

579:62-757.7(262.5)

Г64

Ю.А.ГОРБЕНКО, Ю.Л.КОВАЛЬЧУК, И.И.КРЫШЕВ

# ДЕЙСТВИЕ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК НА МОРСКИХ ОБЪЕКТАХ



НАУКОВА ДУМКА

ПРОВ 98

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

Институт биологии южных морей им. А.О.Ковалевского

Ю.А.ГОРБЕНКО, Ю.Л.КОВАЛЬЧУК, И.И.КРЫШЕВ

---

**ДЕЙСТВИЕ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК  
НА МОРСКИХ ОБЪЕКТАХ**

Институт биологии  
южных морей АН УССР

БИБЛИОТЕКА

№ 36996

Киев Наукова думка 1991



**ДЕЙСТВИЕ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК НА МОРСКИХ ОБЪЕКТАХ / ГОРБЕНКО Ю.А., КОВАЛЬЧУК Ю.Л., КРЫШЕВ И.И.; Отв. ред. Миронов О.Г.; АН УССР. Ин-т биологии южных морей им. А.О.Ковалевского. — Киев : Наук. думка, 1991. — 100 с. ISBN 5-12-002072-0.**

В монографии рассматриваются био- и абиотические факторы окружающей среды и микроперифитона, определяющие действие медьсодержащих красок, защищающих различные объекты от морского обрастания. Представлен механизм работы противобрастаемых красок в море. Определен видовой состав микроорганизмов, обитающих на красках, способствующих выделению биоцида — меди. Математическими методами описан характер взаимосвязи объектов и предметов исследования.

Для гидробиологов, экологов, микробиологов.

Ил. 17. Табл. 24. Библиогр.: с. 92—97.

Ответственный редактор О.Г.МИРОНОВ

*Утверждено к печати ученым советом  
Института биологии южных морей им. А.О.Ковалевского*

Редакция биологической литературы

Редактор Т.Л.Горбань

Г 1903040100-394  
М221 (04) -91 330-91

ISBN 5-12-002072-0

© Ю.А.Горбенко,  
Ю.Л.Ковальчук, И.И.Крышев, 1991

Проблема биоповреждений, вызываемых растениями, животными, птицами и микроорганизмами, связана с ежегодно увеличивающимися потерями оборудования, техники, приборов, материалов, металла и продуктов, размеры которых в нашей стране исчисляются миллиардами рублей в год. Обрастание судов и гидротехнических сооружений — важная составляющая этой проблемы, ежегодный ущерб от которой в СССР достигает десятков и сотен миллионов рублей, так как оно является причиной падения скорости судов, засорения, перегрева и преждевременного износа их систем и двигателей (Андреюк, 1982).

Главным средством борьбы с обрастанием пока остаются противообрастаемые покрытия, содержащие биоциды минерального, органо-минерального или органического состава.

Общепринято, что эффективность действия противообрастаемых покрытий зависит, с одной стороны, от их толщины и интенсивности отдачи ядовитых компонентов краски, например ионов меди, которая регулируется свойствами пленкообразующей основы, с другой — от воздействия факторов окружающей среды на покрытие, особенно морских бактерий (Горбенко, 1968; Долгопольская, 1970).

Известная классификация противообрастаемых красок, составленная Е.С.Гуревич, Е.В.Искрой и Е.П.Куцеваловой (1978) с учетом новых типов покрытий, предусматривает деление красок на два класса в зависимости от пути выщелачивания ядов.

В I класс, включающий 2 типа красок (контактного действия и диффузионных), входят покрытия, из которых биоциды выделяются без растворения пленкообразующей основы или взаимодействия ее с морской водой. Этот класс красок изучен достаточно полно.

Гораздо больший интерес для наших исследований представлял II класс красок, в котором биоциды выделяются в результате растворения основы краски. К нему относятся три типа противообрастаемых красок. 1-й тип — в растворимой основе красок содержатся растворимые биоциды (к этому типу относятся обычные лаковые краски, содержащие канифоль, холодного нанесения). 2-й тип — основа красок разрушается бактериями, а биоциды выделяются в воду (это термопластичные противообрастаемые краски — ТПК, горячего нанесения).

3-й тип — эрозионно-неустойчивая основа красок разрушается потоком морской воды (биоцид органо-минеральное соединение, входящее в состав основы — самополирующиеся краски).

Нами для изучения механизма действия в море выбраны ТПК (II класс, 2-й тип красок) по следующим причинам: они хорошо защищают суда от обрастания; при наблюдениях за действием ТПК в море четко прослеживается воздействие бактерий-гетеротрофов; ТПК можно изготовить в лабораторных условиях. Рецептуры ТПК нуждаются в модификации, улучшении состава и свойств, поэтому требуются более дешевые и менее дефицитные по сравнению с закисью меди биоциды.

В отечественном судостроении для защиты подводной части судов от коррозии и обрастания применяются в основном многослойные комбинированные схемы на основе жидких лакокрасочных материалов, наносимые в холодном состоянии. Ими покрывают хорошо очищенную от прежней окраски и обрастания поверхность корпуса судна с помощью кистей, валиков или краскораспылителей. Вначале наносится грунтовка, обычно одним слоем. После высыхания грунтовки поверхность кладут несколько слоев противокоррозионной краски, причем каждый последующий слой — после высыхания предыдущего. Завершают окраску нанесением нескольких слоев противообрастаемого покрытия (Гуревич, Искра, Куцевалова, 1978).

Главными недостатками описанных выше схем окраски являются: необходимость нанесения относительно большого количества слоев; длительность сушки; ручной способ окрашивания. К сожалению, это нередко приводит к нарушению технологии окраски подводной части судов, а следовательно, и к малому сроку действия красок против обрастания. Так, теоретически некоторые схемы могут быть эффективны против обрастания в течение 36—42 мес (Гуревич, Искра, Куцевалова, 1978), а фактически на практике они действуют не более 2 лет.

Нашими исследованиями показано, что для подводной части некоррозийных судов более подходят твердые краски, на основе термopластичных композиций, изготовленные из канифоли и парафина с закисью или окисью меди, не содержащие органических биоцидов и растворителей. Они обеспечивают одновременную защиту как от коррозии, так и от обрастания; наносятся на грунтовку одним слоем.

Использование схем окраски на основе ТПК позволяет, незначительно загрязняя окружающую морскую среду, сократить трудоемкость окрасочных работ, повысить производительность труда за счет уменьшения количества слоев окраски и механического ее нанесения, тем самым улучшить санитарно-гигиенические условия труда маляров, а главное увеличить междоковое эксплуатационное время судна до 5 лет.

Ежегодный экономический эффект от применения ТПК составляет примерно 5 руб. на 1 м<sup>2</sup> окрашиваемой поверхности. Расширение применения ТПК в отечественном судоходстве, на наш взгляд, является



важной народнохозяйственной задачей. Следует отметить, что до настоящего времени закономерности поведения большинства противообрастаемых покрытий в море и механизмы их действия почти не изучены. Отсутствуют данные о влиянии факторов среды на действие ТПК в море и тех взаимосвязях, которые возникают между поверхностью противообрастаемого покрытия и микрообрастанием, начиная с формирования первичной бактериальной пленки, являющейся сообществом перифитонных микроорганизмов (СПМ) (Горбенко, 1969, 1974).

При изучении влияния морских микроорганизмов на жидкие противообрастаемые краски холодного нанесения на хлорвиниловой основе, относящиеся ко II классу 1-го типа (Долгопольская, Шапиро, Горбенко, 1961; Горбенко, 1968, 1977; и др.). Авторами показано, что, развиваясь на поверхности таких покрытий, гетеротрофные бактерии в качестве источника питания используют их органическую основу, выделяя при этом продукты метаболизма. Особый интерес представляют карбонаты. Они отлагаются на поверхности противообрастаемых покрытий и не растворяются в морской воде, оказывая при этом влияние на интенсивность выделения биоцидов в окружающую среду. Каннифоль и парафин, входящие в состав ТПК, — хорошие источники углерода и энергии для гетеротрофных бактерий (Горбенко, 1981), в то же время к соединениям меди они довольно устойчивы (Морское обрастание..., 1957).

При выполнении исследований необходимо было выявить механизм действия ТПК в условиях моря; роль морских гетеротрофных бактерий, их метаболитов и факторов морской среды в этом процессе, которые более эффективно действуют на органическую основу ТПК и биоцид — медь; дать практические рекомендации по совершенствованию рецептур композиций ТПК.

При выполнении указанных исследований применен системный подход, основанный на многолетних наблюдениях за динамикой действия ТПК в море. Взаимосвязи компонентов биосистемы с противообрастаемыми покрытиями изучали с помощью математических методов и в эксперименте.

## МОРСКИЕ ПЕРИФИТОННЫЕ БАКТЕРИИ КАК ФАКТОР БИОПОВРЕЖДЕНИЯ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК

### 1.1. БАКТЕРИАЛЬНАЯ СЛИЗИСТАЯ ПЛЕНКА

Все предметы, погруженные в воду в любой части Мирового океана, уже через несколько суток покрываются слизистой пленкой бурого или темно-серого цвета. Ее образуют морские микроорганизмы, главным образом бактерии и диатомовые водоросли — микрофиты. В пленке, кроме слизи, развиваются простейшие организмы, синезеленые водоросли, проростки макрофитов, адсорбируются микроэлементы и различные частицы из окружающей среды, откладываются карбонаты (ZoBell, 1943, 1946; Морское обрастание..., 1957; Горбенко, 1963; Corpe, 1976; Brushwelly, 1979).

Видовой состав микроорганизмов, образующих бактериальную слизистую пленку, представлен в ранних работах К.Зобелл (ZoBell, 1943, 1946). Бактерии брали с подвешенных в морской воде стеклянных пластин, из них 74 % оказались способными прикрепляться к предметам. Авторами была выделена и изучена 21 типичная и характерная их форма. Все бактерии оказались грамотрицательными палочками разной длины. Четыре формы имели капсулы; спорообразующих форм и специальных организмов прикрепления не обнаружено.

Составлен список (Горбенко, 1977) 88 видов диатомовых, 66 видов бактерий, составляющих слизистую пленку на нейтральных поверхностях, а также была дана информация о простейших организмах. Приведен общий химический состав бактериальной слизистой пленки перифитонных микроорганизмов, состоящей из морской воды (70—80 %) и сухого вещества, включающего органические (5—6 %), нерастворимые зольные вещества (15—18 %) и морские соли (5—6 %). Содержание органических веществ в пленке в течение года варьировало в значительных пределах. Так, в холодное время оно снижалось, а в течение лета повышалось от 10 до 25 % сухой массы пленки. В зольных веществах обнаружены 11 катионов, 5 анионов и 20 микроэлементов.

тов, постоянно находящихся в соскобах пленки (кальций, натрий, железо, калий, марганец и др.). В пленке определено количество углеводов, белков и липидов. Показано, что углеводы составляют 8–30 мг на 100 мг органического вещества, белки — 25–35, липиды — 45–60 мг в зависимости от сезона года (Бобкова, 1982).

Процессы оседания бактерий и формирование бактериальной слизистой пленки на нейтральных поверхностях погруженных в море предметов изучены достаточно полно (Горбенко, 1963; Долгопольская, 1970; Долгопольская, Гуревич, Горбенко, 1972; Characklis, 1973; Dickman, Castelly, 1976; Taylor, Evans, 1976).

Первоначальное оседание перифитонных микроорганизмов происходит в результате адсорбции (Звягинцев, 1962, 1973). Механизм взаимодействия микробных клеток с твердой поверхностью выяснен далеко не полностью; очевидно, важную роль в этом процессе играют электрические свойства микроорганизмов и адсорбентов (Гвоздяк, Чеховская, 1976).

Энергия поверхности раздела зависит от природы твердого тела и состава жидкой фазы — морской воды. В этой системе самопроизвольно протекают процессы, ведущие к снижению поверхностной энергии: присоединение или адсорбция материалов, обладающих свойством снижать энергию поверхности раздела (Characklis, 1973).

При очень низкой первоначальной поверхностной энергии возможность ее отдачи невелика и адсорбция не происходит. Свободная энергия поверхности раздела материал — вода тем выше, чем меньше гидратация. Поэтому для прикрепления микроорганизмов более благоприятны гидрофильные поверхности, чем гидрофобные (Долгопольская, Гуревич, Горбенко, 1972).

Сила сцепления микроорганизмов с поверхностью субстрата значительна. Спустя несколько часов после погружения пластин в воду бактерии, прикрепившиеся к ней, не смывались даже сильной струей воды из водопроводного крана (ZoBell, 1943; Горбенко, 1977).

Клетки прикрепляются к субстрату посредством выделяемой ими слизи (Characklis, 1973; Toylor, Evans, 1976). Бактериальная слизь состоит преимущественно из полисахаридов, включающих декстран, фруктозу, лактозаны и небольшое количество азота. Последний входит в полимеры гиалуроновых кислот или аналогичных соединений. Полисахариды каждого вида бактерий имеют индивидуальную структуру (Characklis, 1973).

Развитие бактериальной слизистой пленки зависит от ряда факторов, в том числе от заряда поверхности, температуры воды, биогенных веществ (ZoBell, 1943; Долгопольская, 1970; Горбенко, 1977), и подчиняется законам биологической сукцессии.

Морские микроорганизмы перифитона представляют собой не просто набор различных микробных форм, а биоценоз — СПМ, биотопом которого является почти любой неживой субстрат в море, на

котором растут микроорганизмы (Хайлов, Горбенко, 1967; Горбенко, 1969, 1977).

Развиваясь на поверхности погруженных в море предметов, СПМ вызывает изменения как в окружающей среде, так и непосредственно на самом предмете. Поселяясь на противообрастаемых красках, СПМ оказывает влияние на их эффективность (Калиненко, Мефедова, 1956). Изучая развитие бактериальной слизистой пленки на противообрастаемых красках НИВК-2 и НИВК-2А, авторы установили, что в 1-е сутки бактерии покрывают краску сплошным слоем, размножаются на ней и в дальнейшем образуют многоярусную пленку из бактериальных клеток. В продуктах метаболизма бактерий были обнаружены карбонаты. При исследовании сильно разбавленных растворителем красок, авторам не удалось показать как токсичные компоненты влияют на механизм оседания клеток.

При изучении окрашенных и неокрашенных стеклянных пластин, погруженных в морскую воду специального аквариума (Горбенко, 1963), было установлено, что через 1 сут бактерии оседают примерно в одинаковых количествах на окрашенных и контрольных пластинах — от единичных палочек до нескольких десятков в поле зрения люминесцентного микроскопа, что составляет  $2-8 \cdot 10^6$  клеток на пластине. После 3 сут экспозиции в морской воде на красках ХВ-53, ХС-79 и НИВКах бактерий стало в десятки раз больше, чем на чистом стекле, что свидетельствует о резистентности бактерий к токсическим веществам. При этом на неокрашенной пластине наблюдалось большее разнообразие форм колоний, чем на пластинах с ХВ-53 и ХС-79.

В составе пленки, которая появляется на противообрастаемых медьсодержащих красках, обнаруживаются соединения меди. Вероятно, пленка служит регулятором диффузии токсического вещества из противообрастаемой краски.

Как показано исследованиями А.З.Шапир (1963), медь находится в пленке не только в связанном, но и в свободном состоянии. При этом установлено, что накопление связанной меди происходит быстро и активно, в то время как отдача идет слабо и медленно. Возможно, этому способствует то обстоятельство, что медь, аккумулируясь в телах бактерий, по мере их отмирания и разложения освобождается и накапливается в растворе (Долгопольская, Гурвич, Шапиро, 1960).

Соединяясь с продуктами метаболизма бактериальной слизистой пленки, она, очевидно, образует различные органические комплексы. В результате опытов по изучению взаимодействия ионов меди с продуктами разложения растительных остатков показано, что в первый период инкубации 50 % меди в осадке представлено металлоорганическими комплексами, число которых увеличивалось, составляя до 80 % общего количества меди в осадке. Остальную часть составляли вещества, растворимые в слабой кислоте (Илялетдинов, Энкер, Якубовский, 1976). В различных фракциях органического вещества сли-

зистой пленки большая часть меди, содержащаяся в ней, растворялась морской водой (40—60 %), практически вся медь — в разбавленном растворе соляной кислоты. Около 10 % связанной меди растворялось в эфире и спирте. Эти результаты позволили предположить, что в пленке находится незначительное количество органических соединений меди (Морское обрастание ..., 1957).

Многие исследователи, выясняя механизм действия противообрастаемых красок, изучали влияние на них морских бактерий в опыте и контроле по разнице в численности бактериальных клеток, по количеству потребленного кислорода либо выделенного  $\text{CO}_2$ , т.е. косвенными методами. Вероятно, поэтому в выводах, касающихся данного вопроса, первоначально они пришли к противоречивым мнениям.

Некоторые авторы считают, что бактерии, формирующие слизистую пленку, способствуют повышению токсичного действия красок, поскольку основной компонент противообрастаемых красок — канифоль под действием бактерий разрушается в морской воде быстрее, чем без них (Морское обрастание ..., 1957).

В.О.Калиненко и Н.А.Мефедова (1956) высказали предположение, что бактериальная пленка, напротив, блокирует токсическую поверхность красок и тем самым снижает ее эффективность.

Изучая разрушение пленкообразующей основы противообрастаемых красок по потере массы вещества и интенсивности поглощения кислорода бактериями в течение 5 сут, Н.Старки (Starkey, 1957) пришел к выводу, что глифталевая смола разлагается, а виниловые смолы нет.

В то же время М.А.Долгопольской, А.З.Шапино и Ю.А.Горбенко (1961) установлено, что виниловые соединения устойчивы к воздействию бактерий только в первые 5 сут, позже они используются бактериями в качестве источника углерода.

Показано (Долгопольская, Гуревич, Горбенко, 1972), что пленка может оказывать либо положительное, либо отрицательное влияние на эффективность покрытий в зависимости от характера пленкообразующей основы. Авторы разделили основу красок на два типа: повреждаемую морскими бактериями и малоповреждаемую. К первому типу относятся льняное масло, алкидные и фенольные смолы, парафин, каучуки, канифоль, полиизобутилен и другие вещества; ко второму — каменноугольный лак, галовакс, хлорированный стирол, оловоорганические полимеры.

В противообрастаемых красках с повреждаемой основой и без бактерицидных добавок пленка способствует отдаче ядов в воду. При малоповреждаемой основе и наличии бактерицидов эффективность противообрастаемой краски может зависеть от других факторов: природы и объемной концентрации ядов, а также физико-химических характеристик среды (Dolgopolskaya, 1968).

Таким образом, морские бактерии, образующие бактериальную



слизистую пленку на противообрастаемых красках и входящие в состав сообщества перифитонных микроорганизмов, являются важным биологическим фактором, влияющим на действие этих красок в море.

Отметим, что некоторые сведения о бактериях на красках относятся только к обычным жидким краскам — виниловым, масляно-канифольным и другим (например, ХВ-5153, ХС-79, НИВК) на полимерной основе, содержащей незначительное количество канифоли.

В рассмотренных работах не освещено, каким образом происходит развитие бактерий на поверхности ТПК, как влияют перифитонные микроорганизмы на действие этих композиций в море, какие изменения происходят на их поверхности в период нахождения в морской воде.

## 1.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОРСКИМИ БАКТЕРИЯМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ КРАСОК

Развиваясь на поверхности предметов, погруженных в морскую воду, как указано выше (см. разд. 1.1), СПМ вызывает изменения в окружающей среде и непосредственно на предмете. Воздействие на окружающую среду проявляется посредством трансформирования растворенного в морской воде органического вещества (РОВ), изменения pH и продуцирования витаминов (например,  $B_{12}$ ). Кроме того, в пленке СПМ накапливаются биогены, карбонаты, макро- и микроэлементы (Горбенко, 1977).

Изменения предметов, состоящих из органических материалов, происходят в основном за счет их утилизации. Трудно найти такие органические вещества, включая многие органические яды, которые в той или иной мере не утилизируются бы бактериями. Подвергаются воздействию СПМ и противообрастаемые краски.

В состав современных красок входят различные органические вещества (канифоль, парафин, церезин), синтетические смолы (сополимер винилхлорид-винилацетат, перхлорвиниловая, глифталевая и др.). Перечисленные компоненты могут потребляться морскими микроорганизмами благодаря универсальности действия и активности их ферментативных систем, что доказано на примере многих органических веществ (Долгопольская, Гуревич, Шапиро, 1960; Долгопольская, Шапиро, Горбенко, 1961, 1968).

Сообщение о микробном разрушении парафинов появилось в литературе еще XIX в: М.Майоши (Miyoshi, 1895). Автором было обнаружено усиленное флавинообразование при развитии на твердых парафинах микроорганизмов рода *Candida*. Был выделен штамм *Candida tropicalis*, образующий значительное количество рибофлавина только при росте на твердых парафинах, начиная с парафинов  $C_{20}$ .

Позднее появились данные о биоразрушении углеводов пара-

финового ряда (Осницкая, 1946; Таусон, 1950; Бирштехер, 1957; Штурм, 1958; Розанова, 1967; Klug, Markovetz, 1971; Traxler, 1973; и др.).

Е.И.Квасников, А.М.Журавель и Т.М.Клюшникова (1971) показали, что термофильные бактерии рода *Bacillus* обладают способностью усваивать индивидуальные углеводороды с длиной углеродной цепи от  $C_{10}$  до  $C_{24}$  включительно.

А.Е.Крисс (1959) и О.Г.Миронов (1971) считают, что значительная роль в разрушении углеводородов в природе принадлежит микроорганизмам из таксономически близких родов *Streptomyces*, *Nocardia*, *Mycobacterium*, *Corynebacterium* и *Brevibacterium*. Используя углеводороды благодаря наличию адаптивных энзимов, они обычно развиваются и на других субстратах.

А.Л.Барковский, А.Д.Осипенко, М.Ю.Кнороз и др. (1982), исследуя способность микроорганизмов различных групп разрушать ксенобиотики, установили, что представители рода *Pseudomonas* активно разлагали *n*-парафины.

Представители родов *Achromobacter* и *Pseudomonas* окисляли углеводороды в процессе денитрификации при слабом доступе воздуха (Работнова, Улубекова, Магнитская, 1950). Развитие культур ускорялось при повторных пересевах на углеводороды. Процесс денитрификации не сопровождался подщелачиванием среды. Бактерии располагались в виде пленки на поверхности углеводородов.

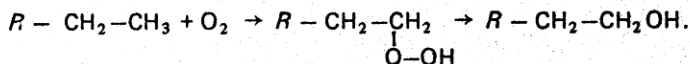
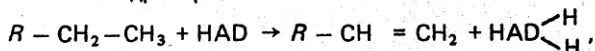
Процесс биоокисления зависит от состава углеводородов. Так, бактерии *Bacterium aliphaticum* окисляют *n*-гексан, *n*-октан, декан, гексадекан, триоконтан и тетрактан, в то время как *Bacterium raffinicum* — только члены этого рода с наибольшим числом атомов углерода, начиная с гексадекана (Warhmann, 1962). Избирательную способность проявляют также грибы и дрожжи при окислении *n*-алканов в качестве субстрата окисления (Lowery, Foster, Jurtahuk, 1969).

Большая работа по изучению углеводородокисляющих микроорганизмов проведена О.Г.Мироновым (1969—1971, 1977) и А.А.Лебедь (1981). Выделенные ими из морской воды нефтеокисляющие микроорганизмы были отнесены к основным родам *Pseudobacterium*, *Pseudomonas*, *Bacterium*, *Vibrio* и *Achromobacter*.

Парафиновые углеводороды ( $R - CH_2CH_3$ ) начинают окисляться преимущественно с одной из конечных метильных групп, углеводород превращается в первичный спирт. Кислород включается в систему с помощью ферментов и цитохромной системы. В последующих измерениях спирт переходит в альдегид, ацетальдегид — в жирную кислоту (Кузнецова, 1965).

Разрушение углеводородов под действием микроорганизмов идет по следующей цепи реакций: предельные углеводороды → непредельные углеводороды → спирты → кетосоединения → жирные кислоты → углекислый газ и вода (Вольф, Ткаченко, 1973).

Наиболее вероятные варианты окисления парафиновых углеводов, по мнению В.Е.Синельникова (1980), — дегидрогенизация и образование гидроперекисей:



Биоразрушение указанных парафинов происходит как в аэробных условиях, способствующих окислению кислородом воздуха (Осницкая, 1946), так и в анаэробных — в результате окисления связанным кислородом (Мейсель, Медведева, Козлова, 1976).

Таким образом, бактерии, потребляя органическую пленкообразующую основу ТПК, состоящую из парафина, канифоли и других веществ, могут оказывать влияние на эффективность красок за счет изменения структуры их поверхностного слоя, оголяя биоциды. При этом бактериальные организмы очень устойчивы к большинству органических ядов и способны использовать многие из них в качестве питательных веществ, в том числе атропин, стрихнин, фенилацетат, бруцин и другие, как источник углерода и азота (Bellet, Daniele, 1962).

### 1.3. НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

ТПК относятся к особой группе красок, не содержащих растворителей. При нормальной температуре они имеют твердую массу, похожую на сургуч.

В литературе приводятся названия и некоторые характеристики термопластичных композиций: "Моравия", М-142, "Хот-пластик", 42-3, 19-92, 15 ПР, 15 НРМ и другие применяются в США, Италии, Франции и ФРГ; ЯН-7А, ТПК-868 — в СССР (Морское обрастание ..., 1957; Янов, 1962; Еременок и др., 1970; Искра, Федоров, Кривенко, Мариновский, 1970; Ellinger, 1970). В последние годы в зарубежной литературе сведения о них встречаются редко. Сообщалось, что на зарубежном рынке имеется ТПК 423 (Искра, 1964), во Франции плаврыбзаводы окрашиваются Хот-пластиком (Искра, Федоров, Кривенко, Мариновский, 1970), в Польше и Японии разрабатываются ТПК, для нанесения на переменную ватерлинию.

Как правило, рецепт изготовления ТПК прост (его усложнение положительного эффекта не дает). В состав этих красок в основном входят канифоль (пленкообразующее начало) и высокомолекулярные добавки — парафин, церезин, полиизобутилен, которые регулируют водопроницаемость и степень выщелачивания токсичных компонентов, а также пластифицируют покрытие, снижая его хрупкость.

Токсичным началом этих композиций являются соединения меди — окись, закись, резинаты, нафтены, олеаты в сочетании с инертными наполнителями, например силикатом магния. В некоторых составах используются стеариновая кислота, парижская зелень и окись ртути. В табл. 1 приведены основные составляющие некоторых термопластичных композиций.

Т а б л и ц а 1. Состав (%) основных компонентов некоторых ТПК

| ТПК     | Компонент ТПК |              |                                   |
|---------|---------------|--------------|-----------------------------------|
|         | Кани-<br>фоль | Пара-<br>фин | Биоцид (закись<br>или окись меди) |
| 42-3    | 28            | 36           | 36                                |
| 19-92   | 40            | 24           | 28                                |
| ЯН-7А   | 58            | 14           | 20                                |
| ТПК-868 | 43            | 9            | 40                                |

Разработанная в США краска 15 НРМ, содержащая церезин, наносится при температуре 150 °С слоем толщиной 650 мкм по трехслойному антикоррозионному покрытию; расход краски по этой технологии составляет 850–1000 г·м<sup>-2</sup>. При толщине покрытия 500–750 мкм срок его защитного действия составляет 2–5 лет (Морское обрастание ..., 1957).

В СССР Н.А.Яновым разработана ТПК ЯН-7А, а Е.В.Искрой — ТПК-868 (табл. 2). Свойства и методы нанесения красок подробно описаны авторами (Янов, 1951, 1962; Искра, Вахрамеев, 1953; Янов, Бреславец, 1961; Литвиненко, Фаворов, 1967).

ТПК применяются для защиты от коррозии и обрастания подводной части стальных судов в процессе их эксплуатации и консервации; для защиты от обрастания, древоточцев, набухания и гниения подводной части деревянных судов.

Сведения, содержащиеся в литературных источниках, позволяют отметить преимущества ТПК по сравнению с обычными противообрастаемыми красками:

- ТПК наносятся в один слой по грунту, что сокращает трудоемкость окраски подводной части судов в среднем в 2,5 раза (Самострелова, Ганенко, Метельская, 1978); они обеспечивают более длительную защиту не только от обрастания, но и от коррозии;
- не требуют сушки, так как застывают в течение 3–5 мин;
- нетоксичны при нанесении и менее огнеопасны по сравнению с жидкими противообрастаемыми красками, так как не содержат органических растворителей, что позволяет механизировать процесс их нанесения на подводную часть корпуса судна;
- твердое состояние при обычной температуре обеспечивает простоту хранения (практически он не ограничен) и транспортировки;
- при повторных докованиях не требуют полного перекрашивания за счет большого запаса токсина, достаточно лишь восстановить покрытие на тех участках, где оно разрушено;
- обеспечивают санитарно-гигиенические нормы труда при подготовке судов к окрашиванию при доковом ремонте.

**Т а б л и ц а 2. Физико-химические показатели термопластичных композиций ЯН-7А и ТПК-868**

| Показатель                       | ЯН-7А          | ТПК-868           |
|----------------------------------|----------------|-------------------|
| Цвет                             | Шоколадный     | Красно-коричневый |
| Плотность, г·см <sup>-3</sup>    | 1,2            | 1,5               |
| Вязкость по ВЗ-4, с              | 40–50 (140 °С) | 40–50 (180 °С)    |
| Температура, °С                  |                |                   |
| размягчения по методу            |                |                   |
| "кольцо и шар"                   | 40             | 45                |
| плавления                        | 55             | 60                |
| кипения                          | 140            | 180               |
| для нанесения                    | 120–140        | 160–180           |
| Время застывания при 20 ±        |                |                   |
| ± 2 °С, мин                      | 5              | 6                 |
| Толщина однослойного по-         |                |                   |
| крытия, мкм                      | 1000–1500      | 1000–1500         |
| Расход краски, г·м <sup>-2</sup> | 1200–1800      | 1500–2000         |

Такие недостатки, как хрупкость при низких температурах, относительно большой расход материала на единицу поверхности (1,0–1,5 кг·м<sup>-2</sup>), низкая температура плавления и относительная трудность нанесения на корпус судна при температуре 120–140 °С, не умаляют достоинств термопластичных композиций, которые успешно применяются в отечественном судостроении, особенно при покраске рыбодобывающих судов, принося ежегодный экономический эффект до 2,0 млн руб. (Самострелова, Ганенко, Метельская, 1978; Климова, Гоман, Старостина, 1979).

Нам не известны работы, посвященные изучению механизма защитного действия термопластичных красок от обрастания. Однако встречаются сообщения, не подтвержденные достаточно убедительными данными. Некоторые авторы при обсуждении механизма защитного действия ТПК придерживаются обычной схемы, принятой для объяснения такового жидких противообрастаемых красок (Искра, Куцвалова, 1974). Она сводится к следующему.

Большинство традиционных противообрастаемых красок, кроме ядов (закиси меди, окиси ртути, мышьяковистых соединений), содержат канифоль, образующую водорастворимую сетку, из которой закись меди или другие токсические вещества, находящиеся в краске, медленно вымываются и в прилегающем к покрытию ламинарном слое создают летальную для личинок обрастателей концентрацию токсинов. Скорость их выхода регулируется таковой "размывания" пленки краски и растворения самого токсина. Чем больше в покрытии канифоли, тем выше скорость выхода токсинов. С одной стороны, это усиливает противообрастаемые свойства покрытия, с другой — уменьшает срок его службы. Увеличение этого срока требует утолщения слоя покрытия.

Приведенная схема не учитывает биологического воздействия на

покрытие и не подходит для оценки работы ТПК в море, поскольку, как показано выше (см. разд. 1.1), органическая основа ТПК является питательным субстратом для микроорганизмов, поселяющихся на красках, и их роль может быть велика.

Защита от обрастания обусловлена уменьшением толщины термопластичного покрытия и смывом любого вида обрастателей, осевших на поверхности покрытия. Известен факт уменьшения толщины термопластичного покрытия за 23 мес эксплуатации на 500 мкм (Фриж, 1978).

Л.Г.Еременок, С.Н.Попов, В.Ю.Шевченко (1970) утверждают, что ТПК нельзя отнести к группе диффузионных красок или контактных, по классификации Е.С.Гуревича, Г.Я.Терло, Е.И.Гейне, Е.Е.Израильянец (1967). Предполагается, что эффект предотвращения обрастания обусловлен отравлением личинок обрастателей в процессе использования ими парафина или церезина в качестве питательной среды (Еременок, Попов, Шевченко, 1970). Этим своеобразным механизмом противодействия обрастанию авторы объясняют повышенные защитные сроки действия покрытия подводной части корпусов судов термопластичными композициями по сравнению с классическими красками (например, ХВ-5153).

Высказанное предположение не противоречит тому, что морские бактерии используют в качестве питательной среды органические компоненты противообрастаемых красок, в частности твердые углеводороды парафинового ряда, но в нем не учитывается, что этот процесс способствует выделению минеральных ядов из лакокрасочной пленки в морскую воду (Долгопольская, Гуревич, Горбенко, 1972).

Обычно жидкие противообрастаемые краски, наносимые двумя слоями толщиной до 100 мкм, имеют срок защитного действия 12—18 мес. Содержание токсина по массе составляет 40 %. Толщина термопластичных покрытий варьирует от 500 (Морское обрастание ..., 1957) до 2000 мкм (Болотин, Бельчев, 1970) при сроке защитного действия 24—60 мес (Самострелова, Ганенко, Метельская, 1978).

Таким образом, в основном проводились исследования бактериального разрушения канифоли и парафина. Однако этого недостаточно для полной оценки механизма действия ТПК в море. Большинство работ по их изучению посвящены технологическим проработкам и опыту эксплуатации.

В предыдущих исследованиях, направленных на выявление отдельных звеньев механизма действия противообрастаемых красок, не учтены метаболические процессы морских бактерий, в результате которых на ТПК обнаруживаются карбонаты, влияющие на эффективность противодействия этих покрытий обрастанию. Не учтено также влияние факторов внешней среды.

В связи с этим нами поставлена цель — изучить механизм действия ТПК, обеспечивающий ее противообрастаемые свойства, рассмотреть факторы, влияющие на ТПК в море, их роль и взаимосвязь в этом процессе.



## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалы для изучения получены на протяжении 1975—1980 гг., а основные из них — в 1978—1980 гг. в Севастопольской бухте Черного моря. Проведены лабораторные и стендовые испытания различных термопластичных композиций, содержащие 10, 15, 20, 25 и 30 % окиси меди. Контролем служило обрастание на неокрашенной части стеклянных пластин. Эти материалы были дополнены данными об испытании составов ТПК с 20 и 25 % окиси меди и 20 % окиси меди на судах, эксплуатируемых в Атлантике и других океанах. В лабораторных условиях термопластичные композиции изготавливались на специальной установке, сконструированной М.Ф.Слюсарем (рис. 1). В промышленных условиях термопластичная композиция ЯН-7А5 с 25 % окиси меди, будучи оптимальной рецептурой, изготавливалась на Бердянском опытном нефтемаслозаводе (БОНМЗ), ТПК-868 — на фабрике "Химпром" (г. Севастополь), а краска ЯН-7А с 20 % окиси меди — на "Дальзаводе" (г. Владивосток).

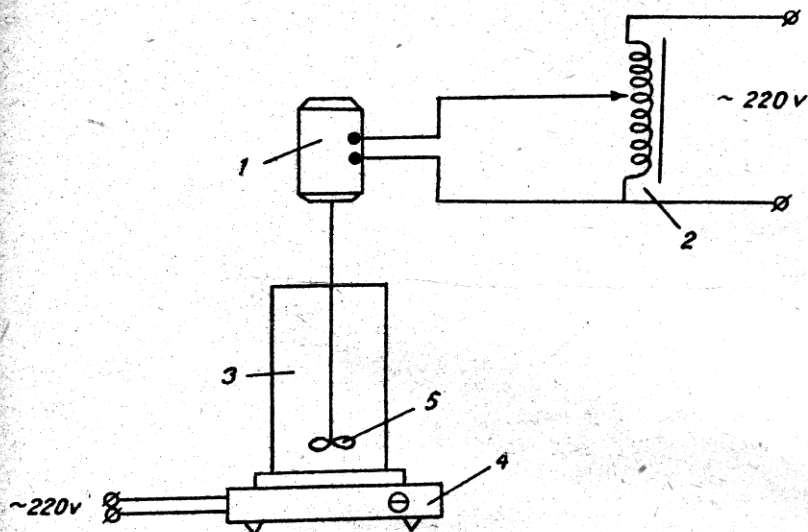
**Объекты исследований (5 факторов):** факторы термопластичной противообрастаемой краски (ФТПК) с церезином и без него; фактор морской среды (ФМС); фактор карбонатного равновесия в море (ФКР); фактор загрязнения (ФЗ); фактор солнца (ФС).

**Предметы исследований (параметры):**

1. ФТПК с параметрами: численность гетеротрофных бактерий (количество колоний на  $1 \text{ см}^2$  ТПК, lg); осаждаемые карбонаты на ТПК (сухая масса слизистой пленки микроорганизмов, %); медь, выделяемая ТПК в воду,  $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{су}^{-1}$ . Кроме того, регулярно вели наблюдения за изменением цвета, ерен биоцида меди и состоянием поверхностного слоя красок (3 основных параметра).

2. ФМС с параметрами: температура морской воды,  $^{\circ}\text{C}$ ; pH; соленость, ‰; фосфор минеральный и общий,  $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ ; растворенный кислород,  $\text{мл} \cdot \text{л}^{-1}$ ; нитраты и нитриты,  $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ ; концентрация РОВ по экстинкции (Е) на волне 260 нм —  $E_{260}$  (9 параметров).

3. ФКР с параметрами:  $\text{CO}_2$  ( $\text{мл} \cdot \text{л}^{-1}$ ),  $\text{HCO}_3^-$  (г-ион  $\cdot \text{л}^{-1}$ ),  $\text{CO}_3^{2-}$  (г-ион  $\cdot \text{л}^{-1}$ ) (три параметра).



Р и с. 1. Схема лабораторной установки для изготовления ТПК:

1 — электродвигатель коллекторный; 2 — автотрансформатор для регулировки оборотов электродвигателя; 3 — бак для варки ТПК; 4 — электроплитка с регулятором нагрева; 5 — мешалка

4. ФЗ — продукты нефти, определяемые хлороформным методом,  $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$  (Горбенко, 1977) (1 параметр).

5. ФС — активность солнца оценивалась по числу Вольфа ( $W$ ) (Бюллетень солнечных данных, 1979—1981 гг.) (1 параметр).

По уровню организации изучаемые объекты и предметы исследований в целом представляют собой морскую биосистему с микроорганизмами, их метаболитами — РОВ СПМ и карбонатами, противообрастаемой краской, компонентами морской среды, загрязнения и солнца. Общее количество основных параметров — 17.

Для изучения биосистемы было проведено 23 серии ежедекадных наблюдений за работой ТПК в море (табл. 3).

Поверхность образцов перед нанесением краски дополнительно матировали и обезжиривали смесью Никифорова (Руководство ..., 1977). Образцы экспонировали в море в прорезиненных шлангах, укрепленных на металлических рамках (Горбенко, 1977). Половину образцов окрашивали, другая была контролем.

Термопластичные составы наносили в расплавленном виде при температуре  $120-140^\circ \text{C}$  на стеклянные образцы размером  $75 \times 25 \times 2$  мм для одомесачных и  $100 \times 50 \times 2$  мм для трехмесячных и годовых серий испытаний.

В ежедекадных наблюдениях за формированием сообщества перифитонных микроорганизмов выявляли характерные признаки разви-

ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ  
ЮНЕСКО И АН УССР

БИБЛИОТЕКА

№ 36996

**Т а б л и ц а 3. Количество стеклянных образцов, окрашенных ТПК**

| Продолжительность пребывания в море одной серии, мес | Количество |               |
|------------------------------------------------------|------------|---------------|
|                                                      | серий      | образцов, шт. |
| 1                                                    | 17         | 765           |
| 3                                                    | 4          | 540           |
| 28                                                   | 2          | 504           |

тия бактериальной слизистой пленки на окрашенной и неокрашенной частях пластин. Кроме того, следили за изменением состояния поверхности покрытий и их структуры под бинокулярной лупой МБС-1 при увеличении  $\times 30-50$ .

Численность гетеротрофных бактерий на краске определяли методом ватных тампонов, используя разведенную агарово-белковую среду с триптическим гидролизатом рыбной муки (Горбенко, 1961). Колонии учитывали на 5-7-е сутки под бинокулярной лупой МБС-1 в пяти полях зрения либо на всей площади поверхности чашки, если колоний было мало. Общее количество колоний рассчитывали на основании известной площади поля зрения и площади чашки. Для определения видового состава гетеротрофных перифитонных бактерий с чистого стекла (контроля) и ТПК сделано 168 посевов.

Чистые культуры этих микроорганизмов выделяли посевом накопительной культуры на среде Ю.А.Горбенко (1961). Культуральные и физиолого-биохимические свойства бактерий исследовали по общепринятым методикам (Практикум по микробиологии, 1976). Все среды, за исключением безазотистой среды Эшби, готовились на морской воде (Горбенко, 1966). Морфологические особенности бактерий изучали у 18-20-часовых культур при помощи микроскопа МБР-3 с фазово-контрастным устройством и иммерсией при увеличении  $\times 1350$ , а также электронного микроскопа с увеличением  $\times 5000^1$ .

Бактерии идентифицировали до вида по "Определителю Берги" (Bergey's, 1957), используя рекомендации, изложенные в "Кратком определителе бактерий Берги" (1980). Отсутствие специального определителя для морских бактерий вызвало затруднения при определении таксономических групп микроорганизмов.

Количество карбонатов, осаждающихся на поверхности ТПК, определяли микрогазообъемным методом (Горбенко, 1977). Для этого с  $15 \text{ см}^2$  поверхности производили соскоб всего так называемого рабочего слоя ТПК, представляющего собой слизистую пленку микроорганизмов, накопившиеся биоциды, продукты трансформации канифоли и парафина, бактерии. Зная массу  $1 \text{ мл CO}_2$ , выделившегося из соскоба слизистой пленки при определенной температуре, по показаниям бюретки рассчитывали массу карбонатов с  $15 \text{ см}^2$  поверхности и их процентное содержание.

РОВ определяли методом прямой ультрафиолетовой спектроскопии по экстинкции  $E_{260}$  при длине волны 260 нм (Хайлов, Горбенко,

<sup>1</sup> За помощь в работе с электронным микроскопом благодарим сотрудников Харьковского НИИ дерматологии и венерологии.

1967). Концентрация РОВ ( $C_{РОВ}$ ,  $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ) вычислили по формуле  $C_{РОВ} = 50 \cdot E_{260} - 1,5$ ; где  $E_{260}$  — экстинкция на волне 260 нм; 1,5 — величина, соответствующая экстинкции, водно-солевого фона кюветы 10 см (Хайлов, Бурлакова, 1968).

Отрицательный логарифм концентрации водородных ионов морской воды и рН определяли с помощью лабораторного потенциометра ЛПУ-01 со стеклянным электродом (с точностью до 0,04 единицы рН). Содержание биогенных элементов находили по общепринятым методам (Алекин, Семенов, Скопинцев, 1973; Креймер, Бутылкин, 1973; Руководство ..., 1977).

**Определение меди.** Методы определения скорости выделения меди из противообрастаемых покрытий касаются медьсодержащих красок на полимерной основе (Глотов, Гуревич, Гейне, 1964; Гуревич, Глотов, Гейне, 1965; Devoluy, 1967; Икономов, Петрусенко, 1973; Londen, Johnson, Govore, 1975; Kronstein, Denninger, 1976; Виноградова, Залманова, Танеева, Манько, 1979).

Ставший классическим метод выщелачивания противообрастаемых красок в сильно щелочном глициновом растворе в течение 72 ч применяется в основном для красок с нерастворимой или ограниченно растворимой пленкообразующей основой (Глотов, Гуревич, Гейне, 1964). Этот метод непригоден для определения скорости выхода ионов меди из ТПК, так как они не содержат нерастворимых полимерных составных частей, а органическая основа ТПК в щелочном глициновом растворе полностью растворяется. Поэтому скорость выхода ионов меди из ТПК определялась нами по методу, рекомендованному Ленинградским научно-производственным объединением "Пигмент". Он основан на введении диэтилдитиокарбамата свинца в подкисленный раствор, содержащий медь и экстракции полученного комплекса четыреххлористым углеродом. Определение проводили при рН 1,0–1,5.

Диэтилдитиокарбамат меди хорошо растворяется в четыреххлористом углероде, образуя соединение желтого цвета (Колесникова, 1966).

Выщелачивание проводили в специальных стаканах, объем отфильтрованной морской воды составлял 400 мл, время выщелачивания — 1 ч, объем аликвотной части для ионов меди — 50 мл. Фотометрически определяли плотность полученного экстракта и находили концентрацию меди по калибровочной кривой. Скорость выщелачивания ( $X$ ) рассчитывали по следующей формуле:

$$X = \frac{a \cdot V \cdot t \cdot 1000}{V_x \cdot S \cdot C},$$

где  $a$  — количество меди, найденной по калибровочной кривой, мг;  $V$  — общий объем морской воды для выщелачивания, мл;  $t$  — время, 24 ч;  $V_x$  — аликвотный объем раствора после выщелачивания, взятый

для анализа, мл;  $S$  — площадь окрашенной поверхности,  $\text{см}^2$ ;  $C$  — время выщелачивания, ч (Колесникова, 1966). Чувствительность метода составляет 0,1 мкг меди в 1 мл экстракта при толщине фотометрируемого слоя 5 см.

В стендовых условиях на шпиндельном аппарате проверялось влияние скорости потока морской воды на сохранность и защитные свойства покрытий ТПК, а также сравнивалось количество осаждаемых перифитонными бактериями карбонатов в условиях движения и покоя.

В отличие от эксплуатационных условий покрытие, нанесенное на диски, вращалось, а не двигалось поступательно. Возможно, обтекание водой не было безотрывным из-за большого количества оборотов и некоторой шероховатости, однако приближенно можно считать, что скорость обтекания покрытия на дисках увеличивается пропорционально расстоянию от оси вращения и разные участки поверхности дисков испытывали разное воздействие морской воды.

Испытания покрытий при движении, сочетающиеся с постоянным погружением в море, наиболее приближаются к эксплуатационным испытаниям противообрастаемых красок. Глубина погружения дисков, закрепленных на вертикальном валу, 400–800 мм, диаметр 250 мм, величина диаметра прижимной втулки на валу 100 мм. Скорость вращения дисков составляла  $1460 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ , что соответствует линейной скорости на кромках  $19,1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , или 37,4 узла, а у прижимной втулки —  $7,6 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , или 15 узлов.

За один цикл было принято вращение в течение 500 ч. В промежутках между циклами вращения диски подвешивались в море на тросах. После каждого цикла испытаний брали соскоб бактериальной пленки вместе с "рабочим" слоем ТПК с площади  $15 \text{ см}^2$ , повторяя эту операцию шестикратно для каждого образца. Количество карбонатов определялось, как указано выше.

В лабораторных условиях определяли видовой состав бактерий, исследовали изменения, происшедшие с поверхностным слоем краски (цвет ТПК и зерен  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), проводили стендовые испытания на шпиндельной установке для выщелачивания красок с тем, чтобы сравнить работу ТПК в состоянии покоя и движения. Были проведены эксплуатационные испытания на различных судах путем окрашивания отдельных участков их подводной части и даже целого корпуса судна "Советская Украина".

**Статистический анализ** данных проводили двумя методами: математической статистики (среднее, доверительный интервал, существенность различия, парные и частные корреляции); теории временных рядов (взаимные корреляционные функции, критерий сходства корреляций, многомерный, спектральный анализ и др.) (Горбенко, Крышев, 1985). Эти методы применяли не только для сопоставления их возможностей, но и для того, чтобы извлечь больше информации из экспериментальных и натурных данных.

## ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК В МОРЕ

### 3.1. ХАРАКТЕРИСТИКА КРАСОК

Противообрастаемый эффект покрытий, защищающих подводную часть судов и конструкций, в большинстве случаев связан со скоростью выделения (выщелачивания) биоцидов в окружающую морскую воду. Для предотвращения обрастания эта скорость должна быть постоянной и выше определенного критического уровня — для медьсодержащих красок  $8-12 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$  (Морское обрастание ..., 1957; Долгопольская, 1959; Долгопольская, Гуревич, 1960; Долгопольская, Гуревич, Гейне, Щербакова, 1959, 1960, 1970; Гуревич, Долгопольская, Ковтун, 1969, 1978; Saroyan, 1969; Горбенко, 1970; Christie, 1977; Виноградова, Залманова, Танеева, Манько, 1979).

Основным компонентом, обуславливающим выход ионов меди из противообрастаемого покрытия, в том числе из ТПК, как принято считать, является канифоль, состоящая главным образом из смоляных абиетиновых кислот, имеющих общую формулу  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$  (Камшилов, 1965). Эти нерастворимые в воде кислоты растворяются в щелочи с образованием соответствующих солей. Вследствие этого канифоль растворяется даже при очень слабощелочной реакции морской воды ( $\text{pH } 8,1$ ) со скоростью  $100-500 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$  (Морское обрастание ..., 1957).

Возникает вопрос, растворяется ли канифоль только морской водой или дополнительно подвергается воздействию морских бактерий? Для ответа на этот вопрос проверили на биоповреждение морскими бактериями не только обычную канифоль, но и парафин с температурой плавления  $60-65^\circ \text{C}$  (Горбенко, 1981).

Установлено, что потеря массы канифолью в результате воздействия морских микроорганизмов на 10-е сутки экспонирования в 3 раза больше, чем в условиях стерильности, а на 30-е сутки соответственно в 5 раз. В результате биоповреждения микроорганизмами через 10 сут парафин, как и канифоль, потерял в массе также в 3 раза больше, чем

в стерильных условиях, а на 30-е сутки в нестерильных условиях — в 4 раза больше, чем в стерильных.

Следовательно, теряя массу в морской воде, канифоль и парафин разлагаются в основном под влиянием морских бактерий и почти не растворяются в морской воде, т.е. бактерии используют их в качестве углерода. При этом в случае потребления канифоли, например, в среде для культивирования, обнаруживаются в основном кислые продукты — муравьиная, капроновая, молочная, щавелевая, яблочная кислоты, а также ароматические вещества и спирты (Горбенко, 1968). В среде как с парафином, так и с канифолью обязательно имеется углекислота — обычный метаболит бактерий, расщепляющий соединения углерода. Микросреда ТПК в море, вблизи краски, обычно подкисляется. Это свидетельствует, что органическая основа ТПК в значительной мере, если не в основном, используется морскими бактериями. Таким образом, выявлено одно из основных звеньев механизма действия ТПК — влияние морских гетеротрофных бактерий, обитающих на краске, на выделение ею биоцида (меди).

Основной органический компонент ТПК — канифоль, состоящая из смеси абиетиновых кислот, склонна к трансформациям. Главные производные канифоли — это резинаты металлов, являющиеся продуктами замещения карбоксильных групп кислот металлами. Они гидрофобны, плохо растворимы в воде (Шампетье, Рабатэ, 1960) и, очевидно, влияют на эффективность действия противообрастаемых покрытий.

Аналогичными свойствами обладает канифоль в составе ТПК, которые изготавливаются при температуре, превышающей 100 °С. По этой причине их органические компоненты, в частности канифоль, могут реагировать с соединениями (биоцида меди), образуя резинаты.

Для подтверждения данного предположения нами были выбраны различные ТПК с разным количеством закиси и окиси меди в красках, которые были изготовлены на разных заводах и нами в лабораторных условиях. Отобранные пробы ТПК подверглись химическому анализу на содержание резинатов, катионов одно- и двухвалентной меди, а также скорость выщелачивания меди (табл. 4).

На основании результатов анализов установлено (табл. 4), что образование резинатов в ТПК в определенной мере зависит от количественного содержания биоцида — меди. Больше всего их обнаружено в красках ЯН-7А с 20 % окиси меди (1,59—4,60 %). Одновалентных ионов  $\text{Cu}^+$  намного больше, чем в остальных красках, в ТПК-868 с 40 % закиси меди (29,15—29,55 %). Двухвалентных ионов в красках ЯН-7А с 20 % окиси меди обнаруживалось больше (8,47—12,70 %), в них же было и большее количество резинатов. Вместе с тем скорость выщелачивания меди зависела от общего содержания ее биоцида в ТПК. Поэтому для красок ТПК-868 и ЯН-7А с 30 и 40 % меди она была наибольшей (17,20—10,60  $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ). Так, скорость для ТПК с 20 % за-



Т а б л и ц а 4. Влияние термопластичных составов на ионные компоненты меди

| ТПК,<br>биоцид | Метод<br>изготовле-<br>ния<br>краски                    | Но-<br>мер<br>парти-<br>тии | Общее<br>количе-<br>ство<br>биоци-<br>да, % | Количество ионов меди |                  |                                     | Скорость вы-<br>деления меди,<br>мкг.см <sup>-2</sup> .сут <sup>-1</sup> |
|----------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
|                |                                                         |                             |                                             | Cu <sup>+</sup>       | Cu <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> в<br>резина-<br>те |                                                                          |
| ЯН-7А          |                                                         |                             |                                             |                       |                  |                                     |                                                                          |
| окись<br>меди  | Лабора-<br>торный                                       | 1                           | 20                                          | 5,30                  | 12,60            | 1,60                                | 8,10                                                                     |
|                |                                                         | 2                           |                                             | 5,31                  | 12,70            | 1,59                                | 8,09                                                                     |
|                |                                                         | 3                           |                                             | 5,28                  | 12,53            | 1,59                                | 8,08                                                                     |
|                |                                                         | 4                           |                                             | 5,34                  | 12,63            | 1,59                                | 8,15                                                                     |
|                |                                                         | 5                           |                                             | 5,27                  | 12,47            | 1,61                                | 8,24                                                                     |
| закись<br>меди | Лабора-<br>торный                                       | 1                           | 20                                          | 3,04                  | 8,51             | 0,55                                | 8,50                                                                     |
|                |                                                         | 2                           |                                             | 3,02                  | 8,50             | 0,54                                | 8,52                                                                     |
|                |                                                         | 3                           |                                             | 3,06                  | 8,56             | 0,57                                | 8,60                                                                     |
|                |                                                         | 4                           |                                             | 3,05                  | 8,52             | 0,56                                | 8,62                                                                     |
|                |                                                         | 5                           |                                             | 3,01                  | 8,47             | 0,54                                | 8,48                                                                     |
| ЯН-7А          |                                                         |                             |                                             |                       |                  |                                     |                                                                          |
| закись<br>меди | Лабора-<br>торный                                       | 1                           | 30                                          | 3,47                  | 8,14             | 0,52                                | 10,70                                                                    |
|                |                                                         | 2                           |                                             | 3,52                  | 8,23             | 0,55                                | 10,70                                                                    |
|                |                                                         | 3                           |                                             | 3,50                  | 8,26             | 0,53                                | 10,70                                                                    |
|                |                                                         | 4                           |                                             | 3,48                  | 8,18             | 0,51                                | 10,80                                                                    |
|                |                                                         | 5                           |                                             | 3,53                  | 8,20             | 0,55                                | 10,60                                                                    |
| окись<br>меди  | Завод-<br>ской<br>("Даль-<br>завод")                    | 1                           | 20                                          | 1,10                  | 10,00            | 4,56                                | 8,00                                                                     |
|                |                                                         | 2                           |                                             | 1,11                  | 10,11            | 4,58                                | 7,80                                                                     |
|                |                                                         | 3                           |                                             | 1,09                  | 10,09            | 4,60                                | 8,10                                                                     |
|                |                                                         | 4                           |                                             | 1,10                  | 10,01            | 4,52                                | 8,40                                                                     |
|                |                                                         | 5                           |                                             | 1,10                  | 10,03            | 4,57                                | 8,20                                                                     |
| ТПК-868        |                                                         |                             |                                             |                       |                  |                                     |                                                                          |
| закись<br>меди | Про-<br>мыш-<br>ленный<br>(фабри-<br>ка "Хим-<br>пром") | 1                           | 40                                          | 29,40                 | 1,29             | 1,14                                | 17,00                                                                    |
|                |                                                         | 2                           |                                             | 29,35                 | 1,29             | 1,10                                | 17,10                                                                    |
|                |                                                         | 3                           |                                             | 29,15                 | 1,29             | 1,13                                | 16,89                                                                    |
|                |                                                         | 4                           |                                             | 29,55                 | 1,31             | 1,15                                | 16,95                                                                    |
|                |                                                         | 5                           |                                             | 29,41                 | 1,32             | 1,16                                | 17,20                                                                    |

киси или окиси меди составляла 7,80—8,62 мкг.см<sup>-2</sup>.сут<sup>-1</sup>, что сви-  
детельствует о равноценности указанных биоцидов в ТПК при данной  
концентрации.

Для определения взаимосвязи компонентов ТПК нами проведен  
корреляционный анализ. Ниже представлены:

Корреляции количества ионов одновалентной и двухвалентной меди  
с содержанием меди в резиновых соединениях и скоростью выщела-  
чивания ее из красок (по данным табл. 4)<sup>1</sup>

| Параметр                                                                   | Коэффициент корреляции |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Количество ионов двухвалентной —<br>количество ионов одновалентной<br>меди | -0,357                 |
| Количество ионов двухвалентной меди —<br>количество меди в резинах         | 0,576                  |

|                                                                   |        |
|-------------------------------------------------------------------|--------|
| Количество ионов одновалентной меди — количество меди в резинатах | —0,146 |
| Количество меди в резинатах — скорость выщелачивания              | —0,605 |
| Количество двухвалентной меди — скорость выщелачивания            | —0,909 |
| Количество одновалентной меди — скорость выщелачивания            | 0,531  |
| $(n = 25, r_{\min} = 0,369, p = 0,95).$                           |        |

<sup>1</sup> Анализы выполнены на кафедре химии Севастопольского приборостроительного института, за что авторы благодарны сотрудникам кафедры.

Оказалось, что скорость выщелачивания меди находится в отрицательной тесной (почти функциональной) корреляционной связи с количеством двухвалентных ионов ( $r = -0,909$ ), которые, по-видимому, значительно влияют на нее. Чем меньше этих ионов в краске, тем скорость выщелачивания больше, и наоборот. Следовательно, двухвалентные ионы тормозят процесс выделения меди краской. В то же время катионы одновалентной меди способствуют увеличению скорости выщелачивания ( $r = 0,531$ ): чем их больше, тем она выше.

Поскольку количество меди в резинатах состоит почти в тесной отрицательной корреляционной связи со скоростью выщелачивания ( $r = -0,605$ ), очевидно, что резинаты в ТПК препятствуют выделению меди краской.

Вследствие того что содержание двухвалентных ионов в ТПК положительно коррелирует с количеством меди в резинатах, эти ионы также являются фактором, препятствующим скорости выщелачивания, поскольку в составе резинатов в основном находятся двухвалентные катионы.

ТПК с закисью и окисью меди почти с одинаковой скоростью выделяют ионы меди, поэтому можно вводить в ТПК любой из этих биоцидов, что и делали иногда чисто эмпирически. Так, Н.П.Янов (1962) рекомендовал готовить эту краску на медной окалине, являющейся, как правило, окисью меди, которая после кипячения при температуре выше  $100^\circ\text{C}$  может частично превращаться в закись меди. Окись меди дешевле закиси, поэтому ее применение в судостроении имеет существенное значение. Место изготовления ТПК не влияет на их качество (табл. 4).

### 3.2. ТРАНСФОРМАЦИЯ БИОЦИДА МЕДИ В МОРЕ

Для исследования использовали ТПК, экспонированные в море более месяца. Изучали цвет и структуру красок по сравнению с такими, не погружавшимися в море (наблюдения проводили на качест-

венном уровне). При этом регистрировали физико-химические изменения (гидрофильность и гидрофобность) поверхностного слоя термопластичных красок.

Цвет определяли по шкале цветов (Клингзик и Вале, 1932). Через 4 сут все испытуемые составы начали действовать. Об этом можно было судить: а) по изменению смачиваемости поверхностного слоя ТПК, переходящей из гидрофобного состояния в гидрофильное; б) по изменившемуся цвету поверхностного слоя композиций по сравнению с контрольными образцами, не погружавшимися в море. Исходный темно-коричневый цвет и в контроле, и в опыте на протяжении 3 сут после экспонирования в море по шкале цветности полностью отвечал № 90. После 4 сут он стал светло-коричневым и соответствовал уже № 105.

К 30-м суткам на всех изучаемых составах ТПК окраска поверхностного слоя изменилась в основном до зеленовато-бурого цвета (№ 155 или № 175), что связано с развитием на них мощной бактериальной пленки, содержащей преимущественно соединения меди и осадки метаболитов перифитонных бактерий. Там же в более рыхлом пленочном слое располагались прикрепленные и подвижные диатомовые водоросли и бурая слизь, которая находилась сверху.

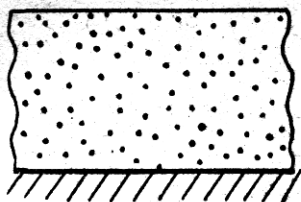
При увеличении срока экспозиции в море составов ТПК с 25 % закиси меди обнаружилось, что изменение цвета их поверхностного слоя прекращается примерно после 30–40 сут. Появление указанной зеленовато-бурой окраски, по-видимому, связано с интенсивным растворением пленкообразующей основы ТПК под действием гетеротрофных бактерий и морской воды. Это явление отмечалось раньше и объяснялось образованием на краске пленки основного карбоната или хлорида меди (Морское обрастание ..., 1957), правда, авторы не знали их происхождение.

Мы считаем, что на поверхности ТПК при постепенном ее "старении" в море происходит процесс трансформации соединений меди в результате взаимодействия краски с бактериями и морской водой. Он начинается, когда частицы, например, закиси одновалентной меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) соприкасаются с водой и медь становится двухвалентной. Коричневая прежде краска от этого изменится на голубоватую.

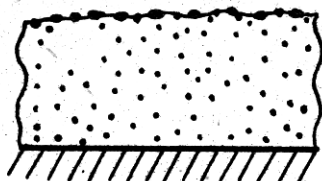
После ряда превращений соединений меди на ТПК, сопровождающихся изменением ее окраски от голубого к синему цвету, краска окрашивается в зеленый цвет. И образование сложных медьорганических молекул на ней, вероятно, на этом кончается.

В течение всего срока испытаний проводились наблюдения за изменением микроструктуры поверхностного слоя ТПК при увеличении бинокуляра в 30 раз ( $\times 30$ ). В связи с остаточными напряжениями в термопластичных композициях с течением времени они могут подвергнуться растрескиванию (Фриж, 1978).

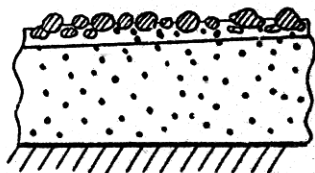
Вместе с тем нам.. в результате многочисленных наблюдений одно-



а



б



в

Р и с. 2. Изменение структуры поверхностного слоя ТПК при экспонировании в море:

а — вид до погружения в море; б — через 20—30 сут, в — через 150 сут

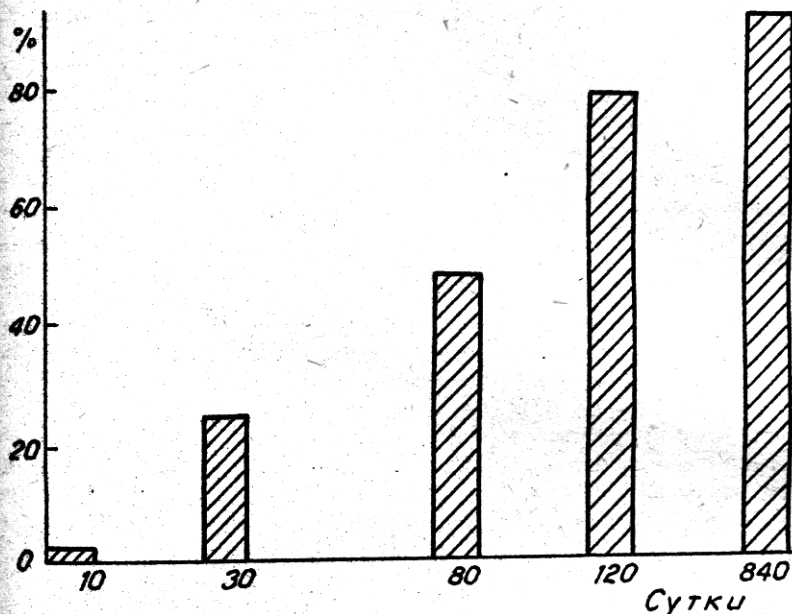
месячных и годовых серий, а также в предварительных опытах по определению оптимальных условий приготовления составов показано, что трещины появляются на экспериментальных образцах, окрашенных ТПК, но приготовленных с отклонениями от технологического режима. На исследуемых композициях, изготовленных нами в лабораторных условиях, в период нахождения их в море трещины и микротрещины не обнаружены.

От растворения бактериями и морской водой пленкообразующей основы частицы закиси меди постепенно оголялись, становились рыхлыми и увеличивались в размере. Очевидно, это происходит из-за образования на их основе молекул медьорганических и, возможно, медьнеорганических соединений (рис. 2).

Четко проследить изменение размеров частиц закиси меди в процессе работы композиции не представлялось возможным, поскольку завод-изготовитель выпускает порошок в широком диапазоне размеров частиц — от 10 до 80 мкм и более. Была предпринята попытка подсчитать соотношение видоизмененных зерен этого соединения меди по отношению к первоначальному состоянию.

После 90 сут пребывания композиций в море на их поверхности обнаруживались частицы закиси меди размером 35—55 мкм, к 150-м суткам наибольший размер достиг 10—150 мкм. В одном поле зрения при увеличении  $\times 30$  до начала испытаний их было 3—4 шт., через 90 сут — 6—8, а к 150-м суткам — 10 шт.

Причина увеличения количества зерен меди на ТПК заключается, очевидно, в следующем. Пленкообразующая основа этой краски, со-  
26

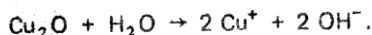


Р и с. 3. Соотношение (%) количества видоизмененных зерен закиси меди в ТПК при экспонировании в море

стоящей из канифоли и парафина, используется морскими бактериями намного быстрее, чем зерна этого биоцида полностью растворяются морской водой в данном слое ТПК. Затем исчезает следующий слой органической основы ТПК, а к зернам предыдущего слоя добавляются таковые с использованного слоя органики и т.п. В результате количество частиц меди на поверхности ТПК может увеличиваться до определенного предела.

Характер расположения частиц закиси меди и их окраска на поверхности ТПК также изменялись во времени. До погружения в море они имели темно-красный цвет (№ 30) и были скрыты в основе композиции. Спустя 10 сут пребывания в море часть из них желтела, и на 30-е сутки доля частиц желто-оранжевого цвета (№ 126) составляла 25–30 %. К 80-м суткам пребывания образцов в море их было 50 %, после 120 сут — 80 %, а к концу испытаний (более 2 лет) почти все частицы биоцида приобрели желто-оранжевый цвет. Это свидетельствует о трансформации с течением времени соединений меди на поверхности ТПК под воздействием морской воды, а возможно, и бактерий (рис. 3).

Согласно литературным данным, закись меди растворяется в морской воде, образуя ион одновалентной меди:



Содержание меди в закиси составляет 88,9 %, а растворимость в воде моря —  $5,4 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  (Попилов, 1972). Что касается растворимости закиси меди в морской воде, то она, по-видимому, больше, так как ион меди соединяясь с хлор-ионом, образует сложные соединения  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$  (Anderton, 1969). Кроме того, при гидролизе иона меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) в морской воде возможно образование пяти соединений двухвалентной меди, из которых представляет интерес  $\text{CuOH}^+$  (Vuceta, Morgan, 1977). С ними, очевидно, связано изменение цвета биоцида на ТПК. Соединяясь с карбонатами, отлагающимися под действием бактерий на поверхности ТПК, гидроксид-ион меди образует основной карбонат меди —  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , количество которого с течением времени возрастает. Фактически вопрос трансформации меди на поверхности медьсодержащих противообрастаемых красок пока изучен недостаточно, хотя его значение велико.

Таким образом, ТПК по растворимости связующего можно отнести к противообрастаемым составам с растворимой и биоповреждаемой пленкообразующей основой ко 2-му типу II класса покрытий (см. Введение).

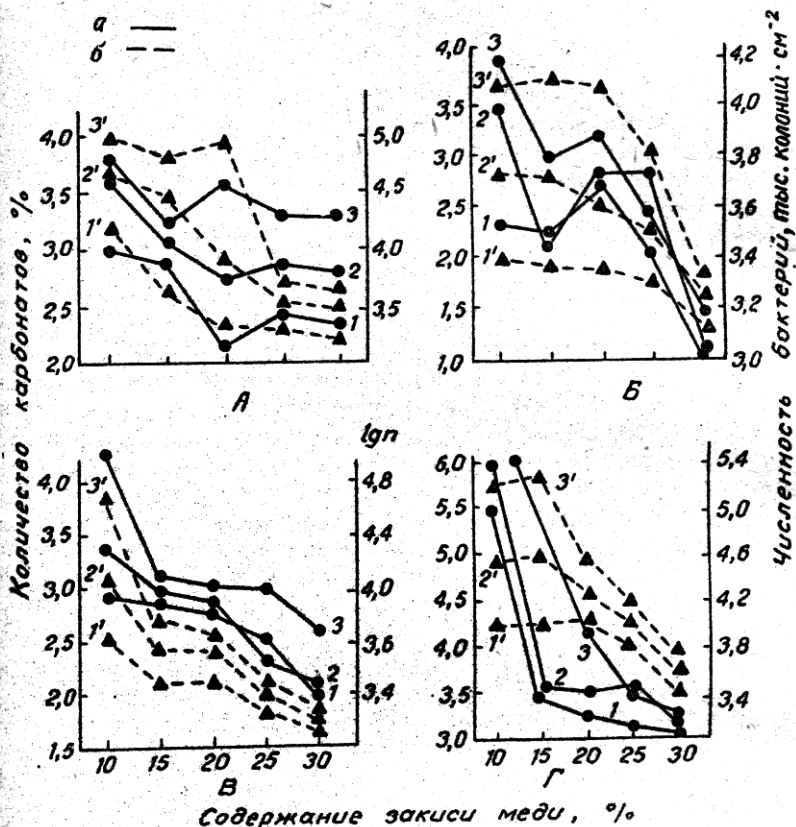
Следующий основной компонент ТПК — микробиогенные карбонаты, отлагающиеся на всех неживых, погруженных в море предметах, в том числе и на поверхности ТПК.

### 3.3. РОЛЬ КАРБОНАТОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Результаты краткосрочного эксперимента. В литературе освещены отдельные факты осаждения карбонатов микроорганизмами в различных регионах морей и океана (Drew, 1914; Molish, 1925; Исаченко, 1948; Алекин, Моричева, 1961).

Карбонаты отмечены на ядовитых для организмов-обрастателей противообрастаемых красках уже давно (Морское обрастание ..., 1957). В.И.Калиненко с Н.А.Мефедова (1956) первыми предположили, что осаждение карбонатов на красках, предназначенных для защиты от обрастания, осуществляют морские микроорганизмы. Процесс микробиогенного отложения карбонатов на основе многолетних наблюдений в Черном море и частично в океане детально изучен нами (Горбенко, 1977).

Работ по карбонатоосаждению на противообрастаемых красках очень мало. В одной из них (Морское обрастание ..., 1957) показано, что на поверхности ТПК обнаруживаются соединения типа  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Они плохо растворимы в воде, поэтому, накапливаясь на поверхности красок, подавляют процесс выделения краской в окружающую среду биоцида — меди. В результате из краски выделяется менее  $10 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$  меди и она, естественно, обрастает. От



Р и с. 4. Изменение количества карбонатов (а, %) и бактерий (б, lg n) в поверхностном слое ТПК (без церезина) в зависимости от содержания меди (%):

А — сентябрь — ноябрь 1978 г.; Б — декабрь 1978 г. — февраль 1979 г.; В — март — май 1979 г.; Г — июнь — август 1979 г.; 1, 1' — 1 мес; 2, 2' — 2 мес; 3, 3' — 3 мес

карбонатов зависит процесс выделения биоцида краской, а следовательно, и обрастание окрашенного ею предмета. Происхождение карбонатов на ТПК прежними авторами не рассматривалось.

Нами исследовано изменение количественного содержания карбонатов в пленке ТПК в зависимости от процентного уровня записи меди и продолжительности экспонирования в море с учетом биотических и абиотических факторов среды в стационарных и эксплуатационных условиях, а также при искусственном движении воды.

Изучили влияние меди в ТПК ЯН-7АБ без церезина на бактерии и карбонаты. Как видно из рис. 4, А—Г, с удлинением сроков экспо-



нирования ТПК в море с 1 до 3 мес количество колоний гетеротрофных бактерий и содержание карбонатов на поверхности краски возрастало.

В то же время в течение года значения этих параметров варьировали, и с увеличением концентрации закиси меди в ТПК от 10 до 30 % они неуклонно уменьшались. Наряду с этим их корреляционные связи становились слабее. После месячной экспозиции в море коэффициент корреляции количества карбонатов на ТПК с числом бактерий на краске составлял  $r = -0,670$ . Через 2 мес погружения —  $r = -0,510$  (при  $r_{\min} = 0,51$  и  $n = 15$ ). После 3-месячной экспозиции в море корреляция карбонатов и бактерий не обнаружена. В итоге можно считать, что при краткосрочном экспонировании в море концентрация меди в ТПК в основном обуславливает изменение количества бактерий-гетеротрофов и содержания карбонатов на поверхности ТПК.

Что касается сезонных изменений, то численность бактерий осенью изменялась примерно от 1250 до 100 000 колоний·см<sup>-2</sup>, зимой — от 1050 до 10 500, весной — от 1 125 до 55 000 и летом — от 1 550 до 100 200 колоний·см<sup>-2</sup>. По сезонам численность бактерий распределялась так: лето > осень > весна > зима.

Сезонные изменения количества карбонатов были следующими: зимой — 1,0–4,0, весной — 2,0–4,6, летом — 3,0–6,0 и осенью — 2,2–3,8 %. По сезонам содержание карбонатов несколько иное, чем бактерий: лето > весна > осень > зима (рис, 4, А–Г).

Таким образом, число бактерий-гетеротрофов и количество карбонатов на поверхности ТПК в различные сезоны года изменяются примерно одинаково.

Почти так же варьировало содержание карбонатов на поверхности ТПК по сезонам года и на чистых, неокрашенных пластинах погруженных в воду в том же районе Черного моря (Горбенко, 1977). Это указывает на общность процессов микробиогенного карбонатоосаждения различных погруженных предметов в перифитоне.

Влияние длительной экспозиции ТПК в море на количество осаждающихся карбонатов и обрастание покрытий. Как отмечено выше, с увеличением времени экспозиции гермопластичных составов в море количество карбонатов на их поверхности, как правило, возрастало до определенной величины, затем либо оставалось приблизительно на одном и том же уровне, либо несколько увеличивалось (рис. 4, А–Г). Кроме того, обнаружено, что с увеличением содержания карбонатов на ТПК микрообрастание увеличивалось. При осаждении на ТПК более 10 % карбонатов на их поверхности определялись мелкие баянусы с диаметром подошвы 1–2 мм в количестве 2–4 шт. на 10 см<sup>2</sup>. При таком же содержании карбонатов (табл. 5) ТПК с 10 и 15 % закиси меди после 6 и 8 мес испытаний обросли баянусами, мшанками, оболочниками, гидроидами. Рассмотрим более подробно карбонатоосаждение на ТПК при длительной экспозиции в море параллельно с наблюдениями за обрастанием на погруженных пластинах.

Т а б л и ц а 5. Изменение количества карбонатов (%) на поверхности ТПК в зависимости от продолжительности экспонирования в море (сентябрь 1978 г. — декабрь 1980 г.)

| Краска, биоцид                                      | Метод изготовления краски        | Продолжительность испытаний, мес |             |             |                |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------|-------------|----------------|
|                                                     |                                  | 1                                | 2           | 3           | 6              |
| ТПК                                                 |                                  |                                  |             |             |                |
| 10 % закиси меди                                    | Лабораторный                     | 3,10 ± 0,73                      | 3,70 ± 0,80 | 4,23 ± 0,37 | 10,52 ± 0,54*  |
| 15 % закиси меди                                    | Лабораторный                     | 2,93 ± 0,19                      | 3,20 ± 0,52 | 3,37 ± 0,92 | 4,77 ± 0,18*** |
| 20 % закиси меди                                    | Лабораторный                     | 2,25 ± 0,44                      | 2,69 ± 0,10 | 3,59 ± 0,03 | 4,46 ± 0,36    |
| 20 % закиси меди                                    | Заводской ("Даль-завод")         | 2,47 ± 0,93                      | 2,86 ± 0,32 | 3,23 ± 0,76 | 4,36 ± 0,35    |
| 25 % закиси меди                                    | Заводской (БОНМЗ, партия 25)     | 1,95 ± 0,20                      | 2,15 ± 0,54 | 3,87 ± 0,34 | 4,61 ± 0,08    |
| 25 % закиси меди, замена 50 % парафина церезином-80 | Лабораторный                     | 2,96 ± 0,46                      | 3,72 ± 0,08 | 5,94 ± 0,51 | 14,63 ± 0,76** |
| 30 % закиси меди                                    | Лабораторный                     | 1,41 ± 0,24                      | 2,75 ± 0,39 | 3,39 ± 0,56 | 3,02 ± 0,05    |
| ТПК-868                                             |                                  |                                  |             |             |                |
| 40 % закиси меди                                    | Промышленный (фабрика "Химпром") | 1,40 ± 0,17                      | 2,42 ± 0,40 | 2,99 ± 0,46 | 8,16 ± 0,61    |

| Краска, биоцид   | Метод изготовления краски | Продолжительность испытаний, мес |                 |               |                 |
|------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------|---------------|-----------------|
|                  |                           | 8                                | 12              | 20            | 22              |
| ТПК              |                           |                                  |                 |               |                 |
| 10 % закиси меди | Лабораторный              | 14,85 ± 0,14***                  | 14,97 ± 0,09    | 15,34 ± 0,74  | 15,31 ± 0,021   |
| 15 % закиси меди | Лабораторный              | 9,97 ± 0,11*                     | 13,98 ± 0,12*** | 15,03 ± 0,48  | 15,26 ± 0,72    |
| 20 % закиси меди | Лабораторный              | 4,33 ± 0,72                      | 9,68 ± 0,47     | 10,47 ± 0,11* | 15,42 ± 0,43*** |

| Краска, биоцид                                         | Метод изготовления краски        | Продолжительность испытаний, мес |             |               |              |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------|---------------|--------------|
|                                                        |                                  | 8                                | 12          | 20            | 22           |
| ТПК-868                                                |                                  |                                  |             |               |              |
| 20 % закиси меди                                       | Заводской ("Дальзавод")          | 6,12 ± 0,35                      | 6,35 ± 0,53 | 12,60 ± 0,13* | 21,63 ± 0,17 |
| 25 % закиси меди                                       | Заводской (БОНМЗ, партия 25)     | 6,24 ± 0,25                      | 7,86 ± 0,18 | 9,16 ± 0,70   | 8,19 ± 0,25  |
| 25 % закиси меди, замена 50-ного парафина церезином-80 | Лабораторный                     | 9,31 ± 0,05                      | 8,32 ± 1,03 | 8,36 ± 0,87   | 7,38 ± 1,38  |
| 30 % закиси меди                                       | Лабораторный                     | 2,85 ± 0,11                      | 3,42 ± 0,07 | 2,51 ± 0,16   | 2,87 ± 0,19  |
| ТПК-868                                                |                                  |                                  |             |               |              |
| 40 % закиси меди                                       | Промышленный (фабрика "Химпром") | 7,10 ± 0,03                      | 8,70 ± 0,26 | 8,63 ± 0,07   | 8,62 ± 0,16  |

| Краска, биоцид                                      | Метод изготовления краски        | Продолжительность испытаний, мес |              |                   |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|-------------------|
|                                                     |                                  | 24                               | 26           | 28                |
| ТПК-868                                             |                                  |                                  |              |                   |
| 20 % закиси меди                                    | Лабораторный                     | 15,45 ± 0,23*                    | 15,74 ± 0,10 | Снята с испытаний |
| 20 % окиси меди                                     | Заводской ("Дальзавод")          | 19,72 ± 0,17*                    | 25,50 ± 0,13 | 35,95 ± 0,15      |
| 25 % закиси меди                                    | Заводской (БОНМЗ, партия 25)     | 8,51 ± 0,63                      | 8,83 ± 0,23  | 10,38 ± 0,18*     |
| 25 % закиси меди, замена 50 % парафина церезином-80 | Лабораторный                     | 8,91 ± 0,15                      | 8,99 ± 0,19  | 9,97 ± 1,05*      |
| 30 % закиси меди                                    | Лабораторный                     | 2,91 ± 0,14                      | 2,96 ± 0,38  | 2,89 ± 0,83       |
| ТПК-868                                             |                                  |                                  |              |                   |
| 40 % закиси меди                                    | Промышленный (фабрика "Химпром") | 8,42 ± 0,08                      | 8,87 ± 0,07  | 8,34 ± 0,15       |

\*Поверхность ТПК покрыта редко расположенными бляшками диаметром 1—2 мм. \*\*Легко удаляемыми циприсами бляшками. \*\*\*Сплошное обрастание бляшками, мшанками и оболочниками.

На ТПК с 20 % закиси меди после 12 мес экспозиции в море (количество карбонатов менее 10 %) редко обнаруживались баянусы с подошвой диаметром 2—3 мм, которые к концу испытаний увеличивались в размере до 7 мм.

Для контроля использовали термопластичную краску типа ЯН-7А с 20 % окиси меди, изготовленную на "Дальзаводе" (г. Владивосток) и типа ТПК-868 с 40 % закиси меди производства фабрики "Химпром" (г. Севастополь), содержащую в качестве пленкообразующего компонента полиизобутилен П-20. Действие этих красок несколько отличалось от исследуемых лабораторных образцов.

Так, на ЯН-7А с 20 % окиси меди количество карбонатов постоянно увеличивалось. Уже после 20 мес с начала испытаний на поверхности образцов содержалось более 12 % карбонатов; поверхность образцов покрылась мелкими баянусами, количество которых оставалось приблизительно одинаковым на протяжении всего срока наблюдений; диаметр подошвы баянусов увеличился до 5—7 мм. А через 2 года на поверхности красок обнаруживалось больше 35 % карбонатов (сухой массы соскоба).

На ТПК-868 с 40 % закиси меди после 6 мес испытаний количество карбонатов оставалось приблизительно одинаковым, в пределах 7—8 % (табл. 5). В целом с увеличением времени погружения ТПК в море количество карбонатов, осаждающихся на них, увеличивается. Кривые на рис. 7, А, Б также свидетельствуют об этом.

На термопластичной композиции, содержащей 25 % закиси меди (в составе которой парафин был частично заменен церезином-80), к 6 мес испытаний количество карбонатов, осаждаемых бактериями, возросло до 14 %. На поверхности образцов появились легко снимаемые циприсы баянусов, которые спустя 2 мес смыла морская вода. Через 7—8 мес содержание карбонатов снизилось до 7—9 %. После 26 мес испытаний ТПК начала обрастать баянусами.

В термопластичных составах закись меди не препятствует оседанию циприсов баянусов.

Эффективность ее действия проявляется в основном после первичного прикрепления. Выделяющаяся из краски медь предотвращает цементирование раковин молодых баянусов. Подошвы вынужденно прицепившихся баянусов искривлены, выпуклы по направлению к окрашенной поверхности и частично прикреплены только с помощью антеннальных присосок, т.е. слабо, а поэтому в дальнейшем они легко опадают.

Роль движения воды в осаждении карбонатов на ТПК. При испытаниях в подвижной воде на шпиндельном аппарате на поверхности ТПК карбонаты отлагались в меньших количествах, чем за тот же период в стационарных условиях (табл. 6). На покрытии диска шпинделя обнаруживалась только тонкая бактериальная слизистая пленка. На внешней окружности диска даже встречались участки ТПК, отслоив-

**Т а б л и ц а 6.** Результаты испытаний термопластичной композиции (без церезина) с 25 % закиси меди на шпиндельном аппарате

| Продолжительность испытаний, сут | Количество карбонатов в поверхностном слое, % |             |                |             |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|-------------|----------------|-------------|
|                                  | I повторность                                 |             | II повторность |             |
|                                  | Покой                                         | Движение    | Покой          | Движение    |
| 20                               | 1,36 ± 0,58                                   | 1,24 ± 0,15 | 1,81 ± 0,72    | 1,42 ± 0,42 |
| 50                               | 2,79 ± 0,26                                   | 1,52 ± 0,22 | 2,67 ± 0,51    | 1,63 ± 0,23 |
| 80                               | 2,65 ± 0,14                                   | 2,59 ± 0,23 | 2,85 ± 0,44    | 1,73 ± 0,19 |
| 100                              | 2,98 ± 0,34                                   | 2,26 ± 0,82 | 2,86 ± 0,71    | 2,10 ± 0,45 |
| 120                              | 3,41 ± 1,01                                   | 2,43 ± 0,18 | 3,14 ± 0,37    | 3,06 ± 0,54 |
| 150                              | 3,83 ± 0,43                                   | 2,35 ± 0,34 | 3,18 ± 0,39    | 2,83 ± 0,35 |
| 170                              | 4,29 ± 0,43                                   | 3,61 ± 0,62 | 3,63 ± 0,64    | 2,95 ± 0,10 |
| 200                              | 6,86 ± 0,42                                   | 4,77 ± 0,13 | 5,72 ± 0,62    | 3,21 ± 0,28 |
| 220                              | 6,48 ± 0,12                                   | 3,35 ± 0,28 | 6,68 ± 0,46    | 3,54 ± 0,41 |
| 240                              | 9,52 ± 0,05                                   | 3,67 ± 0,12 | 8,43 ± 0,04    | 4,70 ± 0,45 |
| 260                              | 10,28 ± 0,37                                  | 6,44 ± 0,58 | 9,99 ± 0,63    | 5,97 ± 0,37 |
| 280                              | 6,75 ± 0,44                                   | 5,18 ± 1,04 | 10,45 ± 0,54   | 6,51 ± 0,34 |
| 300                              | 6,53 ± 0,03                                   | 5,84 ± 0,05 | 6,34 ± 0,80    | 6,31 ± 0,04 |
| 320                              | 7,22 ± 1,35                                   | 4,93 ± 0,28 | 7,12 ± 1,28    | 6,69 ± 0,94 |
| 350                              | 7,34 ± 0,94                                   | 3,75 ± 0,55 | 8,51 ± 0,28    | 4,69 ± 0,03 |
| 370                              | 7,74 ± 0,72                                   | 4,26 ± 0,79 | 6,30 ± 0,42    | 4,41 ± 0,46 |
| 400                              | 6,58 ± 0,75                                   | 1,36 ± 1,02 | 6,64 ± 0,41    | 3,35 ± 0,84 |
| 420                              | 7,01 ± 0,26                                   | 3,95 ± 0,14 | 6,12 ± 0,48    | 2,14 ± 0,63 |
| 450                              | 7,35 ± 0,99                                   | 3,47 ± 0,42 | 6,44 ± 0,37    | 3,75 ± 0,59 |
| 470                              | 8,43 ± 0,31                                   | 3,79 ± 0,59 | 6,46 ± 0,14    | 3,27 ± 1,00 |
| 500                              | 8,27 ± 0,13                                   | 3,78 ± 1,02 | 8,68 ± 0,96    | 4,39 ± 0,81 |
| 560                              | 9,36 ± 0,13                                   | 3,06 ± 0,28 | 10,47 ± 0,13   | 5,07 ± 0,23 |

шиеся до грунтовки (рис. 5)<sup>1</sup>. Например, при отсутствии волнения на море на 260–280-е сутки количество карбонатов достигало 10,28–10,45 % (табл. 6). На образцах наблюдались мелкие, легко удаляемые циприсы баянусов, а также их взрослые особи диаметром 5–7 мм.

Очевидно, при движении поток воды частично срывал бактериальную пленку с бактериями, от массы которой непосредственно зависит количество осаждаемых карбонатов, поэтому на красках в движущейся воде карбонатов отлагалось в 2 раза меньше, чем в воде, находящейся в состоянии покоя (табл. 6). Отложение карбонатов на корпусах судов, окрашенных ТПК, происходит в основном во время стоянок в портах, в период ремонта, т.е. когда они находятся в состоянии покоя. На движущихся судах отложений значительно меньше.

Результаты проведенного эксперимента подтвердились на практике. Так, за 630 сут испытаний термопластичной композиции ЯН-7А5, содержащей 25 % закиси меди (при производстве БОНМЗ, партия 25), на судне в море количество карбонатов в поверхностном слое ТПК на корпусе его оказалось в несколько раз меньше, чем в стационарных условиях экспонирования на подводном стенде (табл. 6). Ниже пред-

<sup>1</sup> Рис. 5–16 см. на вклейке.

ставлено количество карбонатов, осаждающихся на ТПК ЯН-7А5, после эксплуатации на судах:

| Время работы ТПК<br>в море, сут | Содержание карбонатов<br>по отношению к массе соскоба, % |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 180                             | $0,79 \pm 0,38$                                          |
| 270                             | $1,21 \pm 0,93$                                          |
| 360                             | $1,62 \pm 0,42$                                          |
| 510                             | $2,00 \pm 0,21$                                          |
| 630                             | $2,36 \pm 0,24$                                          |

**П р и м е ч а н и е.** В каждом наблюдении было 4–5 повторностей.

#### 3.4. ВЛИЯНИЕ СЛИЗИСТОЙ ПЛЕНКИ МИКРООРГАНИЗМОВ НА ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИМИ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫМИ КРАСКАМИ

Гетеротрофные бактерии, карбонаты, микробная слизь и другие отложения образуют слизистую пленку на ТПК, именно она определяет их стабильность при выщелачивании меди. В специальном эксперименте изучалась месячная динамика в выделении меди ТПК на красках с пленкой и без нее, а также в стерильных условиях морской среды. Последняя засевалась микрофлорой с ТПК, находившейся 30 сут в море.

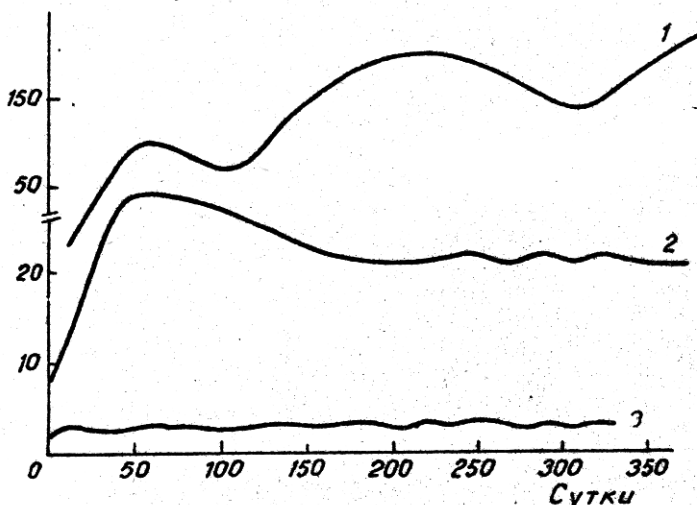
В результате показано, что ТПК, с поверхности которой была удалена пленка микроорганизмов, выделяла медь скачкообразно, неравномерно ( $200\text{--}240 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ). Это очень большая величина, поскольку растворимость меди в морской воде равна  $5,4 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  (Попилов, 1972). Выделение меди ТПК с такой скоростью в море быстро истощило бы в ней запасы этого биоцида.

В то же время на окрашенных пластинах со слизистой пленкой уже через 150 сут погружения, после выхода кривой на "плато", скорость выделения меди была  $22\text{--}25 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ , т.е. примерно в 10 раз меньше, и оставалась практически постоянной.

В стерильных условиях (в контроле) выделение меди обусловилось только очень малой скоростью растворения пленкообразующей основы ТПК из канифоли и парафина, составляя всего  $3\text{--}5 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$  (рис. 6), что в 2–3 раза меньше минимально допустимой для защиты от обрастания —  $10 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}$ . Причина в том, что при  $140\text{--}150^\circ \text{C}$  компоненты ТПК (канифоль, парафин, закись меди и наполнитель — тальк) свариваются в гомогенный твердый сплав, по виду и свойствам похожий на сургуч, имеющий гидрофобные свойства и поэтому не смачиваемый в стерильной морской воде.

Когда же ТПК попадают в обычную морскую воду, то из окружающей воды на краску поселяются тысячи клеток бактерий, привлекаемые не только субстратом, но и органическим веществом в составе ТПК.

мкг · см<sup>-2</sup> · сут<sup>-1</sup>



Р и с. 6. Скорость (мкг · см<sup>-2</sup> · сут<sup>-1</sup>) выделения меди ТПК (без церезина) в зависимости от продолжительности экспонирования в море:

1 — без бактериальной пленки; 2 — с бактериальной пленкой, 3 — в стерильных условиях

Таким образом, действие ТПК в море в основном обуславливается гетеротрофными бактериями, обитающими на краске и использующими органическую основу ТПК (этим создаются надежные условия для выхода биоцида — меди из состава этой краски); скоростью выделения меди ТПК, обеспечивающей невозможность прикрепления личинок обрастателей на поверхность ТПК; содержанием карбонатов, осаждающихся бактериями при использовании ими органической основы ТПК, которые, отлагаясь на поверхности краски, могут препятствовать выделению из нее меди и, вероятно, полностью закупорить выход биоцида в окружающую морскую среду. Поэтому перечисленные параметры можно отнести к основным параметрам ТПК.



# ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ И ДИНАМИКА ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФАКТОРА ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК

### 4.1. ВЗАИМООТНОШЕНИЯ БАКТЕРИЙ С БИОЦИДОМ — МЕДЬЮ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ОБРАСТАНИЕ

Развиваясь на поверхности противобрастаемых красок, слизистая пленка, состоящая в основном из бактерий, диатомей и метаболитов этих микроорганизмов, влияет на эффективность действия покрытий в море как непосредственно, так и путем отложения нерастворимых метаболитов (Морское обрастание ..., 1957). Вопрос о том, как именно воздействуют микроорганизмы и как это выражается количественно, оставался открытым для более детального изучения.

Бактерии в основном и диатомовые водоросли частично попадают на поверхность ТПК в результате адсорбции. Кроме того, они привлекаются и органическими компонентами ТПК, после чего начинают бурно развиваться. На образцах из стекла и пластинах, окрашенных ТПК, численность колоний гетеротрофных бактерий в первые 4 сут, а пожалуй, и 5—6 сут, судя по другим наблюдениям, была на два порядка выше таковой на неокрашенной части стекла (табл. 7).

На 10-е сутки, однако, число колоний бактерий на ТПК стало на порядок меньше, чем на неокрашенном стекле (контроле). Затем оно немного понизилось, а через 30 сут содержание бактерий на неокрашенном стекле в 30 раз превышало таковое на ТПК.

Следовательно, начиная с 10-х суток при концентрации меди 10—30 % с постепенно нарастающей силой эти микроорганизмы угнетались. Причиной снижения численности гетеротрофов на 10—30-е сутки и в среднем за весь временной интервал, конечно, является уровень меди, накапливающейся в поверхностной слизистой пленке на красках после 10 сут погружения пластин в море. Эта медь впоследствии, как отмечалось в разделе 3.2, окрашивает поверхность ТПК в зеленовато-бурый или даже ярко-зеленый цвет.

**Т а б л и ц а 7.** Количество колоний гетеротрофных бактерий (тыс. колоний-см<sup>-2</sup>), выделенных с поверхности ТПК и неокрашенной части стекла (контроль)

| Продолжительность испытаний, сут | Контроль | ТПК с закисью меди |       |       |       |       |
|----------------------------------|----------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                  |          | 10 %               | 15 %  | 20 %  | 25 %  | 30 %  |
| 1                                | 0,13     | 24,33              | 36,86 | 19,90 | 19,08 | 12,80 |
| 2                                | 0,14     | 23,18              | 15,86 | 15,67 | 23,18 | 18,90 |
| 3                                | 0,82     | 23,68              | 71,94 | 21,94 | 36,67 | 22,77 |
| 4                                | 1,08     | 3,47               | 3,59  | 5,02  | 1,87  | 1,80  |
| 10                               | 33,05    | 5,92               | 1,77  | 1,13  | 1,27  | 0,44  |
| 20                               | 78,43    | 3,13               | 1,76  | 2,13  | 1,68  | 0,26  |
| 30                               | 90,00    | 5,72               | 1,63  | 4,74  | 1,87  | 0,29  |
| $\bar{X}$ (примерное среднее)    | 62,8     | 6,6                | 5,8   | 4,6   | 4,1   | 2,1   |

Используя органическую основу ТПК в качестве источника углерода и энергии, морские гетеротрофные бактерии на начальном этапе развития малочувствительны к действию ионов меди. На неокрашенном стекле они потребляют только растворенное органическое вещество морской воды и метаболиты микроводорослей слизистой пленки, имея в распоряжении меньше органики, чем на ТПК. В краске, как отмечалось выше (см. разд. 1,2), кроме биоцида меди в относительно больших количествах содержатся канифоль и парафин.

По этой причине в 1–4-е сутки экспозиции на составах ТПК с 10–20 % закиси меди бактериальная слизистая пленка нередко оказывалась мощнее, чем на неокрашенных частях стекла (контроле). В то же время при 25–30 % закиси меди она была примерно такой же толщины, как и на чистом стекле. На более длительных временных интервалах (10, 20, 30-е сутки и т.д.) наблюдалось угнетающее действие меди.

По интенсивности образования бактериальной слизистой пленки на поверхности ТПК составы можно расположить в следующем порядке: ТПК с 10–15 % закиси меди > ТПК с 20 % закиси меди > ТПК с 25 % закиси меди > ТПК с 30 % закиси меди (см. рис. 4). Так, с увеличением содержания меди в ТПК бактерии на краске угнетаются, их численность на поверхности окрашенных пластин снижается, что подтверждает сказанное выше (см. разд. 3.3).

Резюмируя изложенное, отметим, что разница в микрообрастании окрашенной и неокрашенной (контрольной) частей стекла существенна. Она заключалась в том, что на поверхности ТПК в период исследований развивалась только пленка микроорганизмов, сформированная главным образом из бактерий и небольшого количества диатомовых водорослей, в то время как неокрашенная часть являлась субстратом для развития не только слизистой пленки. На этой части стекла обычно развивались и макроорганизмы-обрастатели, хотя медь, содержащаяся в ТПК, находилась по соседству с ней и угнетала их развитие. Более обильное обрастание контрольного участка пластины наблюда-

лось на образцах с 10–20 % закиси меди. Через 11 сут после погружения образцов в море кроме бактериальной слизистой пленки на них поселялись баянусы, мшанки, нематоды, полихеты, гидроиды, раки гарпактициды и другие организмы. В то же время на неокрашенной половине образцов с ТПК, содержащей 20 % закиси меди, баянусы обнаруживались на 15-е сутки, а на ТПК, где было 30 % закиси меди, — соответственно только через месяц пребывания в море.

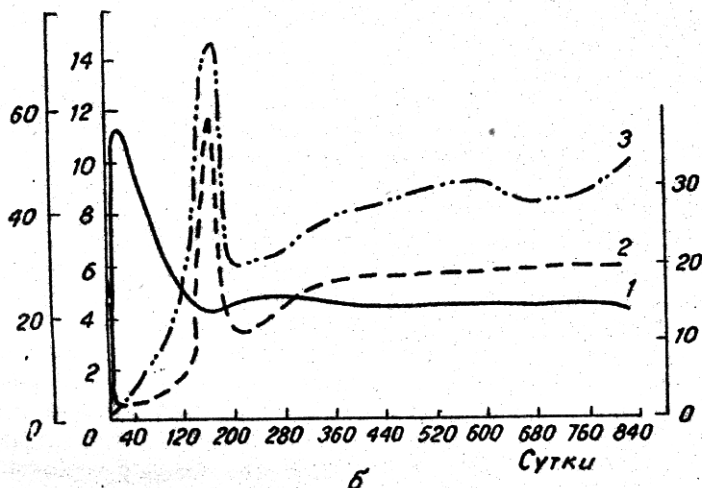
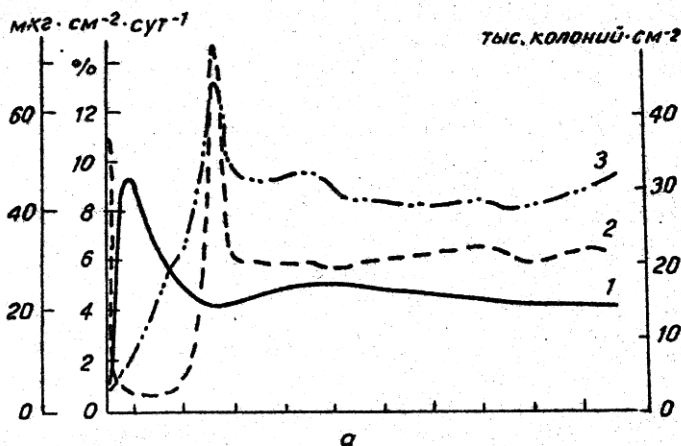
На поверхности ТПК, кроме бактерий, жили и диатомовые водоросли, конечно, в значительно меньших количествах, чем на контрольном участке стекла. В первые 3 мес погружения в море в пленке слизи, преобладали диатомеи рода *Melosira*. После 6 мес испытаний доминировали представители рода *Achnanthes*. В меньших количествах встречались микроводоросли родов *Navicula*, *Nitzschia* и др. Таким образом, рассмотренный метод окраски пластин с оставлением неокрашенной части на примере диатомовых и других обрастателей как бы иллюстрирует влияние закиси меди в ТПК на них не только непосредственно, но и на расстоянии — через воду.

Кривые выделения меди, содержания карбонатов и численности бактерий-гетеротрофов, как будет показано ниже (см. разд. 4.2), с течением времени колеблются по величине.

#### 4.2. ДИНАМИКА И ВЗАИМОСВЯЗИ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК, ВЫЧИСЛЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ПАРНЫХ И ЧАСТНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

По данным наших наблюдений, за период 840 сут (1978–1980 гг.) построены кривые динамики скорости выделения меди, численности бактерий-гетеротрофов и содержания карбонатов (рис. 7, а, б). При этом из ряда модификаций ТПК были выбраны краски, показавшие в предварительных испытаниях наиболее четкие изменения основных параметров ТПК. Такими оказались покрытия с 25 % закиси меди (ЯН-7А5). Для повышения температуры плавления краски одно из них содержало церезин, другое — нет. Наиболее характерные черты динамики этих рецептур заключаются в следующем. Скорость выделения меди ТПК, являющаяся самым основным показателем противообрастаемого действия краски, за 840 сут экспонирования в море изменялась от 5,1 до 56,5 мкг·см<sup>-2</sup>·сут<sup>-1</sup>. Численность бактерий-гетеротрофов за этот же период варьировала от 0 до 50 000 колоний·см<sup>-2</sup>.

Как отмечалось выше (см. разд. 1.2), при использовании бактериями канифоли и парафина образуются органические кислоты и СО<sub>2</sub>, а среда в самом поверхностном слое ТПК подкисляется. Борясь с подкислением, неблагоприятным для действия бактериальных ферментов, бактерии осаждают карбонаты, понижающие кислотность. В результате количество карбонатов на ТПК вместе с численностью бактерий также изменялось от 0 до 14,5 % (рис. 7, а, б).



Р и с. 7. Динамика выделения меди (1,  $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ), численности гетеротрофных бактерий (2, тыс. колоний  $\cdot \text{см}^{-2}$ ) и количества карбонатов (3, %) на ТПК:  
а — без церезина; б — 50 % церезина-80

Динамика в ходе кривой действия красок по выделению меди, характеризуется следующими особенностями: подъемом до максимума — от 0 до 40 сут (от 1 до 57  $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ), последующим снижением от 160 до 170 сут (до 20  $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ), затем снова неболь-

шим повышением от 240 до 320 сут ( $23-25 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ). Затем кривая выходит на плато и, незначительно падая, стабилизируется по крайней мере до 840 сут ( $20-24 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ) — времени окончания наших наблюдений. Длительность действия этой краски при элементарном соблюдении технологии изготовления и нанесения с предварительной очисткой корпуса до металла, по нашему опыту, составляет не менее 5 лет.

Выделение меди в значительной мере (если не в основной; см. рис. 7, а, б) обуславливается влиянием гетеротрофных бактерий, развивающихся на краске. Максимум их численности ( $40-50 \text{ тыс. колоний} \cdot \text{см}^{-2}$ ) наступает на 160-е сутки. В последующие 200 сут численность бактерий становится меньше (в пределах  $20 \text{ тыс. колоний} \cdot \text{см}^{-2}$ ), после чего примерно на этом уровне в ходе кривой численности бактерий наблюдается состояние плато, продолжающееся до 840 сут.

Фактически карбонаты представляют собой метаболит перифитонных бактерий, обитающих на поверхности предметов, погруженных в море (Горбенко, 1977). Судя по кривой изменения их содержания на ТПК, она почти точно повторяет таковую численности бактерий-гетеротрофов (рис. 7, а, б).

Максимум количества карбонатов наступает в одно время с численностью бактерий (160 сут), достигая 14,5 % сухой массы соскоба ТПК, затем на 200-е сутки следует снижение до 9,0 %.

После этого кривая количества карбонатов, отлагающихся на поверхности ТПК без церезина начинается подъем и растет до 840 сут (рис. 7, а, б), в то время как кривая на ТПК с церезином лишь колебалась в состоянии плато до конца наших наблюдений (рис. 7, б).

Таким образом, в динамике периода основных параметров ТПК более чем за 2 года наблюдений довольно четко прослеживаются три следующих характерных подпериода:

- подъем до максимума и снижение кривой (для выделения меди — 0–120 сут, для численности бактерий-гетеротрофов и содержания карбонатов — 0–200 сут);
- переходный период (для выделения меди — 120–300 сут, для численности бактерий и количества карбонатов — 200–300 сут);
- состояние плато (для всех трех основных параметров — 300–800 сут).

#### 4.3. ВЗАИМОСВЯЗИ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК, ВЫЯВЛЕННЫЕ ОБЫЧНЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ

Параметры определяли с помощью полного корреляционного анализа данных методами парных и частных корреляций (все расчеты вели по модулю). При этом сопоставляли не только параметры ТПК, но также и морской среды (табл. 8).

**Т а б л и ц а 8.** Корреляция параметров фактора ТПК с параметрами фактора морской среды в 1978–1980 гг.

| Коррелирующий параметр                           | ТПК                 |             |
|--------------------------------------------------|---------------------|-------------|
|                                                  | без церезина        | с церезином |
| Медь с гетеротрофами                             | -0,782              | -0,653      |
| Медь с карбонатами                               | -0,808              | -0,664      |
| Медь с температурой морской воды                 | -0,348              | Нет         |
| Медь с pH морской воды                           | 0,437               | 0,220       |
| Медь с РОВ морской воды                          | 0,327               | Нет         |
| Медь с соленостью морской воды                   | Нет                 | -0,238      |
| Медь с фосфором минеральным                      | 0,486               | 0,329       |
| Бактерии-гетеротрофы с карбонатами               | 0,854               | 0,856       |
| Бактерии-гетеротрофы с температурой морской воды | 0,325               | 0,587       |
| Бактерии-гетеротрофы с pH морской воды           | 0,483               | -0,703      |
| Бактерии-гетеротрофы с РОВ морской воды          | -0,218              | -0,586      |
| Бактерии-гетеротрофы с соленостью морской воды   | 0,352               | -0,454      |
| Бактерии-гетеротрофы с нитритами                 | 0,583               | -0,267      |
| Карбонаты с температурой морской воды            | -0,330              | Нет         |
| Карбонаты с pH морской воды                      | -0,638              | -0,323      |
| Карбонаты с РОВ морской воды                     | -0,218              | Нет         |
| Карбонаты с соленостью морской воды              | -0,662              | 0,251       |
| Карбонаты с кислородом                           | 0,451               | 0,397       |
| Карбонаты с фосфором минеральным                 | -0,253              | -0,339      |
| Карбонаты с нитритами                            | Нет                 | -0,213      |
| Карбонаты с CO <sub>2</sub> в морской воде       | "                   | -0,794      |
|                                                  | $\Sigma r = 18,545$ | $17,874$    |

$$\bar{X} = 10,474 \pm 0,196 \quad | \quad 0,463 \pm 0,206$$

П р и м е ч а н и е.  $r_{\min} = 0,217$ ;  $n = 82$ ;  $p = 95 \%$ .

Оказалось, что только 21 % корреляций был достоверным (табл. 8). Теснота корреляционных связей ТПК без церезина по модулю была немного больше таковой с церезином. Наиболее тесными оказались корреляции между основными параметрами ТПК: выделением меди, численностью гетеротрофных бактерий, количеством карбонатов. Проведенными расчетами, таким образом, подтвердились материалы (см. гл. 3) о том, что от указанных параметров, очевидно, в основном зависит действие ТПК в море. Заслуживают внимания также корреляционные связи основных параметров ТПК (бактерий и карбонатов) с карбонатами, pH, соленостью и CO<sub>2</sub> морской воды и др. Ниже мы подробно рассмотрим, как взаимосвязаны основные параметры ТПК, об остальных взаимосвязях речь пойдет в главе 5.

С целью более детального понимания взаимосвязей — основных параметров ТПК мы рассчитали между ними для указанных выше трех подпериодов все возможные корреляции (табл. 9). Как и предполагалось, в отдельные временные интервалы действия ТПК в море корреляционные связи основных параметров этих красок оказались

Т а б л и ц а 9. Парные корреляции основных параметров действия ТПК в различные подпериоды наблюдений

| ТПК без церезина                            |          |                                           |          | ТПК с церезином-80                          |          |                                           |          |
|---------------------------------------------|----------|-------------------------------------------|----------|---------------------------------------------|----------|-------------------------------------------|----------|
| Продолжи-<br>тельность<br>испытаний,<br>сут | <i>n</i> | Корреляция                                | <i>r</i> | Продолжи-<br>тельность<br>испытаний,<br>сут | <i>n</i> | Корреляция                                | <i>r</i> |
| 0—120                                       | 16       | Медь с гетеротрофными бак-<br>териями     | -0,718   | 0—130                                       | 16       | Медь с гетеротрофными бак-<br>териями     | -0,992   |
|                                             |          | Медь с карбонатами                        | -0,565   |                                             |          | Медь с карбонатами                        | -0,788   |
|                                             |          | Гетеротрофные бактерии с кар-<br>бонатами | 0,977    |                                             |          | Гетеротрофные бактерии с кар-<br>бонатами | 0,823    |
| 120—300                                     | 18       | Медь с гетеротрофными бак-<br>териями     | -0,634   | 130—290                                     | 18       | Медь с гетеротрофными бак-<br>териями     | -0,600   |
|                                             |          | Медь с карбонатами                        | -0,745   |                                             |          | Медь с карбонатами                        | -0,371   |
|                                             |          | Гетеротрофные бактерии с кар-<br>бонатами | 0,852    |                                             |          | Гетеротрофные бактерии с кар-<br>бонатами | 0,429    |
| 300—800                                     | 42       | Медь с гетеротрофными бак-<br>териями     | -0,904   | 290—840                                     | 50       | Медь с гетеротрофными бак-<br>териями     | -0,774   |
|                                             |          | Медь с карбонатами                        | -0,952   |                                             |          | Медь с карбонатами                        | -0,910   |
|                                             |          | Гетеротрофные бактерии с кар-<br>бонатами | 0,905    |                                             |          | Гетеротрофные бактерии с кар-<br>бонатами | 0,750    |

П р и м е ч а н и е.  $r_{\min} = 0,50$  при  $n = 16$ ;  $r_{\min} = 0,28$  при  $n = 50$ .



выраженными, по-видимому, наиболее четко по тесноте и по содержанию по сравнению с таковыми за весь период наблюдений (табл. 9).

В нашем случае имели место в основном тесные корреляции (13 из 18;  $r \geq 0,7$ ), из которых 6 по величине приближались к функциональным ( $r \geq 0,9$ ) и только 3 из них были умеренными ( $r < 0,7$ ).

Обращают на себя внимание четкие отрицательные корреляционные связи выделения меди с бактериями и карбонатами, в то время как между бактериями и карбонатами наблюдаются только положительные корреляции. Понятно, что бактериальные организмы в процессе развития, постоянно используя органику из состава ТПК, должны непрерывно осаждать карбонаты, ликвидируя избыточную кислотность. Нерастворимые в воде карбонаты, отлагающиеся на поверхности краски, оседая на поверхности ТПК, смешиваются со слизью и закупоривают выделение меди краской. Поэтому чем больше осаждается карбонатов бактериями, тем меньше выделяется меди. В этом одна из основных причин отрицательной связи выделения меди с количеством гетеротрофных бактерий.

Данные табл. 8 и 9 свидетельствуют, что комплекс основных параметров фактора ТПК связан тесными корреляционными связями с параметрами, которые, очевидно, мало зависят от внешних факторов и изменяются во времени, поэтому указанные связи обеспечивают устойчивое действие ТПК в море против обрастания.

Получив информацию о характере корреляционных связей в отдельные подпериоды действия красок, мы задались вопросом, что и когда сильнее воздействует на выделение меди ТПК — карбонаты или бактерии? Для этого рассчитали все возможные частные корреляции в каждом из подпериодов для обеих композиций ТПК — с церезином и без него (табл. 10). Расчетами показано, что взаимодействие основных параметров фактора ТПК на обеих красках проявляется по-разному.

В подпериоде 0—120 сут выделение меди из ТПК без церезина зависит в основном от бактерий и карбонатов. В то же время связи бактерий с карбонатами выделению меди не препятствуют.

В случае ТПК с церезином в подпериоде 0—130 сут связь между выделением меди и количеством бактерий не зависит от наличия карбонатов и определяется в основном только деятельностью бактерий. Связь карбонатов с бактериями на выделении меди почти не отражается.

В подпериоде 120—300 сут для ТПК без церезина выделение меди, напротив, зависит только от карбонатов, что отчетливо обнаруживается. Влияние бактерий на выделение меди в этом промежутке времени практического значения не имеет. Связи бактерий с карбонатами медь не препятствует.

В случае ТПК с церезином в подпериоде 130—290 сут обратная картина: выделение меди зависит главным образом от бактерий и не зависит от карбонатов. Связь карбонатов с бактериями в основном определяется наличием меди, без которой она достоверно не наблюдается.

В подпериоде 300–800 сут для краски без церезина, как и в предыдущий подпериод, выделение меди определялось только карбонатами. От бактерий этот процесс почти не зависит. На связь бактерий с карбонатами выделение меди влияет в большей степени, чем на 120–300-е сутки.

Для ТПК с церезином в интервале 290–840 сут корреляция между выделением меди и бактериями слабо зависит от карбонатов. На связь карбонатов с медью бактерии влияют меньше. Однако корреляционная связь бактерий с карбонатами определяется в основном только выделением меди, без которой она не происходит.

В итоге с помощью вычисления обычных парных и частных корреляций в различные периоды динамики действия ТПК в море установлено, что процесс выделения меди этими красками обуславливается главным образом гетеротрофными бактериями и карбонатами. При этом для ТПК без церезина определяющую роль в выделении (а может быть, в задержке выделения) меди играли карбонаты, а для ТПК с церезином — бактерии. Вместе с тем на ТПК без церезина связь бактерий с карбонатами фактически не зависела от изменения в содержании меди, в то время как на краске с церезином во II и III подпериодах действия красок в море эта связь без меди не отмечена.

Т а б л и ц а 10. Изменение корреляционной связи меди (1), гетеротрофных бактерий (2) и карбонатов (3) в различные интервалы динамики действия ТПК

| ТПК без церезина    |                    | ТПК с церезином-80  |                    |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 0–120 сут           |                    | 0–130 сут           |                    |
| $r_{12} = -0,718$   | $r_{23} = -0,977$  | $r_{12} = -0,992$   | $r_{23} = -0,823$  |
| $r_{12,3} = -0,279$ | $r_{23,1} = 0,995$ | $r_{12,3} = -0,983$ | $r_{23,1} = 0,545$ |
|                     |                    |                     |                    |
| 120–300 сут         |                    | 130–290 сут         |                    |
| $r_{12} = -0,634$   | $r_{23} = 0,852$   | $r_{12} = -0,600$   | $r_{23} = 0,429$   |
| $r_{12,3} = 0$      | $r_{23,1} = 0,736$ | $r_{12,3} = -0,525$ | $r_{23,1} = 0,277$ |
|                     |                    |                     |                    |
| 300–800 сут         |                    | 290–840 сут         |                    |
| $r_{12} = -0,904$   | $r_{23} = 0,905$   | $r_{12} = -0,774$   | $r_{23} = 0,750$   |
| $r_{12,3} = -0,155$ | $r_{23,1} = 0,339$ | $r_{12,3} = -0,335$ | $r_{23,1} = 0,175$ |

Примечание.  $r_{n,m,k}$  — частные корреляции;  $r_{n,m,k} = 0,28$ .

Описанная разница во влиянии на выделение меди, карбонатов или бактерий. каким-то образом связана с образованием карбоната меди либо других ее соединений на поверхности ТПК. Возможно, здесь имеет значение также разница в использовании органической основы ТПК бактериями, измененной добавкой церезина, что сказывается как на выделении меди, так и на отложении карбонатов.

#### 4.4. ВЗАИМОСВЯЗИ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК, ВЫЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДОМ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Для оценки взаимосвязей основных параметров ТПК между собой и внешней средой также использовались методы статистического анализа временных рядов наблюдений за период 1979–1980 гг. При этом 1979 г. рассматривался как временной подпериод, характеризующий переходный режим “колебаний основных характеристик ТПК”, 1980 г. — как подпериод, характеризующий выход параметров ТПК на равновесное состояние “плато”. В отличие от изучения взаимосвязей основных параметров ТПК в разделе 4.3 весь период динамики ТПК (см. разд. 4.4) был разбит на три подпериода, а при вычислении корреляционных функций за целый год каждый из двух подпериодов разбивался на три сезона.

Для каждого из указанных промежутков времени был выполнен анализ Фурье динамики параметров ТПК, результаты которого представлены в табл. 11. На основании его можно сделать следующие выводы:

- в динамике параметров фактора ТПК отмечена сезонность. Наибольший вклад в дисперсию соответствующих рядов наблюдений в 1979 г. вносили гармоники с периодами 3, 4 и 6 мес, в 1980 г. — 6 мес;

- изменение концентрации меди, как установлено выше (см. разд. 4.3), происходит в противофазе с колебаниями численности гетеротрофных бактерий и осаждаемых ими карбонатов;

- средний уровень концентрации выделяющейся меди в 1979–1980 гг. был примерно одинаков, тогда как среднее значение количества гетеротрофных бактерий и содержание карбонатов в 1980 г. было выше по сравнению с 1979 г.;

- динамика параметров ТПК в 1979 г. отличается от таковых 1980 г., в частности амплитуда изменений в 1980 г. была заметно меньше, чем в 1979 г. Это свидетельствует о постепенном установлении равновесного режима (состояния “плато”) в динамике компонент ТПК.

Взаимные корреляционные функции. В качестве меры корреляции между рядами наблюдений использовались максимальные значения взаимных корреляционных функций. Оценка их значимости производилась по критерию Бартлетта на уровне значимости  $\alpha = 0,05$

**Т а б л и ц а 11. Результаты анализа Фурье динамики параметров ТПК в 1979–1980 гг.**

| Параметр               | Доминирующие гармоники |             |           |               | Среднее значение параметра                   |
|------------------------|------------------------|-------------|-----------|---------------|----------------------------------------------|
|                        | Период, мес            | Фаза, мес   | Амплитуда |               |                                              |
|                        | $T_K$                  | $\varphi_K$ | $R_K$     | $\rho_K^2 \%$ |                                              |
| 1979 г.                |                        |             |           |               |                                              |
| Медь ТПК               | 6                      | 0,4         | 0,82      | 10,6          | 23,0 мкг·см <sup>-2</sup> ·сут <sup>-1</sup> |
|                        | 4                      | 0,6         | 1,24      | 24,4          |                                              |
|                        | 3                      | 0,7         | 1,13      | 20,3          |                                              |
| Гетеротрофные бактерии | 6                      | 2,8         | 3,38      | 11,6          | 15,6 тыс. экз. ·см <sup>-2</sup>             |
|                        | 4                      | 2,5         | 4,67      | 22,2          |                                              |
|                        | 3                      | 2,4         | 4,99      | 25,3          |                                              |
| Карбонаты              | 6                      | 2,7         | 1,42      | 17,5          | 7,5 %                                        |
|                        | 4                      | 2,4         | 1,63      | 22,9          |                                              |
|                        | 3                      | 2,3         | 1,70      | 25,0          |                                              |
| 1980 г.                |                        |             |           |               |                                              |
| Медь ТПК               | 6                      | 2,5         | 0,26      | 18,3          | 22,2 мкг·см <sup>-2</sup> ·сут <sup>-1</sup> |
| Гетеротрофные бактерии | 6                      | 5,1         | 0,38      | 22,5          | 19,1 тыс. экз. ·см <sup>-2</sup>             |
| Карбонаты              | 6                      | 5,0         | 0,36      | 37,7          | 8,7 %                                        |

**П р и м е ч а н и е.** Величины периодов и фаз доминирующих гармоник, значимых на уровне  $\alpha = 0,01$ , указаны в месяцах. Величины амплитуд  $R_K$  имеют размерность соответствующего среднего значения параметра. Количество карбонатов (%) указано по отношению к массе соскоба.

(Горбенко, Крышев, 1985). На ЭВМ вычислялись взаимные корреляционные функции для трех сезонов (табл. 12): январь — апрель (а), май — июль (б), август — декабрь (в), для года в целом (январь — декабрь — г), а для 2 лет наблюдений — 1979–1980 гг. Параллельно определялось время задержки в проявлении корреляционной взаимосвязи: одновременность, опережение, запаздывание.

Максимальные (по абсолютной величине) значения взаимных корреляционных функций представлены в табл. 12. Из 312 полученных взаимосвязей значимыми оказались 54 % корреляций. Из них 107 наступают одновременно, а 60 — с временной задержкой от 10 до 30 сут. Тесных корреляций ( $r \geq 0,7$ ) выявлено 70, а умеренных ( $r < 0,7$ ) — 97.

Из анализа корреляционных функций вытекает, что наиболее тесные связи, как показано (см. разд. 4.3), характерны для основных параметров ТПК. Они проявляются практически во все сезоны 1979–1980 гг. и, как правило, имеют величину  $r \geq 0,7$ . При этом количество меди, выщелачиваемой ТПК, как и обычно, отрицательно коррелирует с численностью гетеротрофных бактерий, развивающихся на ТПК, и количеством карбонатов, осаждаемых бактериями на краске. Корреляция гетеротрофных бактерий с содержанием карбонатов положительная.

48 Таблица 12. Характеристика корреляционных взаимосвязей основных параметров ТПК (без церезина) с факторами морской среды и солнца за 1979—1980 гг.

| Параметр                   | Cu ТПК, мкг·см <sup>-2</sup> , сут |   |                     |   | Гетеротрофные бактерии ТПК, колоний·см <sup>-2</sup> |                   |                    |                   |                     | Карбонаты ТПК, %  |                    |                   |       | [7] |
|----------------------------|------------------------------------|---|---------------------|---|------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------|-----|
|                            | а                                  | б | в                   | г | а                                                    | б                 | в                  | г                 | а                   | б                 | в                  | г                 |       |     |
| 1979 г.                    |                                    |   |                     |   |                                                      |                   |                    |                   |                     |                   |                    |                   |       |     |
| Cu ТПК                     | x                                  | x | x                   | x | $\frac{-0,77}{0}$                                    | $\frac{-0,97}{0}$ | $\frac{-0,59}{30}$ | $\frac{-0,74}{0}$ | $\frac{-0,81}{0}$   | $\frac{-0,86}{0}$ | $\frac{-0,63}{20}$ | $\frac{-0,68}{0}$ |       |     |
| Гетеротрофные бактерии ТПК |                                    |   |                     |   | x                                                    | x                 | x                  | x                 | $\frac{0,95}{0}$    | $\frac{0,88}{0}$  | $\frac{0,85}{0}$   | $\frac{0,92}{0}$  |       |     |
| Карбонаты ТПК              |                                    |   |                     |   |                                                      |                   |                    |                   | x                   | x                 | x                  | x                 |       |     |
| pH морской воды            | $\frac{0,62}{0}$                   |   | $\frac{-0,61}{40}$  |   | $\frac{-0,60}{-30}$                                  |                   |                    |                   | $\frac{-0,55}{-30}$ |                   |                    |                   | 0,578 |     |
| CO <sub>2</sub>            | $\frac{0,66}{0}$                   |   | $\frac{-0,59}{0}$   |   |                                                      |                   | $\frac{-0,67}{0}$  |                   |                     |                   | $\frac{0,79}{0}$   |                   | 0,677 |     |
| РОВ                        |                                    |   |                     |   |                                                      |                   | $\frac{-0,73}{30}$ |                   |                     |                   |                    |                   |       |     |
| Нефтепродукты              | $\frac{-0,59}{0}$                  |   |                     |   | $\frac{0,68}{-10}$                                   |                   | $\frac{-0,51}{30}$ |                   | $\frac{-0,58}{0}$   |                   |                    |                   | 0,591 |     |
| Нитриты                    | $\frac{0,71}{0}$                   |   |                     |   | $\frac{-0,50}{20}$                                   |                   |                    |                   | $\frac{-0,53}{30}$  |                   |                    |                   |       |     |
| Нитраты                    | $\frac{0,80}{0}$                   |   | $\frac{-0,64}{-30}$ |   | $\frac{-0,59}{0}$                                    |                   | $\frac{0,62}{0}$   |                   | $\frac{-0,53}{0}$   |                   | $\frac{0,57}{0}$   |                   | 0,625 |     |
| Фосфор минеральный         | $\frac{0,68}{0}$                   |   |                     |   | $\frac{-0,64}{0}$                                    |                   | $\frac{-0,51}{40}$ |                   | $\frac{-0,63}{0}$   |                   |                    |                   | 0,615 |     |

|                      |                   |                   |                    |                   |                    |                   |                    |                     |                    |                   |                     |                     |       |
|----------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------|
| общий                | $\frac{0,80}{20}$ | $\frac{-0,80}{0}$ |                    |                   | $\frac{-0,55}{20}$ | $\frac{0,78}{0}$  |                    |                     | $\frac{-0,65}{20}$ | $\frac{0,56}{0}$  |                     |                     | 0,690 |
| Кислород             | $\frac{-0,83}{0}$ | $\frac{0,83}{0}$  | $\frac{-0,50}{0}$  |                   | $\frac{0,64}{0}$   | $\frac{-0,84}{0}$ | $\frac{0,77}{10}$  |                     | $\frac{0,58}{0}$   | $\frac{-0,76}{0}$ | $\frac{0,65}{10}$   |                     | 0,711 |
| Температура          |                   | $\frac{-0,87}{0}$ | $\frac{0,71}{-10}$ |                   |                    | $\frac{0,87}{0}$  | $\frac{-0,75}{0}$  |                     | $\frac{0,62}{30}$  | $\frac{0,81}{0}$  | $\frac{-0,93}{0}$   |                     | 0,794 |
| Соленость            | $\frac{-0,55}{0}$ | $\frac{0,76}{0}$  | $\frac{0,74}{0}$   | $\frac{-0,41}{0}$ | $\frac{0,50}{0}$   | $\frac{-0,81}{0}$ | $\frac{-0,63}{20}$ | $\frac{-0,53}{-30}$ | $\frac{0,55}{30}$  | $\frac{-0,70}{0}$ | $\frac{-0,70}{-10}$ | $\frac{-0,57}{-30}$ | 0,620 |
| Солнечная активность |                   |                   | $\frac{0,52}{10}$  |                   | $\frac{-0,50}{40}$ |                   | $\frac{-0,58}{30}$ |                     | $\frac{-0,51}{40}$ |                   |                     |                     | 0,527 |
| F                    | 0,693             | 0,815             | 0,616              |                   | 0,577              | 0,825             | 0,641              | 0,530               | 0,573              |                   | 0,728               |                     |       |

1980 г.

|                        |                     |                     |                   |                  |                     |                    |                     |                   |                    |                     |                   |                   |       |
|------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------|
| Сл ТПК                 | X                   | X                   | X                 | X                | $\frac{0,66}{0}$    |                    | $\frac{-0,91}{0}$   | $\frac{-0,62}{0}$ | $\frac{0,68}{0}$   |                     | $\frac{-0,98}{0}$ | $\frac{-0,63}{0}$ |       |
| Гетеротрофные бактерии |                     |                     |                   |                  | X                   | X                  | X                   | X                 | $\frac{0,83}{0}$   | $\frac{-0,79}{30}$  | $\frac{0,88}{0}$  | $\frac{0,38}{0}$  |       |
| Карбонаты ТПК (%)      |                     |                     |                   |                  |                     |                    |                     |                   | X                  | X                   | X                 | X                 |       |
| pH                     | $\frac{0,54}{0}$    |                     | $\frac{0,71}{0}$  | $\frac{0,70}{0}$ | $\frac{-0,69}{30}$  | $\frac{0,60}{-10}$ | $\frac{-0,69}{0}$   | $\frac{-0,45}{0}$ | $\frac{0,53}{-30}$ |                     | $\frac{-0,67}{0}$ | $\frac{-0,41}{0}$ | 0,599 |
| CO <sub>2</sub>        | $\frac{-0,62}{20}$  |                     | $\frac{-0,79}{0}$ |                  | $\frac{-0,76}{0}$   | $\frac{-0,58}{0}$  | $\frac{0,51}{0}$    | $\frac{-0,55}{0}$ | $\frac{-0,78}{0}$  |                     | $\frac{0,79}{0}$  |                   | 0,672 |
| РОВ                    | $\frac{0,53}{20}$   |                     |                   |                  | $\frac{0,49}{-10}$  | $\frac{0,57}{0}$   | $\frac{-0,56}{-20}$ |                   |                    | $\frac{-0,55}{0}$   |                   |                   | 0,540 |
| Нефтепродукты          | $\frac{-0,50}{-20}$ | $\frac{-0,49}{-20}$ |                   |                  | $\frac{-0,46}{-20}$ | $\frac{0,44}{0}$   |                     |                   |                    | $\frac{-0,51}{-30}$ |                   |                   | 0,480 |

| Параметр             | С <sub>у</sub> ТПК, мкг·см <sup>-2</sup> ·сут |                    |                     |                     | Гетеротрофные бактерии ТПК, колоний·см <sup>-2</sup> |                     |                    |                   | Карбонаты ТПК, %  |                     |                    |                   | r     |
|----------------------|-----------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------|--------------------|-------------------|-------|
|                      | а                                             | б                  | в                   | г                   | а                                                    | б                   | в                  | г                 | а                 | б                   | в                  | г                 |       |
| Нитриты              | $\frac{-0,85}{10}$                            |                    |                     |                     | $\frac{-0,77}{-10}$                                  | $\frac{-0,71}{-20}$ |                    |                   | $\frac{-0,63}{0}$ |                     |                    |                   | 0,740 |
| Нитраты              | $\frac{-0,64}{20}$                            |                    | $\frac{-0,79}{0}$   |                     | $\frac{-0,56}{10}$                                   | $\frac{-0,63}{0}$   | $\frac{0,86}{0}$   |                   | $\frac{-0,55}{0}$ |                     | $\frac{0,83}{0}$   |                   | 0,694 |
| Фосфор               |                                               |                    |                     |                     |                                                      |                     |                    |                   |                   |                     |                    |                   |       |
| минеральный          | $\frac{-0,89}{0}$                             | $\frac{-0,74}{10}$ | $\frac{-0,77}{0}$   | $\frac{-0,67}{0}$   | $\frac{-0,60}{0}$                                    |                     | $\frac{0,81}{0}$   |                   | $\frac{-0,67}{0}$ |                     | $\frac{-0,77}{0}$  |                   | 0,740 |
| общий                |                                               |                    |                     |                     |                                                      | $\frac{0,77}{0}$    |                    |                   |                   | $\frac{-0,80}{-30}$ |                    |                   |       |
| Кислород             | $\frac{0,76}{0}$                              | $\frac{0,48}{-10}$ | $\frac{-0,67}{0}$   | —                   | $\frac{0,63}{10}$                                    | $\frac{-0,73}{30}$  | $\frac{0,82}{0}$   | $\frac{-0,55}{0}$ | $\frac{0,84}{0}$  | $\frac{0,80}{0}$    | $\frac{0,66}{0}$   | $\frac{0,35}{0}$  | 0,644 |
| Температура          | $\frac{0,57}{10}$                             | $\frac{-0,41}{0}$  | $\frac{0,81}{0}$    | —                   | $\frac{0,70}{10}$                                    | $\frac{0,76}{0}$    | $\frac{-0,93}{0}$  | $\frac{0,44}{0}$  | $\frac{0,67}{0}$  | $\frac{-0,75}{0}$   | $\frac{-0,79}{0}$  | $\frac{-0,30}{0}$ | 0,648 |
| Соленость            | $\frac{-0,58}{-10}$                           |                    | $\frac{-0,55}{-20}$ | $\frac{-0,56}{-30}$ | $\frac{-0,47}{-20}$                                  | $\frac{0,90}{0}$    | $\frac{0,70}{-20}$ | $\frac{0,87}{0}$  |                   | $\frac{-0,86}{-20}$ | $\frac{0,56}{-40}$ |                   | 0,672 |
| Солнечная активность | $\frac{-0,54}{30}$                            |                    |                     |                     |                                                      |                     |                    |                   |                   |                     |                    |                   |       |
| r                    | 0,838                                         | 0,530              | 0,727               | —                   | 0,617                                                | 0,669               | 0,754              | 0,580             | 0,664             | 0,723               | 0,770              | —                 | —     |

П р и м е ч а н и е. Над чертой — максимальное значение взаимной корреляционной функции, абсолютная величина; под чертой — величина запаздывания, сут; а — январь — апрель, б — апрель — июль, в — август — декабрь, г — год; |r| — средняя величина корреляций по горизонтальным и вертикальным строкам таблицы (по модулю).



Представляют интерес также другие корреляционные связи из табл. 12, например параметров ТПК с нитритами, фосфором минеральным, кислородом, температурой и другими, но о них речь пойдет в следующей главе. Здесь же мы рассмотрим только основные параметры ТПК.

1. Число корреляций распределено по сезонам. На зиму — раннюю весну

(а) их приходится около 37 %, весну — раннее лето (б) — 23, позднее лето — осень (в) — 30 % значимых корреляций.

Весь процесс выделения меди ТПК включает два характерных временных интервала (подпериода), поэтому представляет интерес сравнить результаты вычисления корреляционных функций за 1979 г. (переходный подпериод "колебаний") и 1980 г. (равновесное состояние "плато").

Как видно из табл. 13, равновесный режим выхода характеристик ТПК на "плато" (1980 г.) отмечается большим количеством достоверных корреляций разного типа (тесных, умеренных, наступающих одновременно и с временной задержкой) по сравнению с переходным режимом (1979 г.).

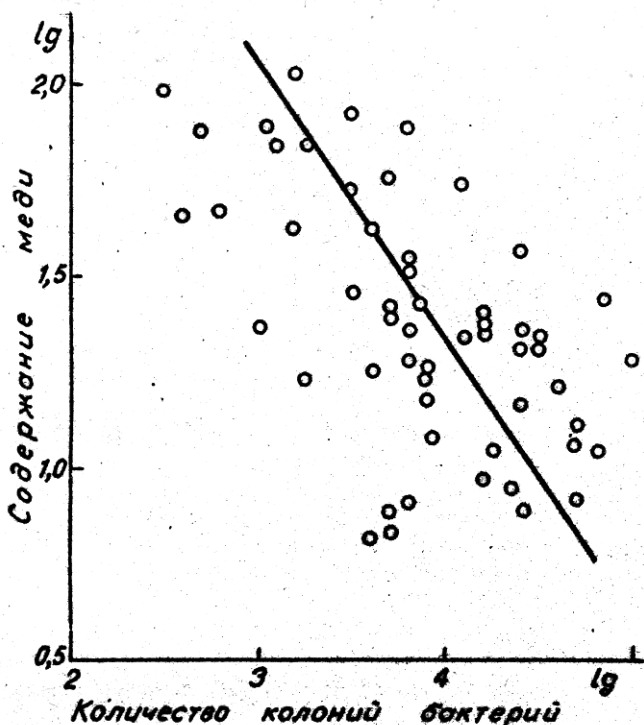
Изменения взаимосвязи основных параметров ТПК с таковыми внешней среды в различные сезоны действия красок в море характеризуются следующими особенностями (табл. 14), их общее число в состоянии "плато" также больше, чем в период колебаний.

2. Наибольшее число корреляций наблюдалось в январе — апреле. В мае — июле их стало примерно в 1,5–2 раза меньше. В августе — декабре число корреляционных связей вновь возросло, меньше всего их обнаружено за целый год; в среднем величина корреляций для подпериода колебаний наибольшая в мае — июле, а для состояния "плато" — в августе — декабре.

3. Самое большое число корреляций (26) в 1979 г. (табл. 12) с параметрами среды имели гетеротрофные бактерии ТПК. На долю карбонатов приходилось 21, выделения меди — 20 значимых корреляций. В то же время в 1980 г. с бактериями-гетеротрофами было связано 35 корреляций, с выделением меди — 25, с количеством карбонатов — 23. Эти и данные из табл. 13 и 14 свидетельствуют о большем числе взаимосвязей параметров ТПК с таковыми морской среды в равновесном режиме по сравнению с переходным режимом "колебаний", когда краска равномерно выделяет медь, эффективно защищая покрытия от обрастания.

Т а б л и ц а 13. Сравнительная характеристика величины корреляционных функций ( $r$ ) в различные полупериоды действия ТПК в море за 2 года наблюдений

| Корреляции                                                | 1979 г. | 1980 г. |
|-----------------------------------------------------------|---------|---------|
| Ближкие по величине к функциональным связям ( $r > 0,9$ ) | 4       | 4       |
| $0,9 > r > 0,8$                                           | 14      | 12      |
| Тесные ( $0,79 > r > 0,7$ )                               | 14      | 20      |
| Умеренные ( $r < 0,7$ )                                   | 44      | 53      |
| Наступающие одновременно                                  | 48      | 59      |
| С временной задержкой                                     | 28      | 32      |



Р и с. 8. Корреляционная связь ( $\lg$ ) количества выделяющейся меди ТПК ( $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ) с численностью гетеротрофных бактерий (тыс. колоний  $\cdot \text{см}^{-2}$ ) на ТПК в 1978–1979 гг.

Т а б л и ц а 14. Величина корреляции ( $r$ ) основных параметров ТПК и их количество в различные сезоны действия ТПК в море\*\*

| Сезон            | Шифр | 1979 г.        |                   | 1980 г.        |                   |
|------------------|------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
|                  |      | Перепады $ r $ | Число корреляций* | Перепады $ r $ | Число корреляций* |
| Январь — апрель  | (а)  | 0,573–0,693    | 31                | 0,617–0,664    | 31                |
| Май — июль       | (б)  | 0,707–0,825    | 15                | 0,530–0,723    | 21                |
| Август — декабрь | (в)  | 0,616–0,728    | 24                | 0,727–0,770    | 25                |
| Январь — декабрь | (г)  | 0,410–0,574    | 6                 | 0,414–0,643    | 14                |

\* Число корреляций параметров ТПК с параметрами среды.

\*\*Сумма корреляций за 2 года наблюдений по вертикальным строкам табл. 12.

Как установлено (разд. 4.1–4.4), число бактерий-гетеротрофов почти всегда состоит в отрицательной связи с выделением меди ТПК, которая обуславливается взаимосвязью основных параметров этой краски.

Типичный пример того, как графически выглядит указанная связь по полугодовым наблюдениям (1978–1979 гг.) за ТПК в море, показан на рис. 8. Коэффициент корреляции данной связи  $r = -0,576$ . Уравнение прямой, в которой коэффициенты вычислены методом наименьших квадратов, имеет вид

$$y = 5,42 - 1,13x, n = 82.$$

Представляло интерес также сопоставить возможности применяемых нами математических методов для получения дополнительной информации к результатам исследований.

#### 4.5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ БИОМЕТРИИ И СТАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ

Применение методов парных и частных корреляций наряду с аппаратом взаимных корреляционных функций и многомерного анализа позволило выявить сложные взаимосвязи и их характер в изучаемой системе. В частности, с помощью обоих методов корреляционного анализа обнаружены самые тесные в рассматриваемой биосистеме взаимосвязи между основными параметрами ТПК в различные периоды и сезоны года. Кроме того, обнаружена стабильность в знаке корреляций этих параметров — численность бактерий-гетеротрофов, количество карбонатов, выделение меди ТПК.

Отрицательный знак в различные периоды наблюдений обычно имели корреляции численности гетеротрофных бактерий и содержания карбонатов с количеством выделившейся меди. Положительный знак почти всегда наблюдался в корреляционной связи карбонатов с гетеротрофными бактериями. Тесная связь и стабильность знака позволили выделить три перечисленных параметра в фактор ТПК. Параметры морской среды тесно связаны с указанным фактором ТПК, о чем свидетельствовали корреляции их (табл. 8, 12) с таковыми ТПК.

Парные корреляции послужили исходным материалом для расчета частных корреляций, посредством которых мы находили параметры, зависящие и мало зависящие от других параметров. Следовательно, частные корреляции приближали нас к выявлению причинных зависимостей между компонентами изучаемой биосистемы, обнаруживая корреляционные связи, не подверженные влиянию других параметров. Так, с помощью частных корреляций удалось установить, что выделение меди ТПК без церезина в море в основном обусловливается содержанием карбонатов на поверхности ТПК (табл. 8). Этот факт подтвердился и многомерным анализом (см. табл. 15).

Возможностей выявления взаимосвязи параметров морской среды и ТПК методом корреляционных функций гораздо больше, чем при методе обычных парных корреляций (Горбенко, Крышев, 1985).

С помощью взаимных корреляционных функций подтвердились

результаты обычного корреляционного анализа о тесноте связей и стабильности знака взаимосвязей параметров ТПК (табл. 8, 12). Взаимные корреляции вычислялись методом статистического анализа рядов наблюдений. При этом выяснилось время наступления корреляций (одновременность, опережение и запаздывание). Многомерный анализ, как будет показано ниже (см. разд. 5.2), позволяет выявить еще более тонкие и важные особенности в структуре связей морской системы. С его помощью были выделены такие пары коррелирующих параметров, как прямые, или "скелетные", связи, на которые не влияют все остальные параметры в системе, кроме того определены взаимосвязи, напротив, зависящие от каких-либо параметров, в определенной мере они косвенные.

Независимые от других прямые связи являются основанием, на котором располагаются остальные не прямые косвенные и все иные связи, из них складываются надстройки или разветвления всей совокупности связей изучаемой нами морской системы. Вместе с тем в ходе продолжительных наблюдений знак корреляционной связи между параметрами изучаемой биосистемы может меняться.

#### 4.6. О ПЕРЕКЛЮЧЕНИИ ЗНАКА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ В ИЗУЧАЕМОЙ МОРСКОЙ СИСТЕМЕ

Большинство взаимосвязей параметров ТПК с компонентами морской среды характеризуется изменением знака коэффициента корреляции в зависимости от того, в течение какого сезона исследуется взаимосвязь. Этот факт отмечался нами раньше (Горбенко, 1977), но наиболее отчетливо констатируется он по результатам расчета взаимных корреляционных функций (табл. 12).

Так, корреляционная взаимосвязь гетеротрофных бактерий с температурой воды в апреле — июле была положительная, а в августе — декабре стала отрицательной. Корреляция бактерий-гетеротрофов с pH морской воды в январе — апреле была отрицательная, в апреле — июле — положительная, а в августе — декабре — вновь отрицательная (см. табл. 12).

Важным следствием смены знаков взаимных корреляций является то обстоятельство, что при вычислении коэффициентов корреляции за достаточно большой промежуток времени (например, за год) происходит взаимное погашение корреляций из-за того, что в выборке половина из них может быть с противоположным знаком, поэтому после вычислений большинство взаимосвязей становятся незначительными, а оставшиеся значимыми корреляции заметно уменьшаются по величине. Так, согласно данным табл. 13, на долю годовых корреляций (вычисленных по наблюдениям за год) приходится только 10 % значимых взаимосвязей, что на порядок меньше по сравнению с чис-

лом "сезонных" корреляций (вычисленных по наблюдениям за один из сезонов).

Об эффекте переключения взаимосвязей в экологии. На разных уровнях организации живого вещества существуют определенные гомеостатические механизмы, поддерживающие равновесие в системах путем взаимодействия положительных и отрицательных обратных связей (Одум, 1975). При этом положительные связи, "усиливающие" отклонения от равновесия, сбалансированы с отрицательными обратными связями, "уменьшающими" отклонения от него. Смена знаков взаимных корреляций между параметрами экосистемы в различные периоды сезонной сукцессии является эффективным способом поддержания динамического (экологического) равновесия в системе.

В целом можно заключить, что, учитывая динамический характер процессов в экосистемах, методически более правильно производить вычисления взаимных корреляций между параметрами не на всем исследуемом интервале времени, а с обязательной разбивкой интервала наблюдений на характерные сезоны. Выделение сезонов в динамике экосистемы может быть выполнено, например, по календарным сезонам либо на необходимом уровне достоверности на основе аппарата теории временных рядов (Горбенко, Крышев, 1985).

Судя по данным табл. 12, корреляционные связи между параметрами ТПК и морской среды в различные сезоны и годы в целом отличаются стабильностью, что обеспечивает их устойчивость.

#### 4.7. КРИТЕРИЙ СХОДСТВА ВЗАИМНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

Важной характеристикой динамического равновесия в системе является устойчивость взаимных корреляций в различные интервалы времени. В качестве интегральной меры устойчивости (стабильности) взаимосвязей может быть использован показатель схождения взаимных корреляций между двумя состояниями системы ( $R$ ):

$$R = \frac{2C}{A + B},$$

где  $A$  — число значимых корреляций системы в состоянии  $A$  (интервале времени  $A$  или в местообитании  $A$ );  $B$  — число значимых корреляций системы в состоянии  $B$ ;  $C$  — число значимых корреляций, общих для обоих состояний.

Анализ показателя  $R$  корреляционного анализа, выполненный на основе рядов наблюдений (Крышев, Горбенко, Ковальчук, 1989), показывает следующее:

- индекс схождения  $R$  взаимных корреляций между компонентами ТПК в 1-м и 2-м интервалах (1979 и 1980 гг.) составляет 0,91;

- индекс схождения взаимосвязей между компонентами ТПК и

абиотическими параметрами (морской средой, pH,  $\text{CO}_2$ , нитратами, фосфором минеральным, кислородом, температурой воды, соленостью) в различные сезоны 1979–1980 гг. был весьма высоким и составлял в среднем 0,86;

— индекс сходства взаимосвязей между компонентами ТПК и биотическими параметрами СПМ в 1979–1980 гг. был существенно ниже и составлял соответственно 0,28 и 0,67.

Таким образом, согласно результатам корреляционного анализа, компоненты термопластичной противообрастаемой краски ТПК наиболее тесно связаны между собой и с физико-химическими параметрами морской среды, особенно с кислородом, соленостью и температурой воды в море. Взаимодействие указанных параметров устойчиво повторяется в различные сезоны наблюдений.

Параллельно нами проводились экологические наблюдения за параметрами СПМ, поэтому была возможность использовать для сравнения с параметрами ТПК таковые СПМ.

При этом для взаимосвязи компонентов ТПК характерна тенденция к постоянным по знаку связям, в то время как взаимодействие параметров ТПК с таковыми морской среды характеризуется переключением знака корреляций в различные интервалы сезонной сукцессии изучаемой экосистемы.

## ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ МОРСКОЙ СРЕДЫ НА ДЕЙСТВИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК В МОРЕ

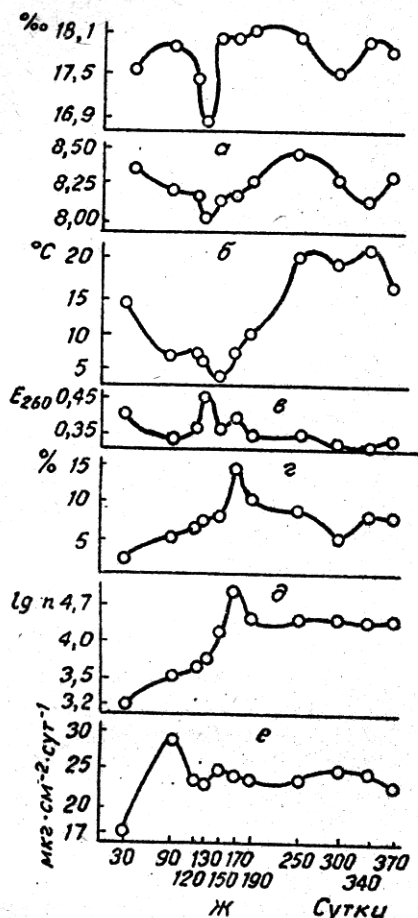
Одним из основных параметров, характеризующих эффективную работу противоположаемых термопластичных композиций в море, как указано выше, (см. разд. 3.1—3.4) являются количество и динамика выделяемой ими меди в окружающую морскую среду (выщелачивание). На этот процесс, кроме бактерий и карбонатов на поверхности ТПК, оказывают влияние многие факторы: состав и качество композиции, состояние и загрязненность морской воды, био- и абиотические параметры водной среды и др.

В связи с этим представлялось важным привести краткие сведения о гидрологическом, гидробиологическом и гидрохимическом режимах Севастопольской бухты Черного моря в районе постановки образцов (с сентября 1978 по январь 1980 г.), а также более детально проанализировать связи между основными параметрами, характеризующими работу ТПК в море, и таковыми морской среды.

Севастопольская бухта — участок моря шириною около километра в открытой части, суженный дамбой до 300 м, на несколько километров вдающийся в сушу и являющийся портом для судов и кораблей. В самую удаленную часть бухты (Инкерман) впадает р. Черная. Течения в бухте способствуют постоянному поступлению биогенных элементов, влияющих на развитие СПМ (Горбенко, 1977).

Гидробиологический режим бухты довольно разнообразен. У места впадения реки в конце бухты могут сложиться условия эстуария, где вода обычно загрязнена отходами, поступающими с судов и с берега. У входа в бухту и почти до середины ее акватории состав воды ближе к таковому в открытом море, поскольку остался еще обмен водами между бухтой и морем<sup>1</sup>. Имеют место также сгонные и нагонные явления, вызываемые сильными, дующими с моря и с берега ветрами (Горбенко, 1977).

<sup>1</sup> В 1978—1979 гг. бухту на выходе в открытое море примерно на 2/3 перегородили дамбой, тем самым много ухудшив ее водообмен с морем.



Р и с. 9. Изменение основных параметров ТПК и морской среды с IX.1978 по VIII.1979 г.:

а — соленость морской воды, ‰; б — pH морской воды; в — температура морской воды, °C; г — концентрация РОВ морской воды,  $E_{260}$ ; д — содержание карбонатов ТПК, ‰; е — количество гетеротрофов ТПК, lg; ж — выделение меди ТПК,  $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$

На рисунке видно, что все приведенные характеристики морской среды носят явно сезонный ход. При этом в ходе кривых солености, величины pH и температуры воды минимум наблюдается зимой, а максимумы — весной и летом.

Вследствие загрязнения бухты в ней создаются благоприятные условия для развития бактерий, численность которых в таких акваториях всегда выше, чем вдали от берегов (ZoBell, 1946; Крисс, 1959). Это в полной мере относится и к Севастопольской бухте (Горбенко, 1977).

В свою очередь, увеличение содержания в воде численности микроорганизмов — биохимически деятельной группы, в основном минерализующей органические вещества, ведет к образованию большого количества органических метаболитов, выделяющихся в воду и оказывающих определенное воздействие на погруженные в нее предметы, в том числе и на противоположаемые краски.

Сумма разнообразных метаболитов морских микроорганизмов и других веществ представляет собой РОВ очень сложного состава, содержание которого частично свидетельствует об органическом и другом загрязнении морской воды. Кроме того, на жизнедеятельность морских микроорганизмов, а следовательно, и на действие ТПК, на которых они развиваются, влияют также температура, pH и соленость морской воды. Изменение основных параметров ТПК и указанных характеристик морской среды в течение года показано на рис. 9.



В то же время в ходе кривых, характеризующих скорость выделения меди, численность гетеротрофных бактерий и содержание карбонатов ТПК с ноября по март, обнаруживаются пики. Примерно в этот же период (ноябрь — февраль) выявляются максимумы в ходе концентрации РОВ, т.е. ход изменения величины этого параметра приближается к параметрам ТПК.

Поэтому в целом, если судить по рис. 9, можно сказать, что температура, соленость и рН, вероятно, находятся в отрицательной связи с концентрацией РОВ и основными параметрами ТПК в море.

#### 5.1. ВЗАИМОСВЯЗИ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК С ПАРАМЕТРАМИ МОРСКОЙ СРЕДЫ

Как показано выше (см. табл. 8), корреляционный анализ полученных величин позволил установить степень связи между основными показателями работы ТПК в море и факторами среды. За более длительные сроки наблюдений была также выявлена связь между количеством меди, выделяемой ТПК, численностью гетеротрофных бактерий, развивающихся на ТПК ( $r = -0,782$ ), и содержанием карбонатов, отлагающихся на поверхности ТПК ( $r = -0,808$ ), между карбонатами ТПК и гетеротрофными бактериями ТПК ( $r = -0,854$  при  $r_{\min} = 0,200$  и  $n = 82$ ).

Обнаружены корреляции меди, выделяемой ТПК, с параметрами окружающей морской среды: меди с температурой морской воды ( $r = -0,348$ ), рН морской воды ( $r = 0,437$ ), РОВ морской воды ( $r = 0,327$ ), фосфором минеральным ( $r = 0,486$ ), которые свидетельствовали о зависимости действия ТПК от влияния многих параметров морской среды.

Изменение численности бактерий-гетеротрофов на поверхности покрытий зависело от температуры морской воды ( $r = 0,325$ ), рН ( $r = -0,493$ ), солености ( $r = 0,352$ ) и нитритов ( $r = 0,583$ ).

Осаждение карбонатов на поверхности ТПК определялось соленостью морской воды ( $r = -0,662$ ), величиной рН ( $r = -0,638$ ) и растворенным кислородом ( $r = 0,451$ ).

Парные корреляции меди с соленостью морской воды, фосфором органическим, содержанием  $\text{CO}_2$  в морской воде, с гетеротрофами СПМ, фосфором минеральным, нитратами и количеством  $\text{CO}_2$  в морской воде, а также карбонатами ТПК с фосфором органическим, нитритами оказались недостоверными, поэтому в дальнейших расчетах не учитывались, так как значение этих связей в изучаемой системе оказалось второстепенным.

Четко прослеживаются корреляции основных параметров ТПК, определенных с помощью взаимных корреляционных функций, величина которых ( $r = |0,41-0,93|$ ) в 1979 г. (табл. 12) коррелировала

с температурой воды и соленостью, количеством кислорода в морской воде, фосфора общего, а так же органического и минерального,  $\text{CO}_2$ , нитратов. В 1980 г. (табл. 12) величина корреляций параметров ТПК с таковыми морской среды также была значимой ( $r = |0,41-0,93|$ ). Корреляции имелись с фосфором минеральным, нитритами, нитратами,  $\text{CO}_2$ , соленостью, температурой и кислородом.

Указанные параметры морской воды примерно одинаковые для обоих подпериодов 1979 и 1980 гг. можно считать взаимосвязанными с параметрами ТПК. Основные параметры ТПК в эти годы были также взаимосвязаны с содержанием нефтепродуктов (имеется пять умеренных корреляций). Влияла на эти параметры и солнечная активность, но в основном в подпериод "колебаний" в 1979 г. (табл. 12) (обнаружено четыре умеренные корреляционные связи). В состоянии "плато" (1980 г.) такая корреляция осталась только одна.

Поскольку корреляции между содержанием нефтепродуктов в морской воде и активностью Солнца с основными параметрами ТПК вычислялись только с помощью взаимных корреляционных функций в частотной области после анализа Фурье, мы решили подтвердить их обычным корреляционным анализом. Кроме того, взаимные корреляции использовались для изучения влияния компонентов карбонатного равновесия (табл. 15).

Судя по данным табл. 15, выделение меди ТПК зависит от карбонат-ионов ( $r = 0,367$ ). За этой связью, конечно, скрывается связь с карбонатами, обычно она только отрицательная. На изменение численности гетеротрофных бактерий и содержание карбонатов ТПК влияют гидрокарбонат- и карбонат-ионы ( $r = |0,308-0,585|$ ).

Трудно было предположить, что на действие основных компонентов ТПК, по-видимому, влияет активность Солнца. Коэффициент корреляционной связи между выделением меди и солнечной активностью составляет  $-0,605$ . Это свидетельствует о том, что чем больше активность Солнца, тем меньше выделяется меди, и наоборот. Бактерии-гетеротрофы также довольно тесно коррелируют с изменениями на Солнце ( $r = 0,635$ ) и с количеством карбонатов, осаждающихся на ТПК бактериями ( $r = 0,432$ ), поэтому в данном случае, вероятно, следовало рассмотреть все эти связи более детально.

Обычным корреляционным анализом не обнаружено достоверных корреляционных связей между основными параметрами ТПК и содержанием в морской воде нефтепродуктов. Установлена корреляция солнечной активности, компонентов карбонатного равновесия и количества продуктов нефти с характеристиками морской среды (табл. 15).

Более детальный анализ связей активности Солнца с основными компонентами ТПК, выполненный с помощью расчета частных корреляций (табл. 16), позволил выявить следующее.

На связь выделения меди с активностью Солнца влияют бактерии-гетеротрофы и, чуть в меньшей мере, карбонаты. Активность Солнца, 60

**Т а б л и ц а 15.** Корреляция компонентов карбонатного равновесия, активности Солнца (по числу Вольфа), основных характеристик ТПК без церезина и параметров морской среды в 1979–1980 гг.

| п/п № | Коррелирующий параметр                               | Коэффициент корреляции |
|-------|------------------------------------------------------|------------------------|
| 1     | Медь ТПК с $\text{CO}_3^{2-}$                        | 0,367                  |
| 2     | Гетеротрофные бактерии ТПК с $\text{HCO}_3^-$        | 0,308                  |
| 3     | Гетеротрофные бактерии ТПК с $\text{CO}_3^{2-}$      | -0,413                 |
| 4     | Карбонаты ТПК с $\text{HCO}_3^-$                     | 0,485                  |
| 5     | Карбонаты ТПК с $\text{CO}_3^{2-}$                   | -0,585                 |
| 6     | pH морской воды с $\text{HCO}_3^-$                   | -0,585                 |
| 7     | pH морской воды с $\text{CO}_3^{2-}$                 | 0,724                  |
| 8     | pH морской воды с $\text{CO}_2$                      | -0,778                 |
| 9     | $\text{CO}_2$ с $\text{HCO}_3^-$                     | 0,757                  |
| 10    | $\text{CO}_2$ с $\text{CO}_3^{2-}$                   | -0,686                 |
| 11    | $\text{CO}_2$ с нефтепродуктами                      | 0,434                  |
| 12    | $\text{CO}_2$ с $\text{NO}_2^-$                      | 0,540                  |
| 13    | $\text{CO}_2$ с $\text{NO}_3^-$                      | 0,663                  |
| 14    | $\text{CO}_2$ с фосфором минеральным                 | 0,306                  |
| 15    | $\text{CO}_2$ с температурой                         | -0,449                 |
| 16    | $\text{HCO}_3^-$ с $\text{CO}_3^{2-}$                | -0,746                 |
| 17    | $\text{HCO}_3^-$ с нефтепродуктами                   | 0,554                  |
| 18    | $\text{HCO}_3^-$ с $\text{NO}_2^-$                   | 0,458                  |
| 19    | $\text{HCO}_3^-$ с $\text{NO}_3^-$                   | 0,603                  |
| 20    | $\text{HCO}_3^-$ с фосфором минеральным              | 0,370                  |
| 21    | $\text{CO}_3^{2-}$ с $\text{NO}_2^-$                 | -0,528                 |
| 22    | $\text{CO}_3^{2-}$ с $\text{NO}_3^-$                 | -0,518                 |
| 23    | $\text{CO}_3^{2-}$ с температурой                    | 0,584                  |
| 24    | Солнечная активность с медью ТПК                     | -0,605                 |
| 25    | Солнечная активность с гетеротрофными бактериями ТПК | 0,635                  |
| 26    | Солнечная активность с карбонатами ТПК               | 0,432                  |
| 27    | Солнечная активность с pH морской воды               | -0,371                 |
| 28    | Солнечная активность с кислородом                    | -0,622                 |
| 29    | Нефтепродукты с соленостью                           | 0,344                  |

П р и м е ч а н и е.  $r_{\min} = 0,217$  при  $n = 82$ .

**Т а б л и ц а 16.** Корреляционная связь численности гетеротрофных бактерий, количества карбонатов и выделения меди из ТПК с активностью Солнца (по числу Вольфа) для ТПК без церезина

| Коэффициент корреляции |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Парный                 | $r_{12}$   | $r_{13}$   | $r_{14}$   | $r_{14}$   | $r_{23}$   | $r_{24}$   | $r_{24}$   | $r_{34}$   | $r_{34}$   |
|                        | -0,634     | -0,745     | -0,605     | -0,605     | 0,852      | 0,635      | 0,635      | 0,432      | 0,432      |
| Частный                | $r_{12,4}$ | $r_{13,4}$ | $r_{14,2}$ | $r_{14,3}$ | $r_{23,4}$ | $r_{24,1}$ | $r_{24,3}$ | $r_{34,1}$ | $r_{34,2}$ |
|                        | -0,406     | -0,670     | -0,341     | -0,418     | 0,826      | 0,408      | 0,562      | 0,035      | -0,207     |

П р и м е ч а н и е. В индексе: 1 — медь, 2 — гетеротрофные бактерии, 3 — карбонаты, 4 — активность Солнца.

по-видимому, в основном действует на жизнедеятельность бактерий, которые, используя органическую основу ТПК, определяют количество меди, выделенное краской. Одновременно они так же, как обычно,

**Т а б л и ц а 17.** Корреляционная связь численности гетеротрофных бактерий и карбонатов ТПК без церезина с компонентами карбонатного равновесия в 1979 г.

|         |            | Коэффициент корреляции |            |            |            |            |
|---------|------------|------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Парный  | $r_{13}$   | $r_{14}$               | $r_{34}$   | $r_{23}$   | $r_{24}$   | $r_{34}$   |
|         | 0,308      | -0,413                 | -0,746     | 0,485      | -0,585     | -0,746     |
| Частный | $r_{13,4}$ | $r_{14,3}$             | $r_{34,1}$ | $r_{23,4}$ | $r_{24,3}$ | $r_{34,2}$ |
|         | 0          | -0,300                 | -0,690     | 0,091      | -0,383     | -0,651     |

П р и м е ч а н и е. В индексе: 1 — бактерии, 2 — карбонаты, 3 —  $\text{HCO}_3^-$ , 4 —  $\text{CO}_3^{2-}$ .

осаждают карбонаты, вероятно, растворяя их и тем самым способствуя выделению меди другим путем.

На связь бактерий с активностью Солнца в слабой степени влияет медь и еще слабее — карбонаты. Действие данной активности на карбонаты не происходит без выделения меди и бактерий-гетеротрофов.

Поскольку бактерии-гетеротрофы и карбонаты ТПК коррелировали также с  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  (табл. 15), нами для более детального выяснения смысла указанных связей были рассчитаны соответствующие частные корреляции (табл. 17).

Как показано расчетами (табл. 17), корреляция численности гетеротрофных бактерий с  $\text{HCO}_3^-$  не происходит без  $\text{CO}_3^{2-}$ , т.е. бактерии коррелируют с  $\text{CO}_3^{2-}$  и не состоят в корреляционной связи с  $\text{HCO}_3^-$ . Связь их с  $\text{CO}_3^{2-}$ , очевидно, является отражением обычной взаимосвязи с карбонатами. Точно так же карбонаты не состоят в корреляционной связи с  $\text{HCO}_3^-$ , но коррелируют с  $\text{CO}_3^{2-}$ , являющимся их анионом, что подтверждает сказанное в предыдущем абзаце. Корреляция  $\text{HCO}_3^-$  с  $\text{CO}_3^{2-}$ , как и следовало ожидать, не зависит ни от карбонатов, ни от бактерий. Связи основных параметров ТПК, независимые и зависимые от параметров окружающей среды, нам удалось выявить с помощью многомерного анализа.

## 5.2. МНОГОМЕРНЫЙ АНАЛИЗ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ НАБЛЮДЕНИЙ

Множество взаимных корреляций между параметрами ТПК и компонентами внешней морской среды с Солнцем, которые оказались тесно взаимосвязаны, рассмотрено нами выше (гл. 4). Причем для корреляций как в 1 м, так и во 2-м подпериодах действия основных параметров ТПК (табл. 12) общими были компоненты морской системы (температура, соленость), содержание кислорода,  $\text{CO}_2$ , нитратов, фосфора минерального, которые, очевидно, в основном были связаны с действием ТПК в море.

Учитывая, что компоненты ТПК в море коррелируют одновременно с несколькими параметрами своего фактора и с фактором внешней

среды (см. разд. 5.1), возникла необходимость еще более детально рассмотреть взаимосвязи параметров. Для этого при анализе временных рядов наблюдений был использован многомерный анализ.

Как мера корреляции рядов наблюдений нами использованы спектры множественной и частной когерентности, которые являются аналогами множественного и частного коэффициентов корреляции, но не во временной, а в частотной области. Для устранения трендов выполняли фильтрацию временных рядов фильтрами первых разностей. Вычисление выборочных оценок спектров производили на ЭВМ по алгоритмам, приведенным в работах (Ваттс, Дженкинс, 1972; Крышев, Горбенко, 1981; Горбенко, Крышев, 1985). Значимость коэффициентов когерентности оценивалась на уровне  $\alpha = 0,05$  с помощью критериев взаимной корреляции в частотной области. В качестве минимального значимого квадрата коэффициента когерентности в области колебаний с периодом в 20–60 сут, согласно выполненным оценкам, могут быть приняты значения  $K_{\min}^2 = 0,30–0,34$ .

Многомерный спектральный анализ проводился по данным наблюдений за основными характеристиками ТПК (медью, гетеротрофными бактериями, карбонатами) и рядом параметров морской среды (кислородом, температурой воды, соленостью и др.). В подпериоды 1979 и 1980 гг. для каждой взаимосвязи, кроме обычного взаимного спектра, вычислялись спектры множественной и частной когерентности, учитывающие воздействие других параметров системы. Влияние параметра считалось существенным, если при его учете связь становилась незначимой или квадрат спектра частной когерентности отличался от взаимного спектра более чем на 0,3. Всего для этого было вычислено больше 3 тыс. корреляций.

В табл. 18 и 19 представлены результаты многомерного анализа взаимосвязей ТПК по данным наблюдений 1979–1980 гг. Указаны следующие параметры: максимальные значения квадратов, коэффициентов взаимной когерентности  $K_m^2$ , значения периодов колебаний  $T_m$  (сут) и фаз  $\varphi_m$  (сут), согласно формуле

$$\frac{K^2}{T_m / \varphi_m}$$

Под максимальными величинами квадратов в табл. 18 и 19 расположены коэффициенты частной когерентности, с указанием номера элемента ( $n$ ), влияние которого исключалось при вычислении коэффициента частной когерентности  $K_m^2$ .

Например, на пересечении первого столбца и третьей строки табл. 18 находим, что квадрат спектра когерентности  $K_m^2$  между карбонатами и медью ТПК составляет 0,89 при периоде изменений  $T_m = 26$  сут. Продолжительность фазы  $\varphi_m = 13$  сут есть половина периода изменений, т.е. медь и карбонаты коррелируют в противофазе. Это согласуется с результатами корреляционного анализа в предыдущем разделе,

**Т а б л и ц а 18. Результаты многомерного спектрального анализа компонент ТПК с параметрами морской среды в 1979 г.**

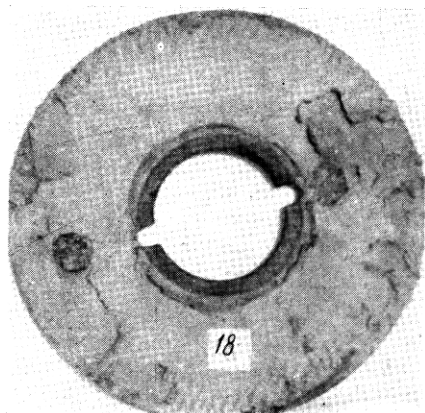
| Параметр системы              | 1                                                            | 2                                                           | 3                                                            |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1. Медь ТПК                   | X                                                            |                                                             |                                                              |
| 2. Гетеротрофные бактерии ТПК | <u>0,76</u><br>26/13<br>3:0,74<br>4:0,88<br>5:0,74<br>6:0,74 | X                                                           |                                                              |
| 3. Карбонаты ТПК              | <u>0,89</u><br>26/13<br>2:0,86<br>4:0,86<br>5:0,90<br>6:0,89 | <u>0,87</u><br>30/0<br>1:0,85<br>4:0,77<br>5:0,87<br>6:0,90 | X                                                            |
| 4. Кислород                   | <u>0,83</u><br>30/8<br>2:0,57<br>3:0,52<br>5:0,87<br>6:0,85  | <u>0,74</u><br>30/0<br>1:0,27<br>3:0,46<br>5:0,86<br>6:0,59 | <u>0,80</u><br>30/20<br>1:0,41<br>2:0,43<br>5:0,86<br>6:0,73 |
| 5. Температура воды           | <u>0,51</u><br>20/10<br>2:0,46<br>3:0,51<br>4:0,78<br>6:0,48 | <u>0,37</u><br>50/6<br>1:0,42<br>3:0,47<br>4:0,39<br>6:0,24 |                                                              |
| 6. Соленость                  | <u>0,81</u><br>50/20<br>2:0,81<br>3:0,70<br>4:0,75<br>5:0,79 | <u>0,63</u><br>50/0<br>1:0,65<br>3:0,28<br>4:0,50<br>5:0,50 | <u>0,51</u><br>30/3<br>1:0,47<br>2:0,14<br>4:0,43<br>5:0,70  |

свидетельствующего об отрицательной корреляции данных параметров. Коэффициенты частной когерентности, влияющие на корреляцию карбонатов и меди, представлены под номерами 2,4—6 в табл. 18; они не отличаются значительно от квадрата взаимной когерентности  $K_m^2 = 0,89$ . Следовательно, взаимосвязь между медью и карбонатами ТПК не зависит от остальных исследованных переменных и в этом плане является "прямой" корреляцией, отражающей, по-видимому, основные "скелетные" связи в изучаемой биосистеме ТПК.

По данным, полученным в 1979 г., прямыми корреляциями, почти не зависящими от других переменных изучаемой системы, являются взаимосвязи между медью и гетеротрофными бактериями ТПК, медью и карбонатами, карбонатами и гетеротрофными бактериями, медью и температурой воды, медью

и соленостью. На взаимосвязь меди с кислородом существенное влияние оказывают карбонаты и гетеротрофные бактерии (табл. 18).

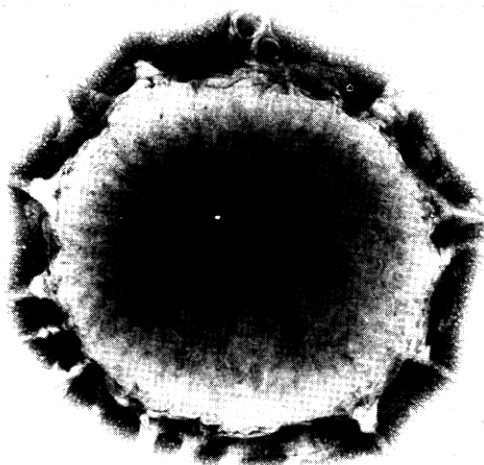
Взаимосвязь кислорода с гетеротрофными бактериями, судя по принятому нами минимальному значению квадрата коэффициента когерентности ( $K_{min}^2 = 0,30-0,34$ ), не проходит без меди и сильно зависит от карбонатов ТПК. На связь кислорода с карбонатами ТПК существенное влияние оказывают медь и гетеротрофные бактерии. Корреляция температуры воды с гетеротрофными бактериями не проходит без солености. Связь солености с гетеротрофными бактериями не наблюдается без карбонатов, а взаимосвязь солености с карбонатами — без гетеротрофных бактерий.



Р и с. 5. Диск шпинделя, окра-  
шенный ТПК, после 500 ч ис-  
пытаний на шпиндельном ап-  
парате с участками отложив-  
шейся краски



Р и с. 12. Слегка изогнутые  
удлиненные палочки ( $\times 5000$ )



Р и с. 13. Клетки с фимбриями  
( $\times 5000$ )



Рис. 14. Палочки после воздействия ионов меди ( $\times 5000$ )

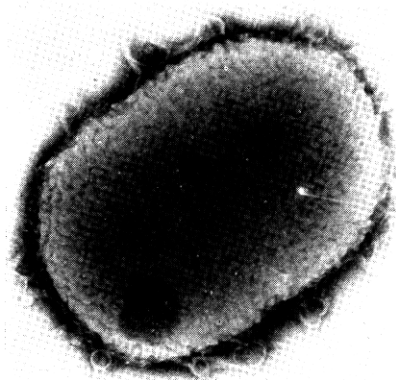


Рис. 15. Клетки с фимбриями ( $\times 5000$ )



Рис. 16. Палочки, окруженные слизистой оболочкой ( $\times 5000$ )



Во втором изученном интервале (1980 г.) корреляция выделения меди с гетеротрофными бактериями не обнаружена. Выпали также 4 корреляции: кислорода, температуры воды и солености с параметрами ТПК (табл. 19).

В этот временной интервал выхода основных параметров ТПК на "плато" (см. рис. 7, б) остались действующими, по-видимому, только две прямые независимые от других корреляции — карбонатов ТПК с медью и кислорода с бактериями.

Кроме того, имелись также четыре не прямые корреляционные связи: бактерий с карбонатами, температурой и соленостью, а также корреляция температуры воды с карбонатами.

При этом первая из них не проходила без температуры и солености, вторая и четвертая — без солености, третья — без температуры воды.

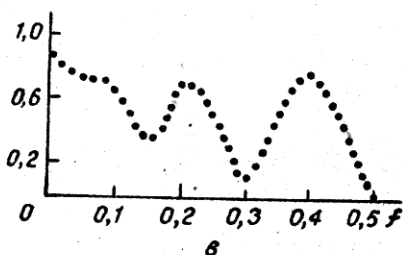
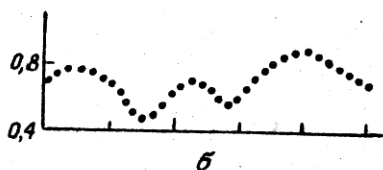
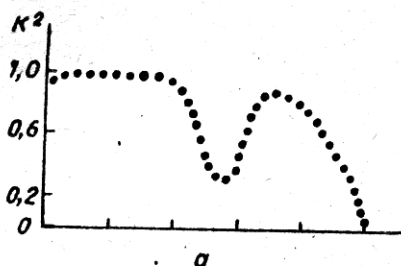
Следовательно в подпериоде "колебаний" ТПК (1979 г.), во время действия красок в море, в изучаемой системе обнаруживалось пять прямых и шесть не прямых корреляционных связей. Когда для краски начался 2-й подпериод выхода на "плато" (1980 г.), в системе осталась примерно половина от того количества, что было в 1-м подпериоде, т.е. две прямых корреляции.

Это значит, что во 2-й подпериод действия ТПК, начавшийся в 1980 г., выделение ю меди зависело в основном от карбонатов, содержание которых на поверхности краски, определяемое бактериями, увеличивалось или уменьшалось, вызывая колебания в выделении меди ТПК. Значит, подтвердился факт, выявленный нами с помощью частных корреляций (см. разд. 4.3; табл. 9, 10).

Таким образом, бактерии, развивающиеся на ТПК, не только

Т а б л и ц а 19. Результаты многомерного спектрального анализа компонент ТПК с параметрами морской среды в 1980 г.

| Параметр системы              | 1                                                     | 2                                                     | 3                                                    |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1. Медь ТПК                   | X                                                     |                                                       |                                                      |
| 2. Гетеротрофные бактерии ТПК |                                                       | X                                                     |                                                      |
| 3. Карбонаты ТПК              | 0,62<br>20/10<br>2:0,81<br>4:0,62<br>5:0,59<br>6:0,58 | 0,35<br>25/10<br>1:0,67<br>4:0,41<br>5:0,19<br>6:0,25 | X                                                    |
| 4. Кислород                   | —                                                     | 0,73<br>25/17<br>1:0,74<br>3:0,71<br>5:0,74<br>6:0,83 | —                                                    |
| 5. Температура воды           | —                                                     | 0,53<br>23/0<br>1:0,77<br>3:0,38<br>4:0,65<br>6:0,20  | 0,40<br>23/0<br>1:0,55<br>2:0,39<br>4:0,39<br>6:0,20 |
| 6. Соленость                  | —                                                     | 0,48<br>25/2<br>1:0,65<br>3:0,32<br>4:0,71<br>5:0,11  | —                                                    |



Р и с. 10. Спектры квадратов когерентности содержания карбонатов ТПК с гетеротрофными бактериями (а), количества карбонатов с выделением меди ТПК (б), численности гетеротрофных бактерий ТПК с выделением меди ТПК (в) в 1979 г. Здесь и на рис. 11:

$K^2$  — квадрат когерентности;  $f_{\text{сут}}$  — частота, сут. По оси абсцисс — 0,1 — 100; 0,2 — 50; 0,3 — 33; 0,4 — 25; 0,5 — 20 сут

раженными максимумами квадратов когерентности в области частот, соответствующих колебаниям на 30-е и 15-е сутки.

Например, корреляция температуры воды с медью в табл. 18 составила 0,51, а при исключении кислорода повысилась до 0,78. В табл. 19 корреляционная связь карбонатов с гетеротрофными бактериями была 0,35, а при исключении меди стала 0,67, т.е. увеличилась почти в 2 раза и т.д.

осаждают карбонаты. Взаимодействуя с параметрами морской среды (кислородом, температурой, соленостью, углекислотой, нитратами, фосфором минеральным), находящимися в связи с бактериями и карбонатами, они, вероятно, периодически растворяли карбонаты. Те в той или иной мере освобождали поверхность ТПК, с которой, опять-таки под воздействием бактерий, выделялась медь в окружающую воду. Затем на ТПК складывались условия, благоприятные для осаждения карбонатов, а выделение меди замеднилось и т.д.

Единственная отрицательная корреляция — выделяющейся меди с карбонатами (ее фаза в сутках равна половине периода колебаний, т.е. медь и карбонаты находятся в противофазе — в отрицательной корреляции — подтверждает сказанное (табл. 19).

Примеры "прямых" корреляционных зависимостей в частотной области представлены на рис. 10 и 11. Как видно из рис. 10, параметры фактора ТПК (гетеротрофные бактерии, карбонаты и медь) в 1979 г. имели высокие значения квадратов когерентности практически во всем частотном диапазоне, т.е. постоянные корреляционные связи. Прямые взаимосвязи меди ТПК с кислородом и соленостью (рис. 11) характеризуются вы-

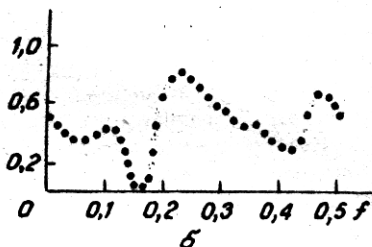
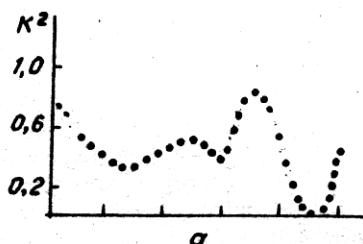
Мы можем дать только одно объяснение данному факту — параметры, вызывающие повышение величины изучаемой корреляционной связи при их элиминации, препятствуют установлению ее в море.

### 6.3. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК

На основе результатов проведенных нами исследований этот механизм представляется нам следующим. Как отмечалось выше (см. разд. 4.4), период действия ТПК мы разбили на два интервала: 1 — интервал "колебания" (в выделении меди); 2 — выход на "плато", когда процесс выделения меди ТПК становится стабильным.

В первом периоде бактерии привлекаются на поверхность красок из морской воды находящимся в них органическим веществом и силами адсорбции. Поверхность ТПК в это время гидрофобна и не смачивается, потому что после варки при температуре 140–150 °С ее компоненты (канифоль, парафин, закись меди и наполнитель — тальк) превращается в гомогенный твердый конгломерат, по свойствам похожий на сургуч и малорастворимый в морской воде. Медь из него в стерильной морской воде даже за год и более почти не выделяется. В морской воде, однако, в ряде случаев в 1 мл содержится до 1 млн и более бактериальных клеток, многим из которых необходима твердая поверхность для осуществления нормальных процессов жизнедеятельности. Поэтому если таковая появляется, бактерии ее немедленно занимают (Горбенко, 1977).

Освоившись на поверхности ТПК и в окружающей среде, микроорганизмы, осевшие на ТПК, начинают размножаться, а внедряясь в поверхностный слой краски, они частично окисляют его. Вследствие этого обычно через 3–4 сут летом и 5–7 — зимой краска их из гидрофобной превращается в гидрофильную, становится смачиваемой, начинает выделять медь поначалу в больших количествах, предотвращая оседание личинок и обрастание. Знак корреляционной связи бактерий и количества выделяемой меди ТПК в данный период их действия (1–5 сут) может быть даже положительным. В это же время отмеча-



Р и с. 11. Спектры квадратов когерентности выделения меди ТПК с кислородом воды (а) и выделения меди ТПК с соленостью морской воды (б)

ются следы карбонатов на красках, а численность бактерий-гетеротрофов на красках может быть на несколько порядков выше, чем на неокрашенном стекле (контроле).

Вместе с тем интенсивное развитие бактерий сопровождается дальнейшим активным использованием доступного для них сплава канифоли с парафином, продолжая способствовать выделению меди ТПК. Это в первую очередь приводит к образованию жидких метаболитов типа органических кислот, а также углекислоты. В результате в пограничном слое ТПК с бактериями возникает подкисление, неблагоприятно сказывающееся на развитии бактерий. Защищаясь от него, бактерии активизируют образование  $\text{CO}_3^{2-}$ , например из  $\text{CO}_2$  и в других реакциях (Горбенко, 1977). Карбонаты, соединяясь с катионами тяжелых металлов, имеющихся в окружающей морской воде и адсорбированных на краске (Ca, Cu, Fe, Mn, Mg и др.), превращаются в соли угольной кислоты, т.е. карбонаты, а pH повышается до уровня, благоприятного для бактерий.

Нерастворимые в морской воде карбонаты накапливаются на границе раздела поверхность ТПК — бактерии и вместе с микробной слизью образуют довольно плотную прослойку, препятствующую выделению меди краской. Следовательно, с одной стороны, бактерии, используя основу ТПК, обуславливают выделение меди краской. С другой, — защищаясь от подкисления в их микросреде, бактерии образуют на ТПК метаболиты — слизь и карбонаты, препятствующие выходу из ТПК биоцида меди, количество которой, достигнув максимума, с течением времени начинает снижаться.

В это время уже на 10, 20 и 30-е сутки биоцид (медь) начинает угнетать гетеротрофные бактерии, их численность становится на порядок и более ниже, чем на неокрашенной части стекла. Вследствие того что такое положение сохраняется почти в течение всего срока действия ТПК, между количеством выделяющейся меди, с одной стороны, и бактериями с осаждаемыми ими карбонатами — с другой устанавливается стабильная отрицательная корреляционная связь. В указанный временной подпериод действия ТПК в море наблюдаются колебания основных параметров красок (рис. 7, а).

При выходе кривых основных параметров ТПК (количества карбонатов, выделения меди и численности бактерий) на "плато" (рис. 7, б) во время экспонирования в море на протяжении 280–360 сут все указанные параметры ТПК как бы уравниваются, и краски начинают действовать относительно стабильно, выделяя медь в количестве  $20\text{--}25 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ . Этого достаточно, чтобы шло эффективное препятствование обрастанию. Многомерный анализ параметров ТПК свидетельствует, что выделение меди в состоянии "плато" обуславливалось в основном изменением в содержании карбонатов на поверхности ТПК.

В этот период многомерным анализом не выявлялась достовер-

ная корреляция выделения меди с численностью бактерий-гетеротрофов. Вместе с тем бактерии, осаждавая карбонаты, могут, очевидно, также и растворять их, давая возможность ТПК выделять медь. Корреляция содержания карбонатов с количеством бактерий и выделением меди в определенной степени свидетельствует об этом.

На выделение меди ТПК также влияют факторы и компоненты окружающей среды. В частности, на медь ТПК, карбонаты и бактерии влияет активность Солнца. При этом ее корреляции с изменением численности бактерий, выделением меди, а также с карбонатами — близкие к тесным (соответственно — 0,605, 0,635 и 0,432 (табл. 15)). Выделение меди обуславливают также температура воды, ее соленость и растворенный в ней кислород, входящие в состав прямых связей. Как именно они способствуют выделению меди, сказать пока затруднительно.

Многомерным анализом обнаружены прямые, независимые от всех остальных взаимосвязи основных параметров ТПК между собой и с таковыми среды. В 1 подпериод "колебаний" (1979 г.) входят следующие: выделение меди ТПК с бактериями-гетеротрофами ТПК; выделение меди ТПК с карбонатами ТПК; выделение меди ТПК с температурой морской воды; выделение меди ТПК с соленостью морской воды; содержание карбонатов ТПК с бактериями-гетеротрофами. Во 2-й подпериод выход на "плато" (1980 г.) — выделение меди ТПК с карбонатами; гетеротрофные бактерии ТПК с кислородом. Эти прямые связи, по-видимому, являются еще и "скелетными", на которых формируется весь остальной комплекс связей изучаемой биосистемы.

Таким образом, механизм защиты от обрастания предметов и объектов, погруженных в море, обуславливается сочетанием микробиологических процессов, способствующих выделению меди, с процессами, задерживающими его, а также влиянием активности Солнца и параметров морской среды.

# **СИСТЕМАТИКА И ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИФИТОННЫХ БАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ С ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК**

Бактериальный перифитон бухты и прибрежных зон Черного моря изучен лишь в определенной мере (Копп, 1949; Лебедева, Маркианович, 1958; Горбенко, 1966).

Данные о биохимических свойствах и видовом составе микрофлоры, выделенной с поверхности противообрастающих красок на полимерной основе, единичны, а свойства бактерий, развивающихся на термопластичных композициях по доступным нам данным ранее не исследовались. В то же время известно, что разрушение основы противообрастающих красок под воздействием бактерий является важной составляющей частью механизма действия этих красок в море (Горбенко, 1966; Saroyan, 1969; Долгопольская, 1970; Долгопольская, Гуревич, Горбенко, 1972; Горбенко, Ковальчук, 1982).

В связи с этим представляет интерес работа, проведенная в 1966 г. Ю.А.Горбенко, по изучению гетеротрофных бактерий, поселяющихся на противообрастаемых красках с пленкообразующей основой полимерного типа, виниловых и др. Автором отмечено, что представители рода *Vibrio* преобладают на поверхности противообрастаемых красок ХВ-53, НИВК-2 и НИВК-2А, экспонированных в море продолжительностью 1, 3, 5, 7, 10 и 15 сут. Была выявлена также повышенная способность перифитонных микроорганизмов редуцировать нитраты как отличительное свойство бактерий этой группы.

Выделение чистых культур гетеротрофных перифитонных бактерий проводили с поверхности ТПК, содержащих 15, 25 и 30 % закиси меди и неокрашенных стеклянных образцов (контроль), экспонируемых в Севастопольской бухте в различные сезоны в течение 1979–1980 гг. По характерным признакам колоний выделяли их доминантные формы. Всего с поверхности неокрашенного стекла и ТПК в весенний период выделили 46 культур, летний — 54, в осенний — 60 и зимний — 43 культуры. После первого пересева не дали роста 35–70

70 % штаммов, при последующих пересевах потеря их составила 5—33 % исходного количества.

Была отмечена слабая выживаемость перифитонных бактерий, выделенных с поверхности противообрастаемых красок (Горбенко, 1966). Через 12 мес хранения из 59 штаммов коллекции осталось жизнеспособных только 24.

В ходе анализа данных выявлено, что жизнеспособность гетеротрофов, обитающих на неокрашенном стекле, оказалась несколько выше: при пересевах было потеряно лишь 12 % культур. Полученные результаты позволяют предположить, что для резистентных бактерий, адаптировавшихся к медьсодержащим средам, выделение на разведенную агарово-белковую среду, лишенную ионов меди, не проходит бесследно. В данном случае ионы меди являются лимитирующим фактором, а перестройка биохимической активности бактерий происходит при их выделении на указанную среду.

**Культуральные признаки.** Исследуемые бактерии на среде № 4 (Горбенко, 1961) образовывали в основном круглые, ровные однородные, приподнятые либо плоские колонии. Из изолированных колоний бактерий 80 % составляли бесцветные. Значительно реже встречались пигментированные формы, из них 5 % колоний были желтыми, 5 — розовыми, 4 — лимонного цвета, 3 — оранжевого, 2 — красного и 1 % — черного цвета.

Во все сезоны года встречались формы, выделяющие в среду сине-зеленый флуоресцирующий пигмент, однако при хранении эта способность ими была утрачена. Хранение культур без пересева в течение 3 мес приводило к потере способности пигментации у 70 % штаммов.

В осенний и зимний периоды доминировали круглые, выпуклые прозрачные колонии, находящиеся в симбиозе с мелкими точечными. По внешнему виду они были как бы пронизаны пузырьками воздуха. При попытке их разделения мелкие точечные колонии вырождались.

Летом встречались крупных кремово-белые колонии, блестящие плоские, однородные с фестончатым краем. Клетки, образующие эти колонии, единичные либо собраны в короткие цепочки, подвижные, с длинным полярным жгутиком, имели включения зерен волютина.

**Морфологические признаки** изучали при микроскопировании с увеличением  $\times 1350$  и  $\times 5000$ . В результате анализа материалов показано, что среди перифитонных бактерий, поселяющихся на термопластичных составах, наиболее часто встречались неспороносные и споровые бактерии (прямые палочки, слегка изогнутые, иногда в виде запятой с закругленными концами). Кокковые формы почти не наблюдались (рис. 12—16).

В весенний и летний периоды как на окрашенных, так и на неокрашенных образцах, экспонированных в море непродолжительное время (5—20 сут), преобладали мелкие извитые клетки с длинным

жгутиком, активно подвижные (рис. 14), что отмечалось ранее для противообрастаемых красок (Горбенко, 1966). Во все сезоны года подвижные прямые палочки со жгутикованием типа монотрих и перитрих обитали на всех образцах, как окрашенных, так и на стекле.

С помощью электронного микроскопа у некоторых клеток, выделенных с ТПК, были обнаружены фимбрий (рис. 13), а после воздействия меди — зернистость (рис. 14, 15), что, по-видимому, можно отнести к явлению плазмолиза под действием ионов меди (Лебедева, 1955).

В зимнее время на ТПК чаще встречались палочки с темной полостью, окруженные слизистой капсулой, состоящей, вероятно, из полисахаридов. Выделение этих веществ в виде капсул бактериальной клеткой является выражением их защитной реакции. Будучи окружены клейким веществом, клетки становятся более устойчивы к воздействию неблагоприятных условий, создаваемых ионами меди; в то же время оно способствует "прилипанию" бактерий к поверхности субстрата — противообрастаемой композиции (рис. 16; Characklis, 1973).

Полиморфизм суточных клеток, выделенных с поверхности ТПК, наблюдался всего у 2—3 % штаммов. Редкая встречаемость полиморфизма наблюдалась и у гетеротрофов открытых районов Мирового океана и нефтеокисляющих микроорганизмов Новороссийской бухты (Миронов, Тархова, 1975). Напротив, культуры, выделенные с поверхности виниловых противообрастаемых красок, в большинстве были полиморфными (Горбенко, 1966).

Таким образом, морфологический состав перифитонных бактерий, выделенных с поверхности ТПК, не отличается большим разнообразием и, очевидно, в большей мере зависит от экологических условий, чем от состояния поверхности покрытия.

**Физиолого-биохимические свойства.** С целью более глубокого понимания процессов биоповреждения органической основы ТПК физиолого-биохимические свойства рассматривались нами отдельно для бактерий, выделенных с неокрашенных пластин и с ТПК, с учетом содержания в композиции меди (табл. 20). Все штаммы, выделенные с поверхности ТПК и неокрашенного стекла, характеризовались следующими признаками.

40 % культур обладали протеолитической активностью и разжижали желатин, 25 % из них разжижали его полностью. Наибольшей способностью к разжижению желатина обладали бактерии, обитающие на ТПК с 15 % закиси меди, наименьшей — с неокрашенного стекла.

Свойство микроорганизмов пептонизировать казеин молока, а также осуществлять протеолиз его белков является важной диагностической функцией. Около 15 % всех выделенных штаммов изменяли молоко; из этого количества около 1/3 приходилось на долю бактерий, выделенных с поверхности ТПК, содержащей 30 % закиси меди.

Половина штаммов, выращенных на мясопептонном бульоне,



**Таблица 20.** Изменение биохимической активности перифитонных бактерий в зависимости от субстрата (процент общего количества выделенных штаммов)

| Биохимическое свойство                | Субстрат           |                    |                    |                         |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
|                                       | ТПК<br>с 15 % з.м. | ТПК<br>с 25 % з.м. | ТПК<br>с 30 % з.м. | Неокрашен-<br>ная часть |
| Разжижение желатина                   | 66,6               | 31,8               | 57,0               | 31,3                    |
| Изменение мясопептонного<br>бульона   | 58,3               | 65,9               | 57,1               | 50,0                    |
| Пептонизация молока                   | 25,0               | 9,1                | 28,5               | 18,8                    |
| Подщелачивание молока                 | 8,3                | 22,7               | 28,5               | 12,5                    |
| Денитрификация                        | 33,3               | 31,8               | 14,3               | 18,8                    |
| Выделение аммиака                     | 58,3               | 52,3               | 42,8               | 25,0                    |
| Выделение сероводорода                | 41,6               | 43,1               | 42,8               | 18,8                    |
| Гидролиз крахмала                     | 41,6               | 31,8               | 28,5               | 31,3                    |
| Сбраживание углеводов                 | 50,0               | 43,1               | 28,5               | 43,8                    |
| Подщелачивание углеводов              | 41,6               | 40,9               | 28,5               | 18,8                    |
| Проявление каталазной ак-<br>тивности | 91,6               | 75,0               | 28,5               | 25,0                    |

Примечание. Здесь и в табл. 21: з.м. — закись меди.

образовывали муть, пленку и осадок. Бактерии участвующие в биоразрушении ТПК, отличались способностью разлагать белковую молекулу до аммиака и сероводорода (41–58 %). Среди бактерий, выделенных с поверхности неокрашенного стекла, это свойство было выражено более слабо (18–25 %).

Процесс сбраживания сахаров и многоатомных спиртов, сопровождаемых интенсивным кислотообразованием, осуществлялся приблизительно одинаково штаммами с различных субстратов. Более часто по сравнению с контролем это свойство проявлялось у бактерий с ТПК, содержащей 15 % закиси меди.

Почти для всех культур, выделенных с поверхности ТПК, был характерен хороший рост на среде с минеральным источником азота, слабый рост отмечен на безазотистой среде Эшби, что не позволяет отнести их к потенциальным азотфиксаторам. Интенсивность роста на косом агаре, а также способность гидролизовать крахмал у бактерий с ТПК и контрольных пластин были приблизительно одинаковыми.

Способность морских бактерий восстанавливать нитраты и развиваться на средах с минеральным источником азота является результатом приспособления микроорганизмов к специфическим условиям их местообитания (Крисс, Маркианович, Рукина, 1954; Гельман, 1966; Houghton, Gage, 1979). Это свойство в условиях воздействия ядовитых компонентов противообрастаемых красок имеет важное значение. Выявлено, что культуры бактерий, обитающих на ТПК с 15 % закиси меди, обладали наибольшей активностью в процессе редукции нитратов в нитриты (33,3 %), редуцирующие бактерии на ТПК с 25 % закиси меди составили 31,0 % и на ТПК с 30 % закиси меди — 14,3 %,

**Т а б л и ц а 21. Изменение биохимической активности перифитонных бактерий, выделенных с поверхности ТПК и неокрашенного стекла, в зависимости от сезона года (процент общего количества выделенных штаммов)**

| Биохимическое свойство               | Весна | Лето | Осень | Зима |
|--------------------------------------|-------|------|-------|------|
| <b>ТПК</b>                           |       |      |       |      |
| Разжижение желатина                  | 45,0  | 53,0 | 30,0  | 38,0 |
| Изменение мясопептонного бульона     | 63,6  | 30,7 | 70,0  | 72,4 |
| Пептонизация молока                  | 0     | 38,4 | 40,0  | 3,4  |
| Подщелачивание молока                | 27,2  | 7,6  | 40,0  | 13,7 |
| Денитрификация                       | 54,5  | 15,3 | 20,0  | 34,4 |
| Выделение аммиака                    | 54,5  | 53,8 | 30,0  | 58,6 |
| Выделение сероводорода               | 45,4  | 53,8 | 20,0  | 44,8 |
| Гидролиз крахмала                    | 45,5  | 38,4 | 60,0  | 27,5 |
| Сбраживание углеводов                | 72,7  | 30,7 | 20,2  | 44,8 |
| Подщелачивание углеводов             | 45,4  | 30,7 | 10,5  | 51,7 |
| Проявление каталитической активности | 72,7  | 92,3 | 81,4  | 62,0 |
| <b>Неокрашенная часть стекла</b>     |       |      |       |      |
| Разжижение желатина                  | 33,3  | 38,3 | 49,9  | 38,0 |
| Изменение мясопептонного бульона     | 33,3  | 16,6 | 75,0  | 100  |
| Пептонизация молока                  | 0     | 33,0 | 25,4  | 0    |
| Подщелачивание молока                | 0     | 0    | 50,0  | 0    |
| Денитрификация                       | 0     | 16,6 | 25,0  | 33,3 |
| Выделение аммиака                    | 33,3  | 0    | 25,0  | 65,5 |
| Выделение сероводорода               | 33,3  | 0    | 25,0  | 33,3 |
| Гидролиз крахмала                    | 33,3  | 16,6 | 75,0  | 0    |
| Сбраживание углеводов                | 33,3  | 16,6 | 50,0  | 100  |
| Подщелачивание углеводов             | 66,6  | 0    | 0     | 33,3 |
| Проявление каталазной активности     | 33,3  | 33,3 | 25,0  | 0    |

в то время как эта функция у перифитонных гетеротрофов с неокрашенного стекла наблюдалась у 18,8 % штаммов.

Обращает на себя внимание большое количество культур бактерий, способных к нитрат-нитритному дыханию. При этом нитриты либо выделялись в среду, либо восстанавливались до аммиака. Таких штаммов, выделенных с поверхности ТПК, оказалось в 4 раза больше, чем у бактерий с неокрашенного стекла. Готтшалк (1982) указывает, что денитрификация и нитрат-нитритное дыхание могут происходить лишь в том случае, если кислород отсутствует или его концентрация незначительна.

Сопоставление физиолого-биохимической активности бактерий в сезонном аспекте показало, что более активны культуры, выделенные в весенне-летний период с поверхности ТПК (табл. 21). Активность микроорганизмов с неокрашенного стекла во все сезоны была ниже.

Следует также отметить, что почти все штаммы гетеротрофов

**Т а б л и ц а 22. Виды и разновидности бактерий, выделенные с поверхности ТПК и неокрашенного стекла**

| Вид                                   | Субстрат               | Продолжи-<br>тельность<br>экспозиции,<br>сут | Сезон | Частота<br>встречае-<br>мости |
|---------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------|-------|-------------------------------|
| <i>Bacillus angulans</i>              | ТПК с 25 % з.м.        | 150                                          | Зима  | +++                           |
| <i>Bac. angulans</i> , штамм А        | То же                  | 170                                          | Весна | +                             |
| <i>Bac. angulans</i> , штамм Б        | " "                    | 480                                          | Зима  | +++                           |
| <i>Bac. angulans</i> , штамм В        | ТПК с 15 % з.м.        | 330                                          | Осень | ++                            |
| <i>Bac. fluorescens</i> а.            | ТПК с 25 % з.м.        | 10                                           | Зима  | +++                           |
|                                       | Неокрашенное<br>стекло | 10                                           | "     | +++                           |
| <i>Bac. longus</i>                    | ТПК с 30 % з.м.        | 150                                          | Лето  | +                             |
|                                       |                        | 140                                          | Зима  | +++                           |
| <i>Bac megaterium</i>                 | ТПК с 25 % з.м.        | 150                                          | "     | ++                            |
|                                       | ТПК с 15 % з.м.        | 120                                          | "     | ++                            |
| <i>Bac. megaterium</i> ,<br>штамм А   | То же                  | 130                                          | "     | +++                           |
| <i>Bac. muscoides</i>                 | ТПК с 25 % з.м.        | 150                                          | "     | ++                            |
| <i>Bac. ruber</i>                     | Неокрашенное<br>стекло | 10                                           | "     | ++                            |
| <i>Bacterium album</i>                | То же                  | 10                                           | Осень | ++                            |
| <i>B. album</i> , штамм А             | ТПК с 25 % з.м.        | 480                                          | Лето  | +++                           |
| <i>B. album</i> , штамм Б             | То же                  | 400                                          | "     | ++                            |
| <i>B. candidans</i>                   | " "                    | 120                                          | Зима  | +                             |
| <i>B. candidans</i> , штамм А         | ТПК с 15 % з.м.        | 120                                          | "     | +                             |
|                                       | Неокрашенное<br>стекло | 10                                           | "     | +                             |
| <i>B. candidans</i> , штамм Б         | ТПК с 15 % з.м.        | 150                                          | "     | ++                            |
|                                       | ТПК с 25 % з.м.        | 150                                          | "     | ++                            |
| <i>B. galophilum</i>                  | Неокрашенное<br>стекло | 20                                           | Осень | +++                           |
| <i>B. hydrosulfureum</i> p.           | ТПК с 30 % з.м.        | 60                                           | Весна | +++                           |
| <i>B. liquefaciens</i>                | То же                  | 170                                          | Лето  | +++                           |
| <i>B. liquefaciens</i> ,<br>штамм А   | Неокрашенное<br>стекло | 170                                          | Лето  | +++                           |
| <i>B. refractans</i>                  | ТПК с 25 % з.м.        | 80                                           | Осень | +                             |
| <i>B. stenogalis</i>                  | ТПК с 30 % з.м.        | 60                                           | Весна | ++                            |
| <i>Chromobacterium aqua-<br/>tile</i> | ТПК с 25 % з.м.        | 80                                           | Зима  | +                             |
| <i>Chr. halophilum</i>                | То же                  | 10                                           | Осень | +                             |
| <i>Pseudobacterium biforme</i>        | " "                    | 120                                          | Зима  | ++                            |
| <i>Psb. biforme</i> , штамм А         | ТПК с 15 % з.м.        | 120                                          | "     | ++                            |
| <i>Psb. brevis</i>                    | ТПК с 25 % з.м.        | 10                                           | Осень | ++                            |
| <i>Psb. brevis</i> , штамм А          | То же                  | 140                                          | Зима  | +                             |
| <i>Psb. brevis</i> , штамм Б          | Неокрашенное<br>стекло | 30                                           | Весна | ++                            |
| <i>Psb. corallinum</i>                | ТПК с 15 % з.м.        | 150                                          | Лето  | +                             |
| <i>Psb. corallinum</i> ,<br>штамм А   | ТПК с 25 % з.м.        | 150                                          | Зима  | ++                            |
| <i>Psb. furcosum</i>                  | ТПК с 15 % з.м.        | 210                                          | Весна | ++                            |
| <i>Psb. iridescens</i>                | Неокрашенное<br>стекло | 10                                           | Осень | +                             |

| Вид                                   | Субстрат                    | Продолжи-<br>тельность<br>экспозиции,<br>сут | Сезон | Частота<br>встречае-<br>мости |
|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|-------|-------------------------------|
| <i>Psb. iridescens</i> , штамм А      | ТПК с 15 % з.м.             | 330                                          | Осень | +                             |
| <i>Psb. marinopiscosum</i>            | ТПК с 25 % з.м.             | 120                                          | Зима  | ++                            |
| <i>Psb. uliginosum</i>                | То же                       | 120                                          | "     | +                             |
| <i>Psb. uliginosum</i> , штамм А      | " "                         | 10                                           | Лето  | +                             |
| <i>Pseudomonas atlantica</i>          | " "                         | 90                                           | Зима  | ++                            |
|                                       | " "                         | 80                                           | "     | +                             |
| <i>Ps. atlantica</i> , штамм А        | ТПК с 30 % з.м.             | 120                                          | "     | ++                            |
| <i>Ps. atlantica</i> , штамм Б        | ТПК с 25 % з.м.             | 10                                           | Осень | +++                           |
| <i>Ps. atlantica</i> , штамм В        | Неокрашенное<br>стекло      | 20                                           | "     | +++                           |
| <i>Ps. fairmountense</i>              | ТПК с 25 % з.м.             | 150                                          | Зима  | +++                           |
| <i>Ps. fairmountense</i> ,<br>штамм А | ТПК с 15 % з.м.             | 150                                          | "     | ++                            |
| <i>Ps. fairmountense</i> ,<br>штамм Б | ТПК с 25 % з.м.             | 120                                          | "     | ++                            |
| <i>Ps. fairmountense</i> ,<br>штамм В | Неокрашенное<br>стекло      | 30                                           | "     | +                             |
|                                       | То же                       | 20                                           | Лето  | ++                            |
| <i>Ps. flagellata</i>                 | ТПК с 25 % з.м.             | 20                                           | Осень | +++                           |
| <i>Ps. gelatica</i>                   | ТПК с 15 % з.м.             | 340                                          | "     | +++                           |
|                                       | ТПК с 25 % з.м.             | 10                                           | "     | +++                           |
| <i>Ps. gelatica</i> , штамм А         | ТПК с 15 % з.м.             | 480                                          | "     | ++                            |
| <i>Ps. longa</i>                      | ТПК с 25 % з.м.             | 120                                          | Лето  | +                             |
| <i>Ps. longa</i> , штамм А            | ТПК с 30 % з.м.             | 210                                          | "     | ++                            |
| <i>Ps. segne</i>                      | ТПК с 25 % з.м.             | 60                                           | Зима  | ++                            |
| <i>Ps. segne</i> , штамм А            | ТПК с 15 % з.м.             | 60                                           | "     | ++                            |
| <i>Ps. segne</i> , штамм Б            | Неокрашенное<br>стекло      | 10                                           | Осень | +++                           |
| <i>Ps. sinuosa</i>                    | То же                       | 30                                           | Лето  | +                             |
| <i>Ps. sinuosa</i> , штамм А          | ТПК с 25 % з.м.             | 150                                          | Зима  | ++                            |
|                                       | ТПК с 15 % з.м.             | 10                                           | Осень | +++                           |
| <i>Ps. sinuosa</i> , штамм Б          | Неокрашенное<br>стекло      | 60                                           | Весна | +                             |
| <i>Ps. sinuosa</i> , штамм В          | ТПК с 25 % з.м.             | 375                                          | Лето  | +                             |
|                                       | ТПК с 30 % з.м.             | 10                                           | "     | +                             |
| <i>Vibrio agatiguefaciens</i>         | Неокрашенное<br>стекло      | 5                                            | "     | +++                           |
| <i>V. algius</i>                      | ТПК с 25 % з.м.             | 10                                           | Весна | +++                           |
|                                       | Неокрашенное<br>стекло      | 10                                           | "     | +++                           |
| <i>V. algius</i> , штамм А            | ТПК с 25 % з.м.             | 480                                          | Зима  | +                             |
| <i>V. algius</i> , штамм Б            | ТПК с 15, 25 и<br>30 % з.м. | 5                                            | Весна | +++                           |
| <i>V. canalis</i>                     | Неокрашенное<br>стекло      | 10, 30                                       | Лето  | ++                            |
| <i>V. canalis</i> , штамм А           | ТПК с 15 % з.м.             | 20                                           | "     | +++                           |
| <i>V. niter</i>                       | То же                       | 330                                          | Осень | +                             |
|                                       | ТПК с 30 % з.м.             | 150                                          | Лето  | +                             |
| <i>V. portuensis</i>                  | ТПК с 15 % з.м.             | 150                                          | "     | +                             |
|                                       | ТПК с 30 % з.м.             | 150                                          | "     | +                             |

Примечание. (+++) — доминирующие, (++) — часто встречающиеся, (+) — единичные формы

с ТПК проявляли каталазную активность, в то время как у контрольных она в большинстве случаев отсутствовала.

**Видовой состав.** Изученные нами бактерии были отнесены к классу Bacteriae, семействам Spirillaceae, Bacillaceae, Pseudomonadaceae и Bacteriaceae, родам Bacillus, Bacterium, Pseudomonas, Pseudobacterium, Chromobacterium, Vibrio и 67 видам и разновидностям (табл. 22). С поверхности ТПК, содержащей 15 % закиси меди, выделено 20 разновидностей бактерий, 25–34, 30 % закиси меди — 7, с неокрашенного стекла — 15 разновидностей.

В развитии бактерий-гетеротрофов на поверхности ТПК и контроле наблюдалась сезонность. В зимнее время преобладали представители рода Bacillus. Их встречаемость на окрашенных образцах составила 60–80 %, на неокрашенном стекле — 20–30 % количества выделенных штаммов (табл. 22). В весенне-летний сезон на образцах, экспонируемых в море непродолжительное время, наибольший процент составляли Vibrio. Позднее их вытесняли представители рода Pseudomonas, которые осенью встречались в преобладающем количестве. В холодное время весны и зимой наряду с Bacillus наблюдались Bacterium, Pseudomonas и Pseudobacterium. Летом и осенью представители всех названных выше родов обнаруживались на ТПК, содержащей 15–25 % закиси меди.

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НЕКОТОРЫХ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ПРАКТИКЕ

### 7.1. МОДИФИКАЦИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК ЯН-7А В ЯН-7АБ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СУДОХОДСТВЕ

В 1977 г. в нашей стране было решено вернуться к применению ТПК марки ЯН-7А, содержащей 20 % закиси или окиси меди.

В старом составе краска не удовлетворяла требованиям, предъявляемым к эффективным противообрастаемым краскам, поэтому ее следовало модифицировать. Выполнение этой работы было поручено Черноморскому филиалу Центрального научно-исследовательского института технологии судостроения (ЧФ ЦНИИ ТС). Руководил группой разработчиков В.А.Орлов. Технологией и производством биоцида (меди) в городах Севастополь и Усть-Каменогорск (Усть-Каменогорский свинцовоцинковый комбинат — УКСЦК) занимался В.Л.Клименко. Технологией варки компонентов ТПК — А.В.Алексеева, Ю.Л.Ковальчук, М.Ф.Слюсарь. Выщелачиванием биоцида (меди) Ю.А.Горбенко, Г.В.Жданова, а впоследствии Ю.Л.Ковальчук. Из Института биологии южных морей АН УССР (ИнБЮМ АН УССР), которые выполняли эту работу по договору с ЧФ ЦНИИ ТС в 1978—1979 гг. В это же время были начаты исследования механизма действия ТПК на морских субстратах в море, которые вошли в материалы настоящей монографии, и работы по модификации ТПК ЯН-7А.

УКСЦК уже в 1979—1980 гг. была разработана технология получения биоцида (закиси меди) и организовано ее производство. Этот биоцид получил название закись меди УКСЦК. Была предложена усовершенствованная технология изготовления органической основы ТПК. Новый режим приготовления рецептуры ТПК позволил добиться улучшения ее пластических свойств, и краска, нанесенная на корпус судна, не давала трещин.

Определена скорость выщелачивания около десяти композиций ТПК с разным содержанием биоцида — меди в различные сезоны.

Из них были выбраны несколько составов, отличающихся стабильным действием, которое зависело от сезона. Затем краски прошли стендовые испытания, а три из них — с 20, 25 и 30 % закиси меди — испытаны на судах. Лучшие результаты в защите от обрастания показала ТПК, содержащая 25 % этого биоцида. Она получила наименование ЯН-7А5. Партия ТПК ЯН-7А5 была изготовлена на БОНМЗ. Осенью 1982 г. с помощью подогреваемого и распыляющего устройства "Кальмар" была окрашена подводная часть корпуса судна "Советская Украина" (водоизмещением 44 тыс. т с площадью подводной части около 12 тыс. м<sup>2</sup>) по следующей схеме: ЭКЖС-40 с 10 % каменноугольной смолы — 1 слой, ТПК ЯН-7А5 — 1 слой (с закисью меди УКСЦК). Районом плавания судна были разные широты Атлантического океана, в том числе и высокие, с плавающими льдами.

При заходе в г. Севастополь в 1984 г. через 22 мес плавания был сделан первый водолазный осмотр подводной части судна "Советская Украина". Оказалось, что обрастание на ТПК отсутствовало. Покрытие по бортам и на днище сохранилось на 90 %. Около 10 % поверхности корпуса было повреждено при работе судна в ледовой обстановке. В акте осмотра судна сообщалось, что при доковании через 22 мес был произведен восстановительный ремонт разрушенных льдом участков ТПК на подводной части корпуса судна "Советская Украина". В связи с отсутствием ТПК ЯН-7А5 участки корпуса с сорванной краской (около 10 % поверхности подводной части корпуса) были подкрашены жидкой лаковой противообрастаемой краской по следующей схеме: ЭКЖС-40 — 4 слоя, ХВ-5153 — 2 слоя.

Второй осмотр корпуса этого судна был сделан в 1985 г. с помощью водолазов через 36 мес эксплуатации судна. Установлено, что общая сохранность покрытия составляет 85–90 %. Обрастание встречалось лишь в местах отсутствия противообрастаемого покрытия ЯН-7А5. Только по ватерлинии было отмечено сплошное обрастание зелеными водорослями. Падение скорости судна за период плавания 1982–1985 гг. не наблюдалось.

Последний, третий, осмотр корпуса судна "Советская Украина" был сделан в 1987 г. через 59 мес плавания. Установлено, что сохранность ТПК на днище достигала 70 %. Обрастаний на ЯН-7А5 не было. В местах отсутствия ТПК имелось небольшое обрастание ниже скулового киля — по бортам, где сохранность ТПК составила 40–50 %, обрастание, как и на днище, обнаружено только в местах отсутствия этой краски. На участках корпуса, где проводилось подкрашивание противообрастаемой краской ХВ-5153, покрытие отсутствовало. В местах корпуса, где оказалась сорванной и противокоррозионная краска ЭКЖС-40 (по бортам), имелись значительные очаги коррозии (до 10 % поверхности). Под ТПК коррозии не было. В районе переменной ватерлинии отмечено сплошное обрастание зелеными водорослями. Винтовая часть и перо руля — без противообрастаемого покрытия — обросли баянусами величиной до 7 мм.

В итоге общая сохранность всего покрытия составила 50 %. При сравнении ТПК ЯН-7А5 с существующими противообрастаемыми красками, например с ХВ-5153, установлено, что применение ТПК сокращает объем окрасочно-восстановительных работ в 2—3 раза и обеспечивает защиту судна от обрастания и коррозии на срок до 5 лет.

Вынужденная подкраска участков корпуса судна "Советская Украина", поврежденных в ледовой обстановке океана, краской ХВ-5153 (ввиду отсутствия ТПК) сократила общий срок эксплуатации всего покрытия судна. Падения скорости судна за весь период эксплуатации его с 1982 по 1987 г. не наблюдалось.

В связи с тем что ТПК позволяет увеличить срок защиты от обрастания в 2—3 раза по сравнению с другими, применяемыми во флоте противообрастаемыми красками, осмотровая комиссия рекомендовала Севастопольскому морскому заводу, ЧФ ЦНИИТС и ИнБЮМ АН УССР выйти с ходатайством в Совет Министров СССР о восстановлении промышленного выпуска ТПК. Организовать такое производство ТПК пока не удалось.

Мы не имеем сведений о другом таком случае в СССР, когда какие-либо суда, окрашенные противообрастаемой краской не обрастали бы более 3—4 лет, не говоря уже о 5 годах. Флагман китобойной флотилии судно "Советская Украина", очевидно, первое такого типа в нашей стране.

Вместе с тем ТПК, как и другие противообрастаемые краски, не лишена недостатков:

- довольно большой расход краски (около 1,8 кг на 1 м<sup>2</sup> окрашиваемой поверхности), хотя изготавливается она из недефицитных отечественных материалов и технология изготовления ТПК проста;

- низкая температура плавления (около 40 °С), из-за чего краска может сползти от нагрева солнца на обнаженном борту или в местах теплых ящиков на днище, например сухогрузного судна;

- при нарушении технологии варки краски покрытие может дать трещины в процессе эксплуатации;

- шероховатость, что увеличивает сопротивление при движении судна;

- при нанесении на корпус краска должна предварительно расплавляться при температуре 140—150 °С. Поэтому ее нанесение механизированным способом при окраске судна связано с определенными трудностями.

## 7.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕРЕЗИНА В ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСКАХ

Для модификации ТПК с целью повышения температуры ее плавления предлагалось применять церезин (Морское обрастание ..., 1957). Известно, что частичная замена в ТПК парафина на церезин-80 улучшает 80



физико-механические свойства композиции, уменьшает ее растворимость в нефтепродуктах, а главное — повышает температуру плавления ТПК (Еременок, Попов, Шевченко, 1970).

В лабораторной установке (см. рис. 1) были изготовлены образцы составов ТПК с 25 % закиси меди, в которых 25, 50, 75 и 100 % парафина заменили церезином-80. Суммарное количество парафина и церезина во всех случаях составляло 14 % общего количества компонентов (табл. 23).

Т а б л и ц а 23. Состав (%) ТПК, содержащих церезин-80

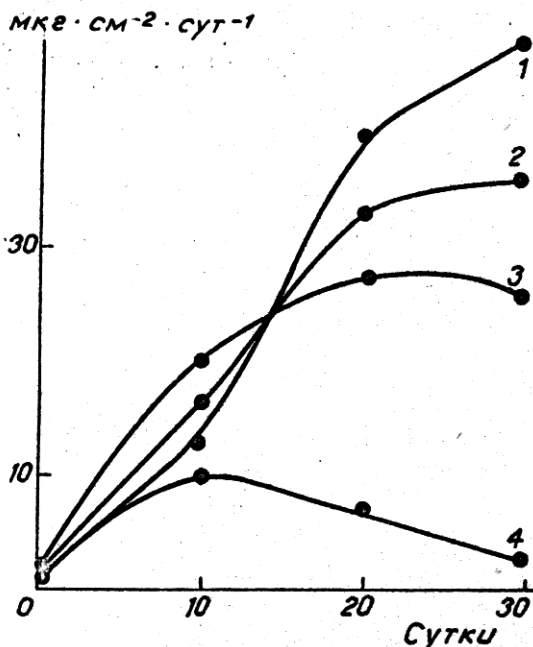
| Компонент ТПК | ЯН-7А1 | ЯН-7А2 | ЯН-7А3 | ЯН-7А4 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| Канифоль      | 58     | 58     | 58     | 58     |
| Парафин       | 9      | 7      | 5      | —      |
| Церезин-80    | 5      | 7      | 9      | 14     |
| Закись меди   | 25     | 25     | 25     | 25     |
| Тальк         | 8      | 8      | 8      | 8      |

Т а б л и ц а 24. Физико-механические показатели ТПК, содержащих церезин-80

| Показатель                                                | ЯН-7А<br>(штатная) | ЯН-7А1 | ЯН-7А2 | ЯН-7А3 | ЯН-7А4 |
|-----------------------------------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| Вязкость при 140 °С, с                                    | 20                 | 20     | 23     | 25     | 27     |
| Время застывания, мин                                     | 3                  | 5      | 5      | 5      | 5      |
| Температура сползания, °С                                 | 43                 | 49     | 54     | 60     | 65     |
| Прочность при ударе,<br>кг·см                             |                    |        |        |        |        |
| прямом                                                    | 20                 | 20     | 20     | 50     | 50     |
| обратном                                                  | 10                 | 10     | 15     | 25     | 25     |
| Прочность при изгибе, мм                                  | 10                 | 1      | 1      | 1      | 1      |
| Адгезия надрезом по<br>треугольнику                       | Удв.               | Удв.   | Удв.   | Удв.   | Удв.   |
| Стойкость к нефтепродуктам, баллы (по 5-балльной системе) | 2                  | 2      | 3      | 4      | 4      |

П р и м е ч а н и е. ЯН-7А (штатная) — промышленный состав производства "Дальзавода". Стойкость к нефтепродуктам определяли, выдерживая образцы в сырой нефти в течение 86 ч. Удв. — удовлетворительная.

В табл. 23 и 24 приведены сведения о процентном соотношении компонентов и некоторые физико-химические характеристики изготовленных составов. Так, добавление церезина в состав ТПК значительно повышает температуру ее плавления, т.е. сползание покрытия с корпуса судна при нагревании на солнце исключается. При полной замене парафина на церезин эта температура повышается на 20 °С; намного выше становится также стойкость покрытия к сырой нефти. Все это снижает опасность сползания покрытия при разных температурных воздействиях и позволяет применять ТПК даже для защиты от обрас- тания района переменной ватерлинии и теплых ящиков Ковальчук, Клименко, Орлов, 1981. При выборе состава для дальнейших испытаний мы



Р и с. 17. Динамика выделения меди термопластичными составами, содержащими церезин-80:  
1 — 25 % церезина, 2 — 50 % церезина, 3 — 75 % церезина, 4 — 100 % церезина

руководствовались данными о выделении меди термопластичными составами (рис. 7, а, б; 17), а также физико-механическими показателями покрытий (табл. 24). Интерес представляли ТПК марок ЯН-7А2, ЯН-7А1 и ЯН-7А3. Состав ЯН-7А4 имел малую скорость выделения меди и поэтому быстро обрастал, рецептура изготовления ЯН-7А1 при высокой скорости выделения меди позволила повысить температуру плавления состава лишь на 6 °С, а используемые образцы ЯН-7А3 через год обросли. Состав ЯН-7А2 способствовал повышению температуры плавления ТПК на 11 °С, образцы не обрастали после более чем 2 лет пребывания в море. Хотя скорость выделения меди этим составом была лишь несколько выше, но ее характеристики лучше обоих предыдущих составов (табл. 23, 24).

Для дальнейших испытаний был выбран состав ЯН-7А2, содержащий 50 % церезина-80. В монографии эта краска названа нами ТПК с церезином.

В монографии представлены материалы исследования механизма действия ТПК на предметах и объектах, погруженных в море. ТПК представляет собой смесь канифоли, парафина и биоцида — закиси (или окиси) меди с наполнителем — тальком, сваренную при температуре 140–160 °С. После застывания краска становится похожей на сургуч. Краска гидрофобна, почти не растворяется в стерильной морской воде и практически не выделяет медь в этих условиях.

Для окраски судов и других объектов ТПК расплавляется в специальном устройстве и с его помощью в распыленном состоянии наносится на поверхность предохраняемого от обрастания предмета или объекта, покрытого грунтовкой.

При изготовлении ТПК необходимо нагревание, как отмечалось выше (см. гл. 2), смеси компонентов ТПК до температуры более 100 °С. Органические компоненты ТПК, в частности канифоль, при этом могут реагировать с соединениями биоцида — меди, образуя резинаты.

Чтобы разобраться в их происхождении и узнать, какую роль они играют в действии ТПК, нами проведен специальный эксперимент с различными составами ТПК, изготовленных на разных заводах. Определяли резинаты в красках, скорость выщелачивания меди после экспонирования в море, когда краска начинала действовать, а также одновалентные и двухвалентные ионы меди в них.

Обнаружено, что образование резинатов в ТПК не зависит от количественного содержания биоцида — меди в красках. Больше всего их обнаруживалось на ТПК с 20 % меди в их составе. В то же время одновалентных ионов  $\text{Cu}^+$  в значительно больших количествах было на ТПК с 40 % меди — 3 и 29 %. Двухвалентных ионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ) больше выявлялось в красках ТПК с 20 % окиси меди, где было и большее количество резинатов. Скорость выщелачивания меди вместе с тем зависела от общего количества меди в составе ТПК. Поэтому для красок ТПК с 30 и 40 % меди она была наибольшей по сравнению с ТПК, в которых находилось 20 % закиси или окиси меди (соответственно примерно 14 и 8  $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ ), что свидетельствует, в частности, о равноценности указанных биоцидов меди в ТПК при данном содержании. Мето-

дом корреляционного анализа обнаружено, что скорость выщелачивания меди состоит в очень тесной корреляции с количеством двухвалентных ионов меди в ТПК ( $r = -0,909$ ), которые значительно влияют на нее, являясь тормозящим фактором.

Катионы одновалентной меди способствуют интенсивности выщелачивания ( $r = 0,531$ ). Поскольку количество меди в резинатах состоит почти в тесной отрицательной связи со скоростью выщелачивания ее ( $r = -0,605$ ), ясно, что резинаты в ТПК препятствуют выделению меди краской.

Установлена положительная корреляция двухвалентных ионов с количеством меди в резинатах, а эти ионы, как отмечалось выше (см. разд. 3.1), препятствуют скорости ее выщелачивания. Поэтому у нас нет сомнений в том, что в составе резинатов медь находится в двухвалентном состоянии.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют также, что от места производства красок их действие, выражающееся в выделении меди, не зависит. Технология изготовления ТПК проста, не требовательна к большой чистоте компонентов и мелким ее нарушениям.

В стерильной морской воде полностью готовая ТПК не действовала. За счет ничтожного растворения органической основы в это время из краски выделяется медь в количестве  $3-4 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ , что совершенно недостаточно для защиты судна от обрастания.

Многим бактериям, если не большинству, ведущим гетеротрофный образ жизни, для нормальных процессов жизнедеятельности на какое-то определенное время необходим твердый субстрат (Горбенко, 1977), поэтому они стремятся осесть на него.

Притягиваясь к поверхности ТПК силами адсорбции и привлекающим действием органических веществ краски, бактерии с помощью мощной и универсальной ферментной системы внедряются в краску и начинают окислять частицы ее органической основы, используя полученную энергию, углерод и другие необходимые вещества. После чего они быстро размножаются на краске, которая из гидрофобной становится гидрофильной, образуя слизистую пленку. Из растворимой основы ТПК медь выделяется в окружающую воду, а краска начинает действовать против обрастания.

Кроме бактерий, в пленке микроорганизмов на краске встречаются диатомовые водоросли родов *Melosira*, *Achnanthes*, *Navicula*, *Nitzschia* и др. Их роль в действии ТПК пока не совсем ясна.

Пленка, образованная в основном бактериями, покрывая краску тончайшим слоем слизи, также оказывает влияние на ее действие. Это установлено специальными экспериментами. Оказалось, что если удалить пленку с поверхности ТПК, то краска начинает выделять медь скачкообразно и в больших количествах. Скорость выщелачивания меди при этом равна  $200-240 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$ . Это слишком большое количество, так как растворимость меди в воде составляет  $5400 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Следовательно, если слизистую пленку регулярно удалять с поверхности ТПК, большая скорость выщелачивания биоцида меди (примерно в 10 раз больше обычной) может привести к быстрому истощению его краской, которая неизбежно обрастет намного раньше срока ее действия.

В то же время скорость выделения меди ТПК со слизистой пленкой в установившемся режиме работы краски составляет всего 20–22 мкг·см<sup>-2</sup>·сут<sup>-1</sup>, что достаточно для предотвращения обрастания.

Отсюда следует, что слизистая пленка на ТПК и, очевидно, на других противобрастаемых красках является нормальным компонентом действующей краски. Ее ни в коем случае нельзя снимать при изучении работы краски, например при определении выщелачивания биоцида.

Таким образом, очевидно, что самым необходимым компонентом механизма действия ТПК являются бактерии гетеротрофы, а также слизистая пленка, образуемая ими и, частично, диатомовыми водорослями. Без бактерий ТПК не действует.

Как было выяснено в специальных исследованиях, биоцид — медь не угнетает развитие гетеротрофных бактерий только в первые примерно 1–5 сут. В это время на поверхности ТПК их может быть на один-два порядка больше, чем на неокрашенной части стекла (контроле).

Уже на 10-е сутки, однако, бактерии угнетаются медью, и на ТПК их насчитывалось уже на один порядок меньше, чем в контроле. На 30-е сутки разрыв численности в контроле и опыте увеличился в 30 раз. Почти весь срок действия ТПК в море медь угнетает развитие бактерий, следствием этого является обычно наблюдаемая отрицательная корреляция скорости выделения меди с числом бактерий.

Кроме того, что бактерии обуславливают выделение меди, т.е. действие краски в море против обрастания, они же участвуют в преобразованиях катиона меди на поверхности ТПК и во взаимоотношениях его с органическими компонентами краски, а также, очевидно, и с минеральными компонентами морской воды.

Это звено процесса действия краски в море выражается в изменении с течением времени цвета поверхностного слоя ТПК. Позеленение поверхностного слоя отечественных ТПК после определенных сроков экспозиции в море, так же, как и других медьсодержащих красок, происходит не только от образования на красках пленки основного карбоната или оксихлорида меди (Морское обрастание., 1957).

Нашими наблюдениями установлено, что на краске происходит продолжительный по времени процесс трансформации соединений меди, начинающийся с образования одновалентной закиси меди, переходящей в двухвалентное состояние, до возникновения на ее основе сложных органоминеральных или минеральных молекул. Трансформация меди сопрово: дается гаммой изменений окраски от коричне-

вой до цвета малахита. Этот вопрос, безусловно, требует специального изучения.

При развитии слизистой пленки на поверхности предметов, погруженных в море, в том числе и на всех противообрастаемых красках (содержание меди в которых позволяет развиваться на них микроорганизмам), в любое время суток и в любой сезон года с различной скоростью происходит отложение карбонатов.

Способствуя их осаждению, бактерии избавляются от излишней кислотности, возникающей при использовании ими органических компонентов ТПК. Вместе со слизью они могут образовать пленку, обволакивающую предмет, окрашенный ТПК, поэтому пленка препятствует выходу из краски ионов меди и даже может в конце концов прекратить его.

Установлено, что в состоянии относительного покоя в море, на стационарном стенде отлагается 3,6–5,5 % карбонатов. На вращающейся или подвижной поверхности судна обнаруживалось 0,8–2,4 % этих солей, т.е. примерно 1,6 %, или в 3,4 раза меньше, чем в условиях малоподвижной воды.

Это происходит потому, что при движении предмета пленка микроорганизмов частично смывается, либо подвижная вода выносит углекислоту из пленки, которая может с помощью бактерий превратиться в карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$ . Очередной важный компонент ТПК, кроме меди, — карбонаты, отлагающиеся на краске. В итоге к основным параметрам компонентов ТПК мы отнесли следующие: скорость выделения меди краской; содержание карбонатов, осаждающихся на них; численность гетеротрофных бактерий.

По результатам 28 мес (1978–1980 гг.) наблюдений построены кривые динамики основных параметров ТПК с церезином и без него (церезин добавляется для повышения температуры плавления ТПК), в которых четко прослеживается три характерных подпериода: максимальное значение, выраженное пиком; переходный подпериод; состояние "плато", когда все три кривые начинают "идти" почти параллельным ходом.

Взаимоотношения основных трех параметров изучали методом корреляционного анализа на отдельных интервалах действия ТПК и в течение всего периода наблюдений. Более тесными оказались корреляции по отдельным подпериодам динамики действия ТПК.

В первом подпериоде действия ТПК в море (без церезина) на выделение меди влияли бактерии и карбонаты. Во второй и третий подпериоды — только бактерии. Связи бактерий с карбонатами в первые два подпериода выделение меди не препятствовало, а в третьем подпериоде она зависела от меди.

На ТПК с церезином в первом временном подпериоде выделение меди зависело только от карбонатов. Во втором — на медь влияли только бактерии. В третьем подпериоде выделение меди зависело не

только от бактерий, но и от карбонатов, причем от последних сильнее. Корреляции карбонатов с бактериями в первом — третьем подпериодах обнаруживались только в результате выделения меди. Без нее они не наблюдались. Выявленное различие в действии красок в существенной мере, конечно, определяется изменением состава ТПК, которое было вызвано добавкой церезина.

Методом корреляционной функций для ТПК без церезина нами рассмотрены данные только за 2 года наблюдений (1979—1980 гг.). С помощью анализа Фурье этот период разделили на два подпериода: подпериод колебаний (1979 г.) и выход на "плато" (1980 г.). В подпериоде колебаний наибольший вклад в дисперсию вносят гармоники с периодами 3, 4 и 6 мес, а в подпериод выхода на "плато" — гармоника с периодом 6 мес. При этом в подпериоде колебаний амплитуда изменения значений параметров заметно больше таковой в подпериод выхода на "плато".

Наблюдались наиболее тесные корреляции основных параметров ТПК ( $r \geq 0,7$ ). На зиму — раннюю весну (январь — апрель) приходится 37 % корреляций, на весну — раннее лето (апрель — июль) — 23, на позднее лето — осень (июль — сентябрь) — 30 %. Самое малое число корреляций выявлялось за целый год.

Этот факт мы уже отмечали (Горбенко, 1977), и он имеет место потому, что знак корреляций иногда меняется в зависимости от сезона. В отдельный сезон доминирует, например, знак  $(-)$ , а в следующий сезон —  $(+)$ . В целом же за год суммирование всех корреляций приводит к уменьшению их тесноты или потере некоторых корреляций. Смена знаков корреляций между рядом параметров изучаемой биосистемы ТПК в сезонной динамике, очевидно, является способом поддержания гомеостаза в системе.

При проведении корреляционного анализа обычно оказывается, что чем больше ряд годовых наблюдений, для которого рассчитывается корреляционная связь, тем меньше шансов получить большее количество достоверных тесных и умеренных по величине корреляций. Чтобы исправить это положение, следует обязательно разбить весь ряд наблюдений на характерные сезоны. Иногда они могут быть даже календарными, но лучше разбивать их на необходимом уровне достоверности с использованием аппарата временных рядов.

На действие ТПК в море кроме бактерий и карбонатов влияют также факторы и параметры морской среды: температура, соленость, pH, кислород, фосфор, нитраты, нитриты,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и солнечная активность.

Неожиданной для нас оказалась связь активности Солнца (по числу Вольфа) с основными параметрами ТПК — выделением меди ( $r = -0,605$ ), числом бактерий-гетеротрофов ( $r = 0,635$ ) и количеством карбонатов, отлагающихся бактериями ( $r = 0,432$ ).

Расчет соответствующих частных корреляций позволил детально

разобраться с указанными связями. Удалось установить, что на величину корреляционной связи активности Солнца с выделением меди влияют гетеротрофные бактерии и в меньшей степени — карбонаты. На связь бактерий с активностью Солнца сказывается небольшое влияние выделения меди. Корреляция активности Солнца с карбонатами не проходит без выделения меди и увеличения численности бактерий.

Эти результаты понятны и их интерпретация следующая. Например, активность Солнца, воздействуя потоком частиц на Землю, изменяет активность жизнедеятельности бактерий, повышая ее. Это ведет к стимулированию роста количества клеток, что сопровождается усиленным использованием органических компонентов ТПК. Их растворение обуславливает увеличение скорости выщелачивания меди, которая выделяется в среду, защищая от обрастания окрашенный предмет. Интенсивная жизнедеятельность бактерий неизбежно вызывает осаждение карбонатов на ТПК, которые препятствуют выделению меди. Медь, в свою очередь, угнетает бактерии, отсюда их отрицательная связь с медью.

Судя по периодическому снижению количества карбонатов на ТПК, они не могут исчезнуть, разве что раствориться бактериями или их метаболитами, например угольной кислотой, что вновь увеличивает выделение меди. Следовательно, бактерии фактически двояким образом способствуют выделению меди: использованием органической основы и растворением карбонатов.

Обнаружив корреляции бактерий и карбонатов с гидрокарбонатами ( $\text{HCO}_3^-$ ) и карбонат-ионами ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), нами были рассчитаны частные корреляции для более полного изучения этих связей. Оказалось, что корреляции бактерий с  $\text{HCO}_3^-$  нет, а она наблюдается только посредством  $\text{CO}_3^{2-}$ , без которой не наблюдается. Также установлено, что карбонаты не коррелируют с  $\text{HCO}_3^-$ , а только с  $\text{CO}_3^{2-}$ . Причина связей бактерий и карбонатов с  $\text{CO}_3^{2-}$  в том, что он является анионом карбонатов, осаждаемых бактериями.

Для определения прямых корреляционных связей, на которые не влияют все остальные параметры, был применен многомерный анализ, аналогичный методу частных корреляций, которым можно изучить влияние на корреляцию любых двух параметров, исключая множество остальных.

Расчетами показано, что количество прямых связей зависит от того, к какому подпериоду динамики действия ТПК они относятся. В подпериоде колебаний было выявлено 5 прямых связей:

скорость выделения меди с бактериями гетеротрофами ( $r = -0,76$ ); выделение меди с карбонатами ( $r = 0,89$ ); содержание карбонатов с бактериями ( $r = 0,87$ ); выделение меди с температурой воды ( $r = 0,51$ ); выделение меди с соленостью ( $r = 0,81$ ). Также обнаружено 6 не прямых связей, которые зависят от других связей основных параметров ТПК с кислородом, температурой воды и соленостью.



В подпериоде выхода на "плато" прямых и не прямых связей было примерно в 2 раза меньше, чем в подпериоде колебаний. Осталось 2 прямых связи: бактерий-гетеротрофов с кислородом ( $r = 0,73$ ) и количество карбонатов со скоростью выделения меди ( $r = -0,62$ ). Было 2 не прямых связи: корреляции основных параметров с температурой воды и соленостью. Следовательно, в подпериоде колебаний, когда основные параметры ТПК еще не вышли на стационарный уровень, действие краски зависело от большего числа параметров, чем когда они достигли указанного уровня. Прямые связи, очевидно, являются той основой, на которой строятся все системы связей изучаемой биосистемы ТПК.

Результаты частных корреляций и многомерного анализа свидетельствуют, что к важнейшим параметрам морской среды, влияющим на действие ТПК в море, можно отнести карбонат-ионы, температуру воды, соленость и кислород. (О возможных путях влияния  $\text{CO}_3^{2-}$  и активности Солнца на выделение меди мы говорили выше.) Повышение температуры воды до определенных пределов способствует ускорению, пожалуй, большинства процессов, в том числе и выделению меди ТПК. Изменение солености воды в сторону ее увеличения может препятствовать выщелачиванию меди, в сторону уменьшения — способствовать этому процессу. Кислород, очевидно, необходим для осуществления окислительных процессов бактериями при использовании органических компонентов ТПК.

Все сказанное выше расшифровывает механизм действия красок, обеспечивающий их противообрастаемые свойства в море. В основных чертах он заключается в следующем. Характернейшая черта ТПК состоит в том, что она не действует без бактерий. При попадании этой краски в море она быстро, в течение нескольких дней, заселяется гетеротрофными бактериями с небольшим числом диатомовых водорослей. Бактерии энергично используют сварившуюся смесь канифели и парафина, способствуя выделению меди в окружающую среду, а краска из гидрофобной становится гидрофильной. Летом для этого требуется 2—3 сут, а зимой 4—5 (или чуть больше). Образовавшаяся пленка слизи на ТПК, в свою очередь, обуславливает стабильное действие краски, обеспечивая скорость выделения меди  $20\text{--}22 \text{ мкг см}^{-2} \text{ сут}^{-1}$ , вполне достаточную для защиты от обрастания.

Биоцид — медь, вместе с тем, всегда, за исключением, может быть, 1—5 сут после погружения в море, угнетает развитие гетеротрофных бактерий на ТПК. Каждое увеличение скорости выщелачивания в динамике сопровождается уменьшением численности этих микроорганизмов.

Другой важный компонент действия ТПК — карбонаты, осаждаемые в процессе жизнедеятельности бактерий. Они также являются важным агентом действия ТПК в море, препятствующим выделению меди, что отмечалось выше:

Таким образом, бактерии-гетеротрофы тремя путями — использованием органической основы ТПК, воздействием слизистой пленки и растворением карбонатов — обуславливают нормальное действие ТПК, эффективно защищающих от обрастания в течение 5 лет.

На действие ТПК влияет также активность Солнца (в основном на развитие бактерий, а они — на выделение меди и осаждение карбонатов). Кроме того, заметно воздействуют карбонат-ионы, температура и соленость воды, кислород, которые по-разному способствуют действию ТПК, влияя на жизнедеятельность бактерий, выделение меди и осаждение карбонатов.

При нормальном действии ТПК уже через несколько месяцев ее поверхность окрашивается сначала в голубой цвет, затем — спустя несколько месяцев — в синий, еще позже — в зеленоватый или малахитовый. Скорее всего, изменение цвета поверхностного слоя ТПК свидетельствует о трансформации органоминеральных соединений меди под действием бактерий и морской воды.

Итак, механизм действия ТПК обуславливается сочетанием противоположных биологических процессов, способствующих выделению меди, с таковыми, задерживающими его. Он зависит от активности Солнца и связан с карбонат-ионами, соленостью, кислородом и температурой морской воды. Опираясь на опыт нашей работы не только с ТПК, но и со многими другими типами медьсодержащих противобрастаемых покрытий, мы имеем все основания считать, что механизм действия красок, в том числе жидких (лаковых) холодного нанесения, в основных чертах такой же, как и ТПК.

Вследствие того, что работу ТПК в море обеспечивают главным образом бактерии и отлагаемые ими карбонаты, представляло интерес изучить эти бактерии подробнее. Для этого при разной экспозиции и в разные сезоны-периоды действия красок в море мы выделили доминантные культуры бактерий с поверхности ТПК различного состава. Всего с ТПК и контроля было выделено 203 культуры доминантных форм Бактерий, из них весной — 46, летом — 54, осенью — 60 и зимой — 43. Культуры, выделенные с ТПК, оказались неустойчивыми, и около 88 % их погибло при пересевах. Среди культур, выделенных с неокрашенного стекла (контроля), погибли лишь 12 %, что указывает на лучшую их выживаемость на этом субстрате.

Микроскопирование при увеличении в 1350 и 5000 раз показало, что среди выделенных бактерий наиболее часто встречаются подвижные, с жгутикованием, моно- и перитрих, прямые и изогнутые палочