic impact of biofouling on a naval surface ship", *Biofouling* Vol. 27, 1, 87-98, **2011**.
- T. R. Bott, P. C. Miller, "Mechanisms of Biofilm Formation on Aluminium Tubes", *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 33B, 177-184, **1983**.
- L. F. Melo, T. R. Bott, M. Fletcher, B. Caperville, Eds., "Bacterial Metabolism in Biofilms", 113-124, Kluwer, Dordrecht, **1992**.
- M. P. Schultz, G. W. Swain, "The influence of biofilms on skin friction drag. *Biofouling*", 15, 129-139, **2001**.
- S. Abarzua, S. Jakubowski, "Review: Biotechnological investigation for the prevention of biofouling", *Marine ecology progress series*, vol 123, 301-312, **1995**.
- M. E. Pettitt, S. L. Henry, M. E. Callow, J. A. Callow, A. S. Clare, "Activity of commercial enzymes on settlement and adhesion of cypris larvae of the barnacle *Balanus Amphitrite*", spores of the green alga *Ulva* and the diatom *Navicula perminuta*, *Biofouling* 20, 299-311, **2004**.
- R. L. Townsin, "The ship hull fouling penalty", *Biofouling* 19, 9-15, **2003**.
- D. M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, "Review: Antifouling technology- Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings", *Progress in organic coatings*, 50, 75-104, **2004**.
- M. P. Schultz, "Frictional resistance of antifouling coating systems", *Journal of fluids engineering*, 126, 1039-1047, **2004**.
- C. E. Weinell, S. Kiil, K. Olsen, M. Christoffersen, "Experimental study of drag resistance using a laboratory scale rotary set-up", *International congress on marine corrosion and fouling 11*. San Diego, Claifornia, **2003**.
- M. M. Pinheiro, L. F. Melo, T. R. Bott, J. D. Pinheiro, L. Leitao, "Surface Phenomena and Hydrodynamic Effects on the Deposition of *Pseudomonas fluorescens*", *Can. J. Chem. Eng.* 66, 63-67, **1988**.
- M. J. Vieira, L. F. Melo, M. M. Pinheiro, "Biofilm Formation: Hydrodynamic Effects on Internal Diffusion and Structure". *Biofouling* 7(1), 67-80, **1993**.
- B. E. Christensen, W. G. Characklis, "Physical and Chemical Properties of Biofilms", In *Biofilms*, W. G. Characklis and K. C. Marshall, Eds., 93-130, Wiley, New York, **1990**.
- J. D. Bryers, W. G. Characklis, L. F. Melo, T. R. Bott, M. Fletcher, B. Capdeville, "Biofilm Accumulation and Activity: A Process Analysis Approach", In *Biofilms: Science and Technology*, 221-237, **1992**.
- P. Harremoës, R. Mitchell, "Biofilm Kinetics", In *Water Pollution Microbiology*, Vol. 2, 82-109, Wiley, New York, **1978**.
- F. D. Souza, N. B. Bhosle, "Analysis of microfouling products formed on metallic surfaces exposed in a marine environment", *Biofouling* 19, 95-107, **2003**.
- L. F. Melo, T. R. Bott, "Biofouling in water systems", *Experimental thermal and fluid science*, 14, 375-381, **1997**.
- M. M. Pinheiro, L. F. Melo, T. R. Bott, J. D. Pinheiro, L. Leitao, "Surface Phenomena and Hydrodynamic Effects on the Deposition of *Pseudomonas fluorescens*", *Can. J. Chem. Eng.* 66, 63-67, **1988**.
- A. V. Bers, M. Wahl, "The influence of natural surface microtopographies on fouling", *Biofouling* 20, 43-51, **2004**.
- B. Egan, "Marine microbial adhesion and its consequences", In *Sleigh M A ed. Microbes in the sea*. John Willey & sons., Inc, New York, **1987**.
- C. K. Vipin, "Quorum sensing inhibitors: An overview", *Biotechnology Advances* 31, 224-245, **2013**.
- K. Grasshoff, "Methods of seawater analysis", Wiley-VCH; 3rd Completely Revised and Enlarged Edition edition, **1999**.
- A. C. Redfield, L. W. Hutchins, E. S. Deevyjr, "Marine antifouling and its prevention", United States Naval Institute, **1952**.
- E. C. Fisher, V. J. Castelli, S. D. Rodgers, H. R. Bleile, "Technology for control of marine biofouling", a review. In: Costlow JD, Tipper RC (eds.) *Marine biodeterioration: an interdisciplinary study*, US Naval Institute Press, Annapolis, MD, 261 - 299, **1984**.
- M. S. Brancato, J. Toll, D. DeForest, L. Tear, "Aquatic ecological risks posed by tributyltin in united states surface waters", *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 567- 577, **1999**.
- I. Omae, "General aspects of tin-free antifouling paints", *Chem. Rev.* 103, 3431-3448, **2003**.
