

М. А. ДОЛГОПОЛЬСКАЯ и Е. С. ГУРЕВИЧ

**ТОКСИЧНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ЯДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ
В ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ КРАСКАХ**

Эффективная защита от обрастаания при помощи необрастающих красок связана с выделением из красочной пленки в морскую воду ядовитых веществ, которые и воздействуют на организмы обрастаания. Яд должен выделяться в количестве, необходимом для предотвращения обрастаания и в то же время медленно, чтобы обеспечить длительный срок службы покрытия.

Медь. Американские авторы («Морское обрастане...», 1957) считают, что эффективная необрастающая краска должна отдавать медь в количестве 10 мкг/см² за сутки. Это справедливо, по-видимому, лишь в тех случаях, когда краска содержит в своем составе только один медный яд. Лабораторные и натурные испытания показывают, что такая величина отдачи меди не обязательна для эффективной длительной защиты от обрастаания, если, помимо меди, в краску введены другие яды.

Механизм действия необрастающих медных красок, по нашему представлению (Долгопольская и др., 1959), связан в основном со способностью личинок морских обрастающих организмов накапливать в своем теле медь, поступающую в окружающую воду из лакокрасочного покрытия, на котором они поселились. Отравление морских обрастателей зависит от степени отдачи яда покрытием, способности яда проникать через живые оболочки и проницаемости живых клеток организмов.

При выборе минеральных ядов для необрастающих красок в первую очередь следует учитывать их растворимость в морской воде (см. табл. 1).

Таблица 1

Растворимость основных ядов, применяющихся в необрастающих красках, в морской воде (рН 8,1)

	Процентное содержание металла	Растворимость, мкг/мл		Процентное содержание металла	Растворимость, мкг/мл
Закись меди	88,9	5,4	Основной карбонат меди	57,5	0,3—0,7
Полухлористая медь . .	63,7	3100	Иодистая медь	33,0	15
Окись меди	79,8	0,0009	Полусернистая медь	66,3	4
Гидроокись меди	64,4	0,013	Окись ртути	93,1	78 000
Карбонат меди	50,7	25	Полухлористая ртуть	85,1	1

Из данных табл. 1 следует, что наибольшего внимания заслуживает использование в необрастающих красках закиси меди, так как она имеет умеренную растворимость и в то же время достаточно высокую для обеспечения токсического действия на личинок обрастателей. Окись меди имеет очень малую растворимость в морской воде и не может обеспечить необходимую летальную концентрацию и скорость отдачи ионов меди в морскую воду в течение продолжительного времени. Многочисленные попытки использовать другие самые разнообразные соединения меди не привели к положительным результатам, так как, с одной стороны, процентное содержание меди в закиси меди выше, чем в других соединениях меди, а с другой — ни одно соединение меди, кроме закиси, не обеспечивает столь эффективного и умеренного растворения в морской воде¹. Этим обстоятельством и объясняется тот факт, что без закиси меди практически не обходится ни одна необрастающая краска.

В организме морских беспозвоночных часто присутствует небольшое количество меди. Медь входит в состав основного дыхательного пигмента этих животных — гемоцианина, заменяющего железосодержащий гемоглобин крови высших животных и человека. Этим, возможно, и обусловливается способность моллюсков концентрировать в своем теле медь в количестве, превышающем ее содержание в окружающей среде в сотни и тысячи раз. Поэтому так высоко эффективны медьсодержащие краски даже при норме выщелачиваемости меньше 10 мкг/см² за сутки.

На выщелачиваемость меди из краски существенное влияние оказывает пленкообразующая основа. Как известно, выщелачиваемость яда может происходить по трем принципиальным схемам:

- 1) медленное растворение в морской воде пленкообразующей основы, в результате чего обнажаются зерна ядов;
- 2) диффузия раствора яда через проницаемую для ионов набухающую в воде пленкообразующую основу;
- 3) переход в раствор частичек яда, которые вследствие их высокой объемной концентрации так плотно примыкают в красочной пленке друг к другу, что образуют непрерывное соприкосновение частиц. В этом случае, когда одна частица растворяется в морской воде, обнажается вторая частица, лежащая под ней.

