

Е. С. ГУРЕВИЧ и М. А. ДОЛГОПОЛЬСКАЯ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЯДОВ
В НЕОБРАСТАЮЩИХ КРАСКАХ

Необрастающие краски, применяемые в настоящее время для защиты судов и гидротехнических сооружений от обрастания морскими организмами, обычно в качестве ядов содержат неорганические соединения меди, ртути, цинка, мышьяка и др. (М. А. Долгопольская и Е. С. Гуревич, 1959; «Морское обрастание и борьба с ним», 1957 г.). Эти яды относятся к так называемым общим ядам, так как они в большей или меньшей степени действуют на все виды обрастателей.

Использование соединений тяжелых металлов, в особенности меди, связано с необходимостью применения высокоэффективных антикоррозионных красок для предотвращения интенсивной коррозии, возникающей в результате контакта соединений меди с остальной обшивкой корпуса. С другой стороны, медь и другие цветные металлы являются дорогими и дефицитными материалами, а для использования в необрастающих красках их приходится расходовать в значительных количествах.

По этой причине уже давно в разных странах делаются попытки использовать для борьбы с обрастанием более дешевые и доступные органические яды.

В последнее время было предложено и исследовано свыше 300 органических ядов. Исследованные соединения различного химического происхождения в большинстве случаев оказались малоэффективными.

Большой эффективностью в борьбе с обрастанием обладают ртутные органические яды, испытанные германским военно-морским флотом во время второй мировой войны. Однако высокая токсичность этих ядов для людей лишает возможности их использовать в необрастающих красках.

Научно-исследовательским институтом удобрений и инсектофунгицидов (НИИУИФ) предложен ряд инсектицидов в качестве ядов для необрастающих красок.

В настоящей статье приведены результаты совместных работ биологов и химиков-технологов-лакокрасочников по исследованию возможности использования некоторых органических ядов в необрастающих красках. *)

Первым объектом наших исследований был широкоизвестный и весьма эффективный инсектицид — дихлордифенилтрихлорметилметан, известный под названием ДДТ, а также близкий к нему продукт — дихлордифенилдихлорметилметан-ДДД. Последний по инсектицидным

*) В лабораторных работах приняли участие Г. А. Добротина, А. Л. Нагель и Л. И. Рожанская.

свойствам значительно уступает ДДТ, но имеет меньшую токсичность для теплокровных животных. Эффективность ДДТ как инсектицида очень высока: достаточно 10^{-12} г ДДТ на 1 см^2 для уничтожения мух, пришедших в контакт с ядом.

Механизм действия ДДТ в настоящее время достаточно изучен. Известно, что он действует как контактный инсектицид. Он сильно поглощается хитином, в то время как клетчатка и кератин его не поглощают. Таким образом, ДДТ является специфическим, сильно действующим ядом для основного обрастателя — баянуса, но совершенно инертен по отношению к остальным организмам обрастания (Seagren, Smith and Joung, 1945 г.). Однако, некоторые авторы (Marchand, 1946 г.) считают, что идеальная подводная краска должна иметь в своем составе не только медь, как наиболее эффективный яд общего действия, но и некоторую примесь ДДТ, обладающего относительно специфическим противобаянусовым эффектом. Что же касается механизма внутриклеточного действия ДДТ, то по этому вопросу нет единого мнения. Полагают, что гибель организмов происходит в результате нарушения внутриклеточного дыхания.

В морской воде ДДТ имеет растворимость порядка 0,1 — 0,15 г/л. Если ципривидных личинок *Balanus improsisus* поместить в раствор ДДТ, то при этом токсическое действие не проявляется, личинки нормально превращаются в баянусов, следовательно, яд не проникает в тело организма. Если же личинки оседают на поверхность покрытия, в котором имеются мельчайшие кристаллы ДДТ, личинки не метаморфизируются и отмирают (Hoffmann, 1950).

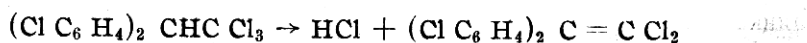
ДДТ и ДДД хорошо растворимы в различных органических растворителях и поэтому их легко вводить в разнообразные лаковые основы, применяемые для необрастающих красок. Основные физико-химические константы ДДТ и ДДД приведены в таблице I.