- S. M. Olsen, J. B. Kristensen, B. S. Laursen, L. T. Pedersen, K. Dam-Johansen, S. Kiil, "Antifouling effect of hydrogen peroxide release from enzymatic marine coatings: Exposure testing under equatorial and Mediterranean conditions", *Progress in Organic Coatings* 68, 248-257, **2010**.
- S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. Weinell, E., Pedersen, M., S., "Seawater-soluble pigments and their potential use in self-polishing antifouling paints", simulation-based screening tool." *Progress in organic chemistry* 45, 423-434, **2002**.
- J. B. Kristensen, R. L. Meyer, C. H. Poulsen, S. Shipovskov, F. Besenbacher, B. S. Laursen, "An oxidase-based catalytic system using biomimetic silica encapsulation for replacement of metal biocides in antifouling coatings", *Green chemistry* (yet unpublished, see enclosures 1 for paper manuscript), **2009**.
- R. Hamade, Kadoma-dhi, Yamamori, Kyotanabe-shi. "Method for controlled release of compounds having antimicrobial activity, and coating composition", US patent 6150146. **1998**.
- H. Poulsen, K. M. Kragh, "HOx as antifouling", US patent application US2002/0166237. **1999**.
- J. B. Kristensen, R. L. Meyer, B. S. Laursen, S. Shipovskov, F. Besenbacher, C. H. Poulsen, "Antifouling enzymes and the biochemistry of marine settlement", *Biotechnology advances* 26, 471-481, **2008**.
- S. M. Olsen, L. T. Pedersen, M. H. Laursen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, "Enzyme-based antifouling coatings": a review. *Biofouling* 23 (5), 369-383, **2007**.
- D. M. Yebra, S. Kiil, C. E. Weinell, K. Dam-Johansen, "Parametric study of tin-free antifouling model paint behaviour using rotary experiments", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 1636-1649. **2006a**.
- D. M. Yebra, S. Kiil, C. E. Weinell, K. Dam-Johansen, "Dissolution rate measurements of sea water-soluble pigments for antifouling paints: ZnO", *Progress in Organic Coatings*. 56, 327-337, **2006b**.
- A. Silkina, A. Bazes, F. Vouvé, Véronique Le Tilly, P. Douzenel, J-L. Mouget, N. Bourgougnon, "Antifouling activity of macroalgal extracts on *Fragilaria pinnata* (Bacillariophyceae): A comparison with Diuron", *Aquat. Toxicol.* 94, 245-254, **2009**.



41. D. Swagatika, N. Yasuyuki, N. Xiaojian, Z. Yifan, X. Ying, G. Xianrong, Z. Xixiang, Q. Pei-Yuan, "Poly-ethers from *Winogradskyella poriferorum*: Antifouling potential, time-course study of production and natural abundance", *Esour. Technol.* 102, 7532-7537, **2011**.
42. A. Bazes, A. Silkina, D. Defer, C. Bernède-Bauduin, E. Quémener, J. P. Braud, N. Bourgougnon, "Active substances from *Ceramium botryocarpum* used as antifouling products in aquaculture", *Aquaculture* 258, 664-674, **2006**.
43. L. D. Chambers, C. Hellio, K. R. Stokes, S. P. Dennington, L. R. Goodes, R. J. K. Wood, F. C. Walsh, "Investigation of *Chondrus crispus* as a potential source of new antifouling agents", *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 939-946, **2011**.
44. Y. Qiu, Z. W. Deng, M. Xu, Q. Li, W. H. Lin, "New A-nor steroids and their antifouling activity from the Chinese marine sponge *Acanthella cavernosa*", *steroids* 73, 1500-1504, **2008**.
45. X. Ying, L. Nan, W. H. Jiao, R. P. Wang, Y. Peng, Q. Shu-Hua, S. J. Song, W.S. Chen, H. W. Lin, "Antifouling and cytotoxic constituents from the South China Sea sponge *Acanthella cavernosa*", *Tetrahedron* 68, 2876-2883, **2012**.
46. M. Sjogren, A-L. Johnson, E. Hedner, M. Dahlstrom, Ulf Göransson, H. Shirani, J. Bergman, P. R. Jonsson, L. Bohlin, "Antifouling activity of synthesized peptide analogs of the sponge metabolite baretin", *peptides*, 27, 2058- 2064, **2006**.
47. V. P. Limna Mol, T. V. Raveendran, K. R. Abhilash, P. S. Parameswaran, "Inhibitory effect of Indian sponge extracts on bacterial strains and larval settlement of the barnacle, *Balanus amphitrite*", *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64, 506-510, **2010**.
48. E. Almeida, T. C. Diamantino, O. de Sousa, "Marine paints: The particular case of antifouling paints", *Progress in Organic Coatings* 59, 2-20, **2007**.
49. M. Maida, P. W. Sammarco, J. C. Coll, "A diffusion chamber for assessing efficacy of natural anti-fouling defenses in marine organisms", *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 337, 59-64, **2006**.
50. C. Peters, G. M. Collins, K. Benkendorff, "Characterisation of the physical and chemical properties influencing bacterial epibiont communities on benthic gelatinous egg masses of the pulmonate *Siphonaria diemenensis*", *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 432-433, 138-147, **2012**.
51. A. Silkina, A. Bazes, J-L. Mouget, N. Bourgougnon, "Comparative efficiency of macroalgal extracts and booster biocides as antifouling agents to control growth of three diatom species", *Mar. Pollut. Bull.* 64, 2039-2046, **2012**.
52. Y. Xu, H. He, S. Schulz, X. Liu, N. Fusetani, H. Xiong, X. Xiao, P. Y. Qian, "Potent antifouling compounds produced by marine *Streptomyces*", *Bioresour. Technol.* 101, 1331-1336, **2010**.
53. J. B. Laursen, J. Nielsen, "Phenazine natural products: biosynthesis, synthetic analogues, and biological activity", *Chem Rev*, 104, 1663-1685, **2004**.
54. T. F. C. Chin-A-Woeng, G. V. Bloemberg, B. J. J. Lugtenberg, "Phenazines and their role in biocontrol by *Pseudomonas* bacteria", *New Phytologist*, 157, 503-523, **2003**.
55. V. Shanmugaiah, "Biocontrol potential of phenazine-1-carboxamide producing plant growth promoting rhizobacterium, *Pseudomonas aeruginosa* MML2212 against sheath blight disease of rice", PhD Thesis, University of Madras, Chennai, India, **2007**.
56. J. G. Burgess, K. G. Boyd, E. Armstrong, Z. Jiang, L. Yan, M. Berggren, U. May, T. Pisacane, A. Granmo, D. R. Adams, "The development of a marine natural product-based antifouling Paint", *Biofouling*, 19 (Supplement), 197-205, **2003**.
57. J-B D. Green, T. Fulghum, M. A. Nordhaus, "Review of immobilized antimicrobial agents and methods for testing", *Biointerphases* 6(4), December **2011**.
58. F. Costa, I. F. Carvalho, R. C. Montelaro, P. Gomes, M. C. L. Martins, "Covalent immobilization of antimicrobial peptides (AMPs) onto biomaterial surfaces", *Acta Biomater.* 7, 1431-1440, **2011**.
59. P. S. C. Martoni, "Toward a new generation of therapeutics. Artificial cell targeted delivery of live cells for therapy", *Appl Biochem Biotechnol Enzym Eng Biotechnol* 128(1), 1-21, **2006**.
60. M. C. Flickinger, J. L. Schottel, D. R. Bond, A. Aksan, L. E. Scriven, "Painting and Printing Living Bacteria: Engineering Nanoporous Biocatalytic Coatings to Preserve Microbial Viability and Intensify Reactivity", *Biotechnol Progr* 23(1), 2-17, **2007**.
61. M. A. Catalan-Sakairi, P. C. Wang, M. Matsumura, "High-rate seawater denitrification. utilizing a macro-porous cellulose carrier", *J Ferment Bioeng* 83(1):102-108, **1997**.
62. L. H. Yee, C. Holmstrom, E. T. Fuary, N. C. Lewin, S. Kjelleberg, P. D. Steinberg, "Inhibition of fouling by marine bacteria immobilised in  $\kappa$ -carrageenan beads", *Biofouling*, vol. 23, no. 4, 287-294, **2007**.
63. M. De kwaadsteniet, M. Botes, t. E. Cloete, "Application of nanotechnology in antimicrobial coatings in the water industry", *nano: brief reports and reviews* vol. 6, 5, 395-407, **2011**.
64. V. K. K. Upadhyayula, V. Gadhamshetty, "Appreciating the role of carbon nanotube composites in preventing biofouling and promoting biofilms on material surfaces in environmental engineering", *A review Biotechnology advances* 28 (6), 802-816, **2010**.
65. R. J. Narayan, C. J. Berry, R. L. Brigmon, "Applications of Biotechnology in Development of Biomaterials: Nanotechnology and Biofilms", *Mater. Sci. Eng. B* 123, 123, **2005**.
66. T. Akasaka, F. Watari, "Capture of bacteria by flexible carbon nanotubes", *Acta Biomaterial.* 5, 607, **2009**.
67. S. Kang, M. Pinault, L. D. Pfefferle, M. Elimelech, "Single-Walled Carbon Nanotubes Exhibit Strong Antimicrobial Activity", *Langmuir*, Volume 23, 8670-8673, August **2007**.
68. L. R. Arias, L. J. Yang, "Inactivation of Bacterial Pathogens by Carbon Nanotubes in Suspensions", *Langmuir.* 25, 3003-3012, **2009**.
69. A. S. Brady-Est'avez, S. Kang, M. Elimelech, "Communication A single-walled-carbon-nanotube filter for removal of viral and bacterial pathogens", *Small* 4, 481, **2008**.