Наибольшее распространение имеют краски с растворимой в морской воде пленкообразующей основой. Таким ингредиентом необрастающих красок является канифоль, заметно растворяющаяся даже при слабо щелочной реакции морской воды с образованием соответствующих солей. Растворимость канифоли в морской воде при pH 8,1 составляет 100—150 мкг/см² за сутки.

Такая значительная растворимость канифоли может привести к быстрому растворению красочной пленки и непроизводительному расходованию ядов. По этой причине пленкообразующая основа обычно состоит из канифоли и разнообразных нейтральных смол, снижающих растворимость канифоли до необходимой степени.

Для определения влияния различных наиболее доступных смол на выщелачиваемость из краски ионов меди были изготовлены образцы красок с одним и тем же количеством закиси меди и разными связующими (табл. 2).

¹ С закисью меди может конкурировать только медный порошок, однако его применение опасно с точки зрения коррозионного влияния на сталь.

Таблица 2

Влияние различных связующих на выщелачиваемость меди из краски

Связуемое вещество	Выщелачива-емость меди, мкг/см ² в сутки	Связуемое вещество	Выщелачива-емость меди, мкг/см ² в сутки
Этилцеллюлоза	5,10	Полиизобутилен	3,04
Смола СХВ-40	4,66	Сополимер хлорвнила с винилацетатом (смола А-15)	2,89
Поливинилбутираль	4,27	Фенольная маслорастворимая смола 101	1,50
Полистрол	4,11	Глифталевая смола 135	1,49
Полибутилметакрилат	3,57	Лак этиноль	1,38
Нитрильный каучук (СКН-40)	3,15	Нефтебитум № 5	0,75
Перхлорвиниловая смола	3,04		

Пленкообразующая основа во всех случаях состояла из равных весовых количеств канифоли и нейтральной смолы. Определение выщелачиваемости меди производилось по глициновому методу.

Результаты испытания, приведенные в табл. 2, показывают, что введение в состав необрастающей краски фенольной смолы 101, глифталевой смолы, лака этиноль, а также битумов значительно снижает выщелачиваемость меди. Эти результаты находятся в полном соответствии с натурными испытаниями. Лучшие показатели получаются при применении этилцеллюлозы, поливинилбутираля, сополимера СХВ-40 и полистирола. Средние показатели дают сополимер хлорвнила с винилацетатом, полиизобутилен, перхлорвиниловые смолы и синтетический нитрильный каучук.

Эти смолы, однако, допускают более высокую объемную концентрацию ядов в красочных пленках и дают возможность получения красок с необходимой скоростью выщелачивания меди.

Помимо пленкообразующей основы, на выщелачиваемость меди из красочной пленки оказывают влияние различные минеральные неядовитые добавки — наполнители, а также другие яды. Для выявления роли этих добавок были изготовлены и исследованы образцы красок, в которых лаковая основа состояла из перхлорвиниловой смолы, канифоли и растворителя. Количество ядов и наполнителей во всех образцах составляло 46,2 %. Основной контрольный образец имел 46,2 % закиси меди. Заменяя часть закиси меди другими пигментами и наполнителями и исследуя эти образцы на выщелачиваемость меди, представляется возможным установить, какое влияние оказывают те или другие добавки.

Полученные результаты (табл. 3) позволяют заключить, что выщелачиваемость меди повышается при введении наполнителя (инфузорная земля) или окиси металлов (ртути, цинка или никеля) и понижается при введении в краску железного сурика, а также порошкообразных цинка или алюминия.

Снижение и повышение выщелачивания меди при введении в краску окисей металлов или чистых металлов зависит от способности вводимых веществ образовывать с медью гальванические пары. Образование гальванических пар снижает выщелачиваемость меди.

На скорость растворения закиси меди влияют также следующие физико-химические факторы: 1) концентрация водородных ионов (при

Т а б л и ц а 3

Выщелачиваемость меди при добавлении в состав минеральных красок различных веществ

Добавляемые вещества	Выщелачивание в мкг/см ² за сутки	Добавляемые вещества	Выщелачивание в мкг/см ² за сутки
Без добавок	4,43	Железный сурик	4,37
Инфузорная земля	4,87	Алюминиевый порошок . . .	3,75
Окись ртути	5,91	Цинковая пыль	3,39
Окись цинка	5,40		

уменьшении рН растворимость увеличивается); 2) температура (с повышением температуры увеличивается растворимость; увеличение растворимости составляет около 3% на 1°С; 3) соленость морской воды (скорость растворения закиси меди пропорциональна квадрату концентрации ионов хлора). Растворению закиси меди способствует и перемешивание раствора, соприкасающегося с поверхностью, окрашенной необрастающей краской.

Ртуть. Вторым важнейшим ядом для борьбы с обрастанием является ртуть. Морские организмы способны накапливать в своем теле ртуть в количестве, во много раз превышающей ее концентрацию в окружающей среде. Многие неорганические и органические соединения ртути обладают большой токсичностью, обусловленной способностью ртути реагировать с сульфидильными группами ферментов.

Широкое распространение получило применение окиси ртути, которая имеет очень высокую растворимость в морской воде (78 000 мкг/см³). Эта высокая растворимость связана с образованием сулемы ($HgCl_2$).

Полухлористая ртуть (каломель) имеет незначительную растворимость, примерно такого же порядка, как закись меди.

Для более экономичного использования соединений ртути в качестве необрастающих ядов следует применять незначительные количества окисных соединений ртути, которые к тому же обеспечивают высокую концентрацию ядов в первоначальный период эксплуатации необрастающего покрытия. При введении значительного количества окиси ртути необходимо регулировать скорость растворения соответствующим подбором пленкообразующей основы краски.

Мышьяк. В качестве защиты от обрастания были предложены также краски, содержащие мышьяк. О роли мышьяка для необрастающих красок в литературе имеются самые противоречивые точки зрения. Ряд авторов считает, что мышьяк мало эффективен или совсем не эффективен как примесь в необрастающих красках. По сообщению Брея (Braay, цит. по сб. «Морское обрастание и борьба с ним»), парижская зелень, арсенит меди, пентасульфид мышьяка и дифениларсиноксид мало ядовиты для науплиусов баланусов. Трехокись мышьяка и трехсернистый мышьяк, по данным Адамсона (Adamson, 1939, цит. по сб. «Морское обрастание...», 1957), также не эффективны. К такому же выводу пришел и Гаррис (Harris, 1943), указывая, что мышьяк не препятствует обрастанию баланусами.

Однако, несмотря на многочисленные высказывания исследователей о неэффективности мышьяка, он входит в состав 67% всех изготовленных в Англии необрастающих красок и 33% американских красок («Морское обрастание...», 1957).

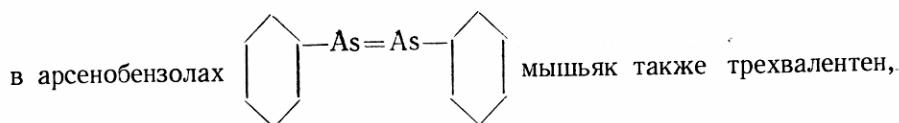
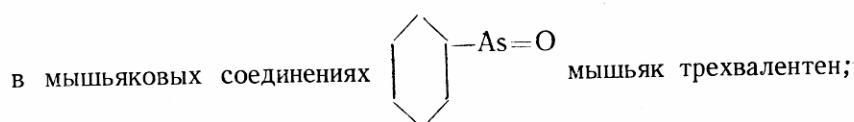
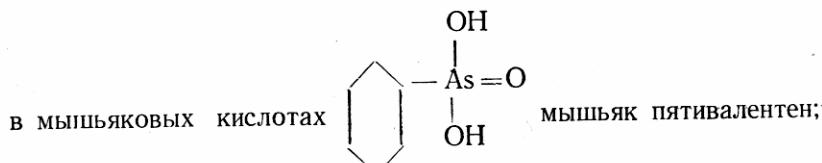
Применяется мышьяксодержащий яд (парижская зелень) и в краске НИВК-2.

Вопрос о биологической роли мышьяка не ясен, несмотря на значительные достижения в области изучения роли мышьяка в процессе обмена веществ. Мышьяк содержится во всех видах растений и животных. Содержание мышьяка у морских животных обычно больше, чем у сухопутных. В морской воде мышьяка содержится в среднем до $0,5 \times 10^{-6}\%$. Планктон очень богат мышьяком. Так, планктон Азовского моря содержит 11—49 мг мышьяка на 1 кг сухого вещества.

По данным А. И. Штейнберга (1939), мышьяк широко распространен в моллюсках, водорослях и ракообразных.

Как известно из фармакологии, неорганические соединения мышьяка активны лишь в трехвалентной форме. Они являются протоплазматическими ядами, сущность их действия заключается во влиянии на тканевое дыхание. Соединения мышьяка могут взаимодействовать с сульфидрильными группами в организме и благодаря этому нарушается процесс тканевого дыхания. Под влиянием мышьяка происходит прекращение деления клеток, что также объясняется взаимодействием мышьяка с SH-группами.

В органические мышьяксодержащие вещества, являющиеся производными бензола, входит мышьяк различной валентности:



но находится на низшем уровне окисления. Арсенобензолы легко окисляются в арсеноксиды. Пятивалентные мышьяковые соединения физиологически не активны. Активность арсенобензолов зависит от их окисления до арсеноксидов, которые затем взаимодействуют с жизненно важными сульфидрильными группами.

Исследованиями и испытаниями, проведенными на Черном море, было установлено, что на основе краски с применением единственного мышьяксодержащего токсина, относящегося к группе арсенобензолов, можно получить длительную и эффективную защиту от обрастаний.

Цинк. В литературе имеются лишь самые скучные сведения о роли соединений цинка в необрастающих красках. Наши исследования показали целесообразность и значительную эффективность соединений цинка в качестве добавки к медьюсодержащим необрастающим краскам. Самостоятельного значения для предотвращения от обрастания цинк иметь

не может, так как его ядовитость в 5 раз меньше ядовитости меди (Рагг, 1953).

В морской воде цинк содержится в количестве $1-2 \cdot 10^{-7}\%$, т. е. 0,002 мг цинка в 1 л воды. Цинк, как и медь, необходим для ряда бактерий, а также для многих морских организмов. Морские беспозвоночные содержат в своем теле цинк и способны его накапливать. Значительной способностью накапливать цинк обладают устрицы. В килограмме сухого вещества устриц содержится 1,5—7,0 г цинка, т. е. устрицы концентрируют цинк в своем теле, в 35 000 раз превышая содержание его в морской воде. Роль цинка, по-видимому, связана с превращением соединений, содержащих сульфидрильную группу и регулированием уровня окислительно-восстановительного потенциала в клетках.

Органические яды. Было предложено значительное количество разнообразных органических ядов в качестве добавок для необрастающих красок. Органические яды менее опасны по сравнению с солями и окислами металлов с точки зрения стимулирования коррозии стали. Однако у органических ядов часто наблюдается избирательная токсичность по отношению к отдельным видам обрастающих. Кроме того, добавление в обычные необрастающие краски органических ядов, растворимых в лаковой основе, может даже привести к снижению скорости выщелачивания основных ядов, так как органические вещества способны обволакивать частицы минеральных ядов.

Практический интерес представляет использование в красках ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан), эффективность которого установлена для борьбы с оседанием личинок баланусов. Для других видов обрастаителей ДДТ не эффективен (Seagren, Smith, a. Joung, 1945; Marchand, 1946).

Раньше предполагали, что ДДТ в щелочной среде выделяет соляную кислоту, превращаясь в дихлордифенилдихлорэтилен. Этим процессом объясняли механизм действия ДДТ. Однако количество выделяемой кислоты весьма незначительно.

Для объективной оценки эффективности краски значительный интерес представляют предварительные лабораторные испытания токсичности различных ядов в разных концентрациях на личиночных формах обрастаителей.

Для этой цели из испытуемых веществ первоначально готовились исходные растворы на морской воде в соотношении 1:10. Перед каждым испытанием путем 10-кратного разбавления исходных растворов морской водой готовился ряд растворов определенных концентраций. Свежевыловленные из планктона науплиусы баланусов отсаживались в маленькие кристаллизаторы с морской водой, имеющей ту или иную концентрацию яда. Наблюдения велись при помощи бинокулярного микроскопа.

Основным критерием для определения летальной концентрации принималось полное прекращение движения испытуемых организмов даже после перенесений их в свежую морскую воду.

Степень токсичности устанавливалась в соответствии с временем, потребным для наступления отравления.

Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Полученные данные показывают, что яды, имеющие достаточную растворимость в морской воде, обладают высокой токсичностью. Наиболее эффективной является окись ртути. Закись меди и основная углемедная соль также дают растворы, токсичные для личинок баланусов. Низкая растворимость окиси меди не может обеспечить токсичность раствора.

Таблица 4

Действие разных ядов на науплиусы баланусов II и III стадий

Яд	Продолжительность жизни личинок в растворах ядов различной концентрации			
	10 %	1 %	0,1 %	0,01 %
Закись меди	2—6 час.	8—24 часа	24 часа	24 часа
Окись меди	24 часа	—	—	—
Окись ртути	40 сек.—2 мин.	3—7 мин.	20—40 мин.	3—4 часа
Парижская зелень	40 сек.—1 мин.	2—3 мин.	30—40 мин.	3—4 часа
Резинат ртути	15—20 мин.	3—4 часа	24 часа	—
Резинат меди	3—6 час.	—	—	—
Линолеат меди	2—3 мин.	1—2 часа	5—8 час.	—
Углекислая медь основная .	8—24 часа	24—28 час.	—	—
Оксихинолин	—	—	9—16 мин.	30—60 мин.
Медная соль оксихинолина .	—	2—2,5 часа	24—36 час.	—
Окись ртути + закись меди (1 : 2)	40—50 мин.	5—5,5 час.	24 часа	—
Окись ртути + закись меди + мышьяксодержащий яд .	—	—	2,5—3 мин.	1—2 часа
Мышьяксодержащий яд . . .	—	1—2 мин.	2,5—3,5 мин.	4—5 час.

Комбинации токсинов. Большое внимание при разработке эффективных необрастающих красок уделяется комбинациям отдельных токсинов. В частности, известна высокая эффективность смеси меди и ртути. Некоторые авторы считают, что смесь половины летальной дозы меди с половиной дозы более сильной окиси ртути эффективнее отдельно взятых летальных доз указанных ядов.

Для выявления эффективности применения как отдельных ядов, так и их сочетаний были проведены следующие параллельные испытания: 1) лабораторные — на выживаемость личинок обрастателей в растворе токсинов в морской воде и в присутствии окрашенных необрастающим составом стекол, помещенных в определенные количества морской воды, и 2) натурные — на испытание окрашенных образцов, вывешенных в море.

При изготовлении красок с разными ядами использовалась одна и та же лаковая основа. Количество яда в каждом образце составляло 28,87% от веса краски. При применении смеси ядов их общее количество также составляло 28,87%. Для получения настоя окрашенные стекла общей площадью 137,5 см² заливались 250 см³ морской воды и выдерживались в течение 10 дней.

Результаты испытаний приведены в табл. 5. Эти данные показывают, что при лабораторных испытаниях наиболее эффективной является окись ртути, так как она дает растворы с высокой концентрацией яда. Однако окись ртути быстро расходуется и первое обрастанье отмечено уже через 3 месяца (а через 5 — сплошное обрастанье).

Применяя смесь ядов, можно получить более длительную защиту от обрастания. Для выявления эффективности композиций были произведены испытания образцов красок, приготовленных на одной и той же пленкообразующей основе, но с различными комбинациями ядов. Для этих опытов испытуемой краской окрашивались маленькие стеклянные кристаллизаторы с плоским дном, высотой и диаметром в 2 см. Для

Таблица 5

Действие различных ядов на личинок обрастателей

Яд	Лабораторные испытания				Испытание окрашенных пластинок в море	
	время выживания в растворе ядов	время выживания в морской воде в присутствии окрашенных стекол			митин	мышанки
	баланчусы	мидии	мышанки	6 чиля чусы	митин	мышанки
Закись меди	240 час.	240 час.	6 час.		18—20 час.	Обрастание началось после 3 месяцев экспозиции; через 6 месяцев — сплошное обрастание, главным образом мышанками
Мышьяк, содержащий яд	96 час.	120 час.	5 час.	240 час.	6 час.	Через 6 месяцев обрастаний нет. Осевшие вначале единичные мышанки и баланчусы погибли или отпали
Окись ртути	1,5 час.	3 час.	0,5 мин.	2 часа	10 мин.	Первое обрастание появилось после 2 месяцев. Через 5 месяцев — сплошное обрастание, главным образом мышанками
Смесь из закиси меди, мышьяка и окиси ртути	10 час.	5 час.	3 мин.	96 час.	240 час.	За 6 месяцев обрастания нет

удобства наблюдения краска наносилась на внутреннюю поверхность стенок, а дно оставлялось свободным от краски. После окраски эти кристаллизаторы помещались в проточную морскую воду на 1, 2, 3 дня и более для начала выщелачивания красочного покрытия. При постановке опытов в окрашенные кристаллизаторы наливалась свежая морская вода, в которую помещались 10 науплиусов баланчусов. Путем непосредственных наблюдений устанавливалась длительность их выживания в таких условиях. Результаты представлены в табл. 6.

Необходимо отметить эффективность добавки *p*-нитрофенола, растворимого в воде и обеспечивающего токсическое действие краски в начальный период погружения необрастающего покрытия в морскую воду. Частичная замена закиси меди хлорокисью меди хотя и дает в лабораторных условиях эффект, но в эксплуатационных условиях наблюдается быстрое расходование яда вследствие его большой растворимости по сравнению с закисью меди, в результате чего происходит обрастание окрашенной поверхности. Использование мышьяксодержащих ядов совместно с окисью ртути и закисью меди, как показали натурные испытания, обеспечивает хорошие защитные свойства покрытия. Эффективным является также применение медного порошка вместо закиси меди.

Сопоставление эффективности действия опытных необрастающих красок и применяющихся красок НИВК-2 и НИВК-2а было проведено путем сравнения выживаемости в их настоях науплиусов и циприсов баланчусов, дафний

Таблица 6

Выживание науплиусов баллянусов в настоях необрастающих красок с олинаковой основой и разным составом ядов

Смесь ядов	Время выживания личинок после выщелачивания красок в течение		
	1 суток	3 суток	7 суток
Закись меди, окись ртути, <i>n</i> -нитрофенол . . .	13 м. 27 сек.	5 ч. 37 м.	7 ч. 12 м.
Закись меди и окись ртути	5 ч. 52 м.	6 ч. 14 м.	7 ч. 35 м.
Закись меди, хлорокись меди, окись ртути . . .	4 ч. 45 м.	7 ч. 08 м.	7 ч. 40 м.
Закись меди, окись ртути, мышьяковый яд . . .	4 ч. 05 м.	5 ч. 54 м.	7 ч. 06 м.
Хлорокись меди и окись ртути	1 ч. 13 м.	3 ч. 42 м.	5 ч. 54 м.
Медный порошок и окись ртути	3 ч. 15 м.	5 ч. 08 м.	6 ч. 14 м.
Закись меди, окись ртути, тетрахлорфенолят меди	4 ч. 35 м.	6 ч. 06 м.	7 ч. 25 м.
Закись меди, каломель, окись цинка	6 ч. 30 м.	7 ч. 40 м.	8 ч. 44 м.
Закись меди, ярь-медянка, окись ртути	3 ч. 19 м.	7 ч. 29 м.	7 ч. 41 м.

(Долгопольская, 1959) и личинок тередо. Результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

Выживаемость науплиусов и циприсов баллянусов, дафний и личинок тередо в присутствии красок НИВК-2 и НИВК-2а и опытных необрастающих красок

Шифр краски	Смесь ядов	Время выживания			
		науплиусы баллянусов	ципрысы баллянусов	дафний	личинки тередо
242	Закись меди, окись ртути, окись цинка <i>n</i> -нитрофенол	10—17 мин.	5—8 час.	1 ч. 16 м.	4—5 час.
201	Хлорокись меди, окись ртути, окись цинка, закись меди . . .	1 ч. 30 м.	4—6 час.	3 ч. 30 м.	10—11 час.
242	Окись ртути, закись меди, окись цинка, тетрахлорфенолят меди	2 ч. 20 м.	10—15 час.	9 ч. 15 м.	27—30 час.
249	Хлорокись меди, окись ртути, окись цинка . . .	5 ч. 50 м.	11—17 час.	12 ч. 45 м.	26—32 час.
НИВК-2	Окись ртути, закись меди, парижская зелень, резинат меди . . .	3 ч. 00 м.	—	5 ч. 25 м.—7 час.	—
НИВК-2а	Окись ртути, закись меди, лигнолеат резинат меди	2 ч. 15 м.	—	5 ч.—6 ч. 30 м.	—

Краски, содержащие закись меди, окись ртути, окись цинка и *n*-нитрофенол, имеют наиболее высокую токсичность для указанных выше организмов.

Удовлетворительные результаты также были получены при применении хлорокиси меди, окиси ртути, закиси меди и окиси цинка.

Полученные в результате проведенной работы данные дают материал для обоснованного выбора отдельных ядов и подбора соответствующих композиций связующей основы.

На основании лабораторных физико-химических, биологических, а также натурных испытаний наиболее эффективными следует считать сочетания ядов:

- 1) закись меди, окись ртути, окись цинка и мышьяксодержащие яды;
- 2) закись меди, окись ртути, окись цинка и *n*-нитрофенол;
- 3) закись меди, окись цинка и мышьяксодержащие яды.

ЛИТЕРАТУРА

- Долгопольская М. А., Гуревич Е. С., Сеткина О. Н., Акорочкива А. Ф. К вопросу о механизме действия необрастающих красок. Тр. Севастоп. биол. ст., 1959, т. XI.
- Долгопольская М. А. К методике биоконтроля эффективности необрастающих красок. Тр. Севастоп. биол. ст., 1959, т. XII.
- Морское обрастание и борьба с ним. Пер. с англ. М., Изд. Оборонгиз, 1957.
- Рагг М. Ускоренные испытания необрастающих красок. Пер. с нем. В сб.: «Коррозия металлов», М., ИЛ, 1953.
- Штейнберг А. И. Естественное содержание мышьяка в тканях пресноводных и морских животных. Вопр. питания, 1939, VIII, вып. 5.
- Naglis J. E. Antifouling Investigation. Section C of the First Report of the Marine Corrosion Sub-Committee. The Iron and Steel Institut, and the British Iron and Steel Federation, 1943.
- Marchand J. F. DDT as a Marine Antifouling Agent. Science, 1946, v. 104, N 2691.
- Seagren G. W., Smith M. H. a. Young G. H. The comparative antifouling Efficacy of DDT. Science, 1945, v. 102, N 2652.