Таблица I

Основные физико-химические константы ДДТ и ДДД

Константы	ДДТ	ДДД
Температура плавления	108,5—109°	110—111°
Дипольный момент	1,12	1,19
Летучесть в % за 18 суток	3,55	—
Растворимость в ацетоне в г на 100 г ацетона	58	50
Токсичность для теплокровных животных в мг/кг	300	3400

Дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) при нагревании (до 195°), а также под влиянием различных катализаторов разлагается по следующей схеме:



Получающийся при этом 1,1 — дихлор 2,2-бис (п-хлор—фенил) — этилен во много раз менее токсичен, чем исходный продукт. Исключи-

тельно велико каталитическое действие на ДДТ железа, его солей и ржавчины. Разложение ДДТ под влиянием катализаторов может происходить и без термического воздействия. Несомненно, что каталитическое влияние солей железа, ржавчины, соединений меди и т. п. на разложение ДДТ имеет большое практическое значение при применении его в необрастающих красках, так как все эти продукты присутствуют в лакокрасочном необрастающем покрытии.

Данные, характеризующие влияние некоторых веществ на разложение ДДТ (Мельников и др., 1954 г.), приведены в таблице 2. Несомненно, они должны быть приняты во внимание при разработке красок, содержащих ДДТ и ДДД.

Таблица 2

Каталитическое влияние некоторых веществ на разложение 4—4' дихлордифенилтрихлорметилметана при 115—120°

Вещество	Выделилось г/молей HCl на г/моль ДДТ
Алюминий, порошок	0
Алюминий хлористый	1,0
Бентонит	0,32
Железо	0,98
Железо — окись красная	0,32
Железо, ржавчина	0,73
Железо хлорное	0,86
Тальк	1,03
Медь хлорная	0,12
Медь порошкообразная	0,0
Цинковый порошок	0,0
Хром, окись	0,0
Сталь нержавеющая	0,98
Кальций арсенат	0,0

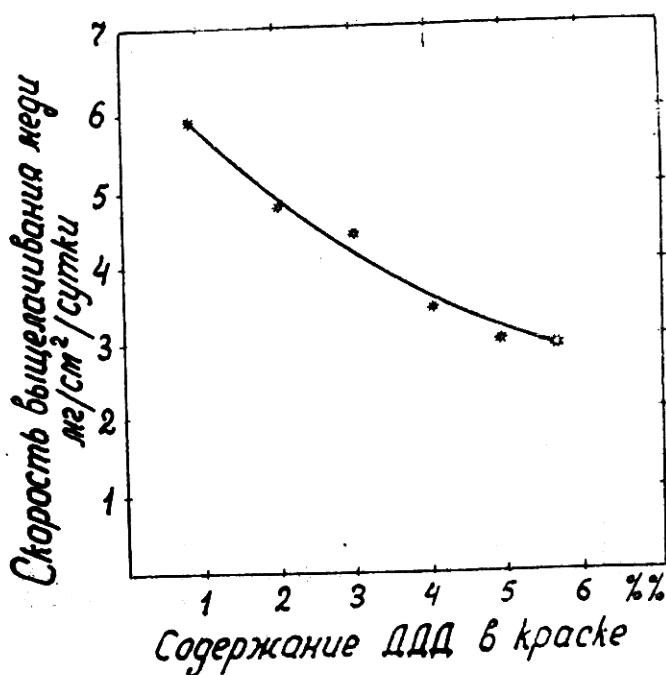
Как указывалось выше, ДДТ действует избирательно только на балянусов, нечувствительные к ДДТ организмы, поселяясь на красках, содержащих такие яды, изолируют ядовитую поверхность и тем самым делают ее доступной для последующего оседания балянусов. Поэтому для эффективной защиты в состав краски следует вводить также яды, действующие и на другие виды обрастателей. В связи с этим проводились испытания композиций, содержащих как медные и ртутные яды, так и ДДТ.

Следует отметить, что при комбинировании меди и ртути, меди и цинка и др. смесь этих ядов оказывается более эффективной, чем можно было ожидать при простом суммировании действия этих отдельных ядов. Подобное усиление действия двух ядов, называемое «тандемным действием» и используется при синтезе эффективных необрастающих

красок. Однако, как показали исследования, введение добавки ДДТ и ДДД мешает подобному эффекту. Так, например, выщелачивание меди из состава, содержащего лак № 1 и закись меди, составляло $2,6 \text{ мкг/см}^2$; добавление к этой смеси ДДД снижало выщелачивание меди до $1,3 \text{ мкг/см}^2$). Присутствие ДДТ в необрастающей краске сказывается на кинетике отдачи ионов меди в морскую воду. На рис. 1 показано влияние ДДТ на выщелачивание меди из медьсодержащих необрастающих красок**).

Рис. 1

Зависимость скорости выщелачивания меди от содержания ДДТ в краске



Таким образом, присутствие ДДТ в краске снижает скорость выщелачивания меди и, следовательно, уменьшает эффективность медьсодержащих красок.

Лабораторные испытания некоторых органических ядов

Поскольку ДДТ и ДДД слаборастворимы в воде, а главное, как известно, относятся к ядам контактного действия, лабораторные испытания проводились следующим образом:

1 мл 15% раствора ДДТ и ДДД в ксилоле равномерно разливался по дну плоскодонной стеклянной чашечки диаметром 2 см. После выдерживания в вытяжном шкафу до полного испарения ксилола, осевшие

*) Определение меди произведено А. З. Шапиро.

**) В этой части работы принимала участие Е. Д. Израильянец.

на дно чашки маленькие кристаллики заливались 10 мл свежей морской воды,*) в которую затем помещались свободно живущие личинки организмов обрастания. Такие условия опыта обеспечивают помещенным в воду личинкам непосредственное соприкосновение с ядом.

В тех случаях, когда проверялось действие добавок ДДТ и ДДД на эффективность и скорость выщелачивания медьсодержащих необрастающих красок, к лаковой основе добавлялось 20% закиси меди и 25% 15-процентного раствора ДДТ или ДДД в ксилоле. Один грамм такой смеси выливался в чашку и при легком покачивании равномерно распределялся по дну чашки. После соответствующего высушивания и образования лакокрасочной пленки в чашку наливалось 10 мл свежей морской воды.

Заслуживает внимания замеченная особенность действия органических ядов, состоящая в том, что и биологически активные вещества, действующие моментально, и инертные, действие которых проявляется через более длительный срок, иногда исчисляемый часами, обладает «обратимостью» действия, вызывая временное торможение, которое легко снимается после перенесения испытуемых организмов в чистую морскую воду.

Учитывая специфичность действия органических ядов на личинок морских обрастающих организмов, вызывающих иногда очень быстрое прекращение всех двигательных функций организма (не всегда связанное с клинической смертью), а также легкое восстановление движений после прекращения действия яда, истинное время летального действия ядов устанавливалось только после проверочного последующего выдерживания участвовавших в опыте организмов в чистой морской воде.

За исключением хорошо растворимого в воде паранитрофенола, который испытывался в разведении 1:100, 1:1000, 1:10 000, 1:100 000, другие органические токсины, так же как ДДТ и ДДД растворялись в ксилоле, и определенная навеска полученного раствора (а иногда суспензии) наносилась на внутреннюю поверхность чашечки для опытов. Иногда, как это имело место в случае с гексахлораном, последний смешивался в равных количествах с лаком №1 и также наносился на внутреннюю поверхность чашечки. После высушивания образовавшиеся пленки заливались морской водой и настаивались разные сроки.

Лабораторному испытанию подверглись ДДТ, ДДД, гексахлоран, анилид салициловой кислоты, паранитрофенол, пентахлорфениловый эфир, трихлорфениловый эфир, альфа-нафтилтиомочевина, диэтилдитиокарбамат меди, диметилдитиокарбамат меди (табл. 3). Испытания проводились на науплиусах и циприсах баянусов, личинках мшанок (цифонауτες), дафниях.

Данные лабораторных исследований показывают, что наибольшей токсичностью обладает растворимый в воде паранитрофенол. В разведении 1:100 и даже 1:1000 он вызывает мгновенную смерть науплиусов; циприсы выживают относительно дольше в силу их вообще большей резистентности, главным образом, за счет плотного смыкания одевающих тело хитиновых створок, препятствующих проникновению яда. Еще велика токсичность этого яда и при разведении 1:10 000. При разведении 1:100 000 некоторая токсичность раствора еще наблюдается, но она проявляется только после более длительного времени воздействия.

*) В опытах с дафниями в чашечки наливалась смесь пресной (%) и морской воды (1/3 по объему). (Долгопольская, 1959).

Таблица 3

Сравнительная токсичность некоторых органических ядов для личинок балянусов, мшанок и для дафний

Наименование органических ядов	Скорость отравления								Примечание Личинки после отравления, поме- щенные в чистую морскую воду, снова приобрета- ют подвижность (восстанавли- ваются)
	Наутилиусы		Циприсы		Цифонаутес		Дафнии		
	Мини- мальная	Макси- мальная	Мини- мальная	Макси- мальная	Мини- мальная	Макси- мальная	Мини- мальная	Макси- мальная	
1. ДДТ	6 мин.	5 ч. 30 м.	1 ч. 45 м.	Более 8 ч.	—	—	2 ч.	6 ч.	Восстанавл.
2. ДДД	Более	160 час.	Более	165 ч.	До 160 час.		Более	160 ч.	—
3. Гексахлоран	5 мин.	8 мин.	—	—	—	—	—	—	—
4. Паранитрофенол в разведении 1:100	1—2 сек.	29 сек.	1 мин.	6 мин.	10 сек.	30 сек.	—	—	Не восстанавл.
5. — „ — 1:1000	10 сек.	1 мин.	3 мин.	15 мин.	20 сек.	40 сек.	—	—	Иногда восст.
6. — „ — 1:10000	30 сек.	5 мин.	Более	3 час.	—	—	—	—	Восстанавл.
7. — „ — 1:100000	Более	1 ч. 20 м.	—	—	—	—	—	—	Восстанавл.
8. Пентахлорфенило- вый эфир	40 сек.	7 мин.	7 мин.	Более 180 мин.	19 сек.	52 мин.	—	—	Восстанавл.
9. Альфанафтилтио- мочевина	4 мин.	16 мин.	11 мин.	50 мин.	10 сек.	1 мин.	—	—	Восстанавл.
10. Аниlid салицило- вой кислоты	2 мин.	4 мин.	—	—	—	—	—	—	—
11. Трихлорфенило- вый эфир	5 мин.	40 мин.	15 мин.	7 час.	—	—	—	—	Восстанавл.
12. Диэтилдитиокарба- мат меди	Почти совершенно инертен								
13. Диметилдитиокарба- мат меди.	Почти совершенно инертен								

Соответственно возрастает при этом и время, необходимое для восстановления жизнедеятельности отравленных личинок после перенесения их в чистую воду.

Второе место по степени токсичности занимает пентахлорфениловый эфир, хотя в силу его нерастворимости в воде испытания проходили в значительно более жестких условиях. Отравление науплиусов баянусов достигалось менее чем в 1 минуту. Отравленные личинки с разной скоростью восстанавливали жизнедеятельность в свежей морской воде.

Относительно высокую токсичность показала также альфанафтилтиомочевина, однако время отравления личинок баянусов исчислялось минутами, личинки мшанок погибали быстрее (10—60 сек.).

По степени токсичности для личинок баянусов к альфанафтилтиомочевине близок трихлорфениловый эфир, однако восстановление жизнедеятельности у отравленных им личинок, перенесенных в чистую морскую воду, происходит быстрее.

Избирательное отравляющее действие ДДТ на личинок баянусов и дафний имело место не в растворе, а только при непосредственном контакте этих организмов с кристаллами ДДТ.

Совершенно инертным веществом для личиночных форм организмов обрастания и для дафний оказался ДДД.

Также не проявляют токсического действия диэтилдитиокарбамат меди и диметилдитиокарбамат меди.

Испытание красок с органическими ядами в стендовых условиях

При применении ДДТ и других органических ядов очень большое значение имеет правильный выбор пленкообразующей основы, а также нейтральных и активных пигментов, обычно применяемых в необрастающих красках. Неудачный выбор пленкообразующей основы снижает, а в некоторых случаях может совсем парализовать токсическое действие органического яда.

Таким примером могут служить проведенные нами лабораторные и стендовые испытания полиэтиленовых и полихлорвиниловых пластмассовых пленок, в состав которых был введен один из следующих органических ядов*): 1) Анилид салициловой кислоты, 2) паранитрофенол, 3) трихлорфениловый эфир 2, 4 Д., 4) тетрахлорфениловый эфир 2, 4 Д., 5) пентахлорфениловый эфир 2, 4 Д., 6) трихлорфениловый эфир 2, 4, 5 г, 7) 4-хлор 2, 6 динитрофенол, 8) фенилтиомочевина, 9) альфа-нафтилтиомочевина, 10) Бис-4 оксифенилсульфид, 11) диэтилдитиокарбамат меди, 12) динитрофенилдиметилдитиокарбамат, 13) ДДД, 14) оксифенолят меди и др.

Большинство указанных образцов при лабораторных испытаниях с личинками показали достаточно высокую токсичность. Кроме лабораторных испытаний, образцы пленок размером 15×15 см, натянутые на специальные рамки, экспонировались в летний период в море (Севастопольская бухта). Контролем служили пластинки, окрашенные необрастающей краской НИВК-2а, ХВ-53 и чистые стеклянные поверхности. По истечении 3 месяцев все образцы были извлечены из воды для контрольного осмотра.

*) Образцы пленок были предоставлены авторами авторского свидетельства № 132085 от 20 сентября 1960 года.

Результаты осмотра показали, что все без исключения пластмассовые образцы, имевшие в своем составе органические яды, были сплошь покрыты густой щеткой обрастаний, значительно более мощной, чем на контрольных стеклянных образцах. Полное отсутствие обрастаний было на образцах, окрашенных красками НИВК-2а и ХВ-53.

Расхождение результатов лабораторных и стендовых испытаний эффективности пленок с органическими ядами является результатом своеобразного механизма действия подобных пластмассовых пленок. Основа этих пленок достаточно устойчива в морской воде, и подача токсина из пленки происходит в основном вследствие выпотевания органического яда из пленки. Это происходит вследствие плохой совместимости органических ядов с основой пленки, в результате чего в опыте (в чашках) легко создавалась высокая концентрация яда.

В натуральных условиях выступающие из пленки яды быстро смываются водой, и практически поверхность пленки становится полностью свободной от яда. Поэтому, как уже указывалось выше, особо важное значение приобретает выбор пленкообразующей основы.

Вторым, весьма важным фактором, определяющим эффективность органических ядов в необрастающих красках, является процесс ионизации. К ионизации способны многие органические яды. Поэтому в каждом отдельном случае необходимо установить, в каком виде органический яд более эффективен: в виде нейтральной молекулы или в виде ионов. Ионизация сказывается на: 1 — реакционной способности, 2 — адсорбции на поверхности и 3 — проникновении яда через перепонки.

Химикам-органикам давно известно, что некоторые реакции с нейтральными молекулами протекают иначе, чем с ионами. Например, при нитрации аналина нитрогруппа вступает в орто- и параположения. Нитрация иона анилина происходит только в метаположении. Аскорбиновая кислота в виде иона легко окисляется кислородом воздуха, в то время как нейтральная молекула аскорбиновой кислоты весьма устойчива к окислению (Альберт, 1953).

Различие наблюдается и при адсорбции на поверхности. В ряде случаев нейтральные молекулы адсорбируются сильнее, чем ионы. Так, например, молекулы жирных кислот (олеиновой, стеариновой и др.) адсорбируются на поверхностях сильнее, чем соли этих кислот (олеат или стеарат натрия).

В тех случаях, когда поверхность имеет электрический заряд, ионы адсорбируются сильнее, так как анион притягивается к положительно заряженной, а катион — к отрицательно заряженной части поверхности.

Ионизация органического яда сильно сказывается на проникновении его через оболочки. Как правило, ионы проникают труднее, чем нейтральные молекулы, в связи с тем, что ионы вследствие гидратации имеют большую величину, чем нейтральные молекулы. Кроме того, ионы несут электрический заряд, который либо соответствует по знаку заряду белковой поверхности, и в этом случае происходит отталкивание, либо ион несет заряд, противоположный, и в этом случае ион фиксируется на поверхности оболочки.

Приведенные выше различия в физико-химических свойствах между нейтральными молекулами и ионами органических ядов поясняют, почему в одних случаях в необрастающих красках яд эффективен в виде нейтральных молекул, а в других случаях — в виде ионов.

Так, например, в необрастающих красках эффективным является применение разнообразных производных салициловой, бензойной и других органических кислот в виде нейтральных молекул. В других слу-

чаях, например, при применении азотсодержащих органических ядов, более эффективным является применение их в виде ионов.

Учитывая эти основные положения, был изготовлен ряд необрастающих красок, которые также испытывались в Севастопольской бухте в течение одного летнего сезона. Результаты испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты испытания окрашенных пластинок в Севастопольской бухте в течение одного летнего сезона (май — октябрь 1961 г.)

Система покрытий	К-во эк-спониро-ванных пластинок	Исследуемый токсин	Обрастание
1. ЭКЖС-40 — 4 слоя Краска 156 — 2 слоя	9	Анилид салициловой кислоты	Отсутствует на всех пластинках
2. АПС-135 — 4 слоя Краска 149 — 2 слоя	13	П—нитрофенол	Отсутствует на всех пластинках
3. АПС-135 — 4 слоя Краска 143 — 2 слоя	4	Альфа-нафталтио-мочевина	Обрастание от 40 до 100%, видовой состав обрастателей разнообразен
4. ЭКЖС-40 — 4 слоя Краска 151 — 2 слоя	3	Гексахлоран	Обрастания нет
5. ЭКЖС-40 — 4 слоя Краска 152 — 2 слоя	3	Фенил-ртут-хлорид	Обрастания нет
6. ЭКЖС-40 — 4 слоя Краска 154 — 2 слоя	4	Пентахлорфенило-вый эфир 2,4 Д	Обрастание от единичных баянусов до незначительного, преимущественно по краям пластинок.
7. ЭКЖС-40 — 4 слоя Краска 145 — 2 слоя	13	ДДТ	На 5 пластинках обрастание отсутствует, на 8 — обрастание занимает 10—25% поверхности, видовой состав обрастателей разнообразен.
8. ЭКЖС-40 — 4 слоя Краска 125 — 2 слоя	17	ДДД	На всех пластинках обрастание занимает от 10 до 25% поверхности. Видовой состав обрастателей разнообразен.

Полученные результаты испытаний вполне убедительно показали, что на основе ДДТ и ДДД нельзя получить достаточно эффективные краски. Эффективность ДДТ оказалась выше эффективности ДДД.

Хотя можно считать установленным, что ДДТ обладает избирательной токсичностью по отношению к баянусам, большого практического

значения этот инсектицид не может иметь для защиты от обрастания, поскольку все остальные обрастатели, нечувствительные к ДДТ, успешно занимают свободные места, тем самым изолируя ядовитую поверхность, создают хорошие условия для последующего оседания баянусов (Kühl, 1948).

Значительно большей эффективностью обладает анилид салициловой кислоты, паранитрофенол, гексахлоран. Что касается фенилмеркурхлорида, то, несмотря на его эффективность, он не может найти широкого применения из-за его значительной токсичности для человека.

Металлоорганические яды

В литературе имеются указания о применении различных ртутных органических ядов (Hoffmann, 1950). В последнее время появились сведения о применении в качестве эффективного яда в необрастающих красках оловоорганических соединений. Для этой цели используется трибутилоловооксид. «Paint Journal», 1961, на стр. 242 сообщает, что американская фирма («Металс Термит Корпорейшн») провела у Атлантического побережья около Майами испытания необрастающих покрытий на основе трибутилоловооксида, в условиях тропического климата. После 6 месяцев покрытие не обросло. Новое соединение эффективно для защиты от различных обрастающих организмов. Краски готовятся на акриловой, виниловой и алкидной основе. Механизм действия подобных соединений в литературе не описан.

Нами предприняты исследования токсичности для личинок обрастателей металлоорганических соединений олова, кадмия, бария и стронция, поскольку биологическая активность этих соединений до сих пор не испытывалась.

Кадмий близок по своим свойствам к цинку. Он широко применяется в качестве защитного антикоррозийного покрытия и особенно эффективен в морских условиях.

Несмотря на то, что соединения кадмия, а также металлический кадмий обладают значительно большей токсичностью, чем цинк, кадмий более склонен к обрастанию, чем цинк. Объясняется это тем, что кадмий в морской воде более устойчив, т. е. имеет меньшую скорость растворения, чем цинк.

Некоторые моллюски способны концентрировать в своем организме значительные количества кадмия (около $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ кадмия на сухой вес).

Биологическая роль кадмия, являющегося основным компонентом клеток и тканей, до сих пор неясна. Известно, что подобно цинку, он участвует в катализировании ферментативных процессов, ускорении окисления сульфгидрильных групп в дисульфидные и в других процессах.

Олово относится к малотоксичным элементам. Оно содержится во многих пищевых продуктах животного и растительного происхождения. В морской воде олова $3 \cdot 10^{-7}\%$. По данным Паркера, который изучал склонность к обрастанию различных металлических поверхностей, указаны следующие оценки различным металлам: алюминий — 10, железо — 10, свинец — 10, олово — 6, цинк — 0,2 медь — 0. Ла-Кэ (La-Que, 1948) разделил обычные металлы и сплавы по склонности к обрастанию на 3 группы. К третьей группе металлов, наиболее склонной к обрастанию, он отнес олово.

Хотя олово в неорганической форме считается малотоксичным или даже совсем нетоксичным, в виде определенных органических соединений оно может обладать высокой токсичностью. Первое сообщение о токсичности органических соединений олова было сделано Уайтом (Т. Р. White) еще в 1881 г. В 1943 г. в Англии был выдан патент на применение оловоорганических соединений в необрастающих красках (английский патент 578312 (1946)). В последнее время оловоорганические соединения, главным образом, в виде оловотриалкилов, применяются в качестве фунгицидов. Токсичность этих соединений, по мнению Р. Ингана, С. Розенберга, Г. Гильмана, Ф. Рикенса (1962), может быть вызвана ионом триалкилолова или недиссоциированной гидроокисью триалкилолова, образующейся в результате гидролиза.

Стронций в морской воде содержится в количестве от 7,0 до 50 мг/л. Морская вода не насыщена карбонатом стронция, так как его растворимость увеличивается в присутствии нейтральных солей.

Стронций известен как составная часть скелета низших животных. Он широко распространен у морских беспозвоночных: у разных полихет и моллюсков, в скелете иглокожих, в золе ракообразных и в особенности — у асцидий. Незначительные количества стронция участвуют в процессе костеобразования. Повышенное содержание стронция угнетает эти процессы.

Барий содержится в морской воде в ничтожных количествах, его в 4000 раз меньше, чем стронция. Барий найден в теле корненожек, в раковинах различных моллюсков, в скелетах иглокожих, у членистоногих и др. Барий относится к нейтротропным ядам. Несмотря на то, что барий содержится в незначительных количествах в тканях и органах растений и животных, токсичность его высока. Даже в ничтожных количествах барий сильно влияет на гладкую мускулатуру.

Исследования токсичности органических соединений, содержащих указанные элементы, производились нами в лабораторных условиях на личинках белянусов. Результаты испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 5

Действие некоторых металлоорганических ядов на науплиусов белянусов
II—IV стадий

Шифр препарата	Яд, входящий в состав препарата	Время появления первых признаков отравления	Время гибели организма
1. 12/62	Резинат кадмия	3,5 ч.	22 ч.
2. 13/62	Резинат бария	2,5 ч.	8 ч.
3. 15/62	Резинат стронция	3,0 ч.	12—16 ч.
4. 11/62	Резинат — линолеат меди	1 ч.	10 ч.
5. 18/62	Резинат цинка	1 ч.	12 ч.
6. 14/62	Резинат олова	30 мин.	2,5—6 ч.
7. Кр.-12	Цинковая соль анилида салициловой кислоты	1,5 м.	5 м.
8. 19/62	Диэтилоловооксид	2 ч.	4,5 м.
9. 7/62	Дибутилоловооксид	2 ч.	6,5 ч.
10. 6/62	Резинат меди	2 ч.	12,5 ч.
11. 8/62	Линолеат меди	1,5 ч.	6,5 ч.
12. 16/62	Нафтенат меди	1,5 ч.	6,0 ч.

Данные лабораторных испытаний показывают, что наибольшей эффективностью обладает цинковая соль анилида салициловой кислоты. Достаточно высокую эффективность имеют органические соединения олова и резинат бария. Следует отметить, что при лабораторных испытаниях неорганических, а также металлоорганических ядов, имеющих весьма малую растворимость в морской воде, получаются результаты, близкие к испытаниям на стенде в натуральных условиях. Здесь не происходит такого расхождения результатов, которое наблюдается для органических ядов, имеющих повышенную растворимость.

Для сравнения эффективности исследуемых металлоорганических ядов параллельно, в тех же условиях, проводились испытания резината, линолеата и нафтената меди. Эффективность этих материалов неоднократно исследовалась как в лабораторных, так и в натуральных условиях в море.

Сопоставление этих данных показывает, что эффективность резината кадмия, бария и стронция примерно одинакова. Несколько более эффективным следует признать резинат олова. Однако, в какой степени металлоорганические соединения олова могут оказаться полезными для создания необрастающих красок с большим сроком службы, может быть установлено лишь после длительных натурных испытаний.

ВЫВОДЫ:

1. Наиболее эффективными органическими ядами (из числа предложенных НИИУИФ) являются анилид салициловой кислоты, гексахлорциклогексан и паранитрофенол.

2. Для эффективности необрастающих красок с органическими ядами особенно важное значение имеет выбор пленкообразующей основы и нейтральных пигментов.

3. Введенные в состав пластмассовой пленки предложенные НИИУИФ органические яды оказались совершенно неэффективными.

4. ДДТ предохраняет от обрастания баянусами, но, применяемый совместно с медными ядами, снижает выщелачиваемость последних. Под влиянием соединений железа и меди ДДТ склонно к разложению с выделением HCl и переходу в малотоксическое соединение.

5. ДДД по эффективности значительно уступает ДДТ.

6. Исследованы в лабораторных условиях органические соединения стронция, кадмия, бария и олова. Наиболее эффективными оказались соединения олова.

7. Показана высокая эффективность в необрастающих красках анилида салициловой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА:

- Альберт Э., 1953. Избирательная токсичность. И. Л. Москва.
Войнар А. О., 1953. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека.
Долгопольская М. А., 1959. К методике блоконтроля эффективности противообрастающих покрытий. Тр. Севаст. биол. ст., т. XII.
Долгопольская М. А. и Гуревич Е. С., 1960. Токсичность различных ядов, используемых в противообрастающих красках. Тр. Севаст. биол. ст., т. XIII.
Инган Р., Розенберг С., Гильман Г., Рикенс Ф., 1962. Оловоорганические и германоорганические соединения. И. Л.
Мельников Н. Н., Набоков В. А. и Покровский Е. А., 1954. ДДТ, свойства и применение. Госхимиздат, Москва.

- Морское обрастание и борьба с ним. 1957. Воениздат, Москва.
- Hoffmann C., 1950. Beiträge zur Kenntnis der Wirkung von giften auf Marine Organismen. Kieler Meeresforschungen, Bd. VII, Heft. I.
- Kühl, H., 1949. Ueber die Wirkung von Kontaktinsektiziden in Bewuchsschutzanstrichen. Leipzig.
- La Kue F. L., 1948. Behavior of Metals and Alloys in sea water. Corrosion Handbuck. New-York.
- Marchand J. F., 1946. DDT as a Marine Antifouling Agent, Science. vol. 104, 2691.
- Paint Journal, 1961, N 99.
- Parker G. H., 1924. The Growth of marine animals on submerged metals. Biol. Bull., vol 47, N 3.
- Seagren G. W., Smith M. H., Young G. H., 1945. The comparative Antifouling efficacy of DDT. Science, vol. 102, 2652.
- White T. P., 1881. Arch. Exp. Pathol. Pharmakol. Naunyn-Schmeideberg's, 13, 53.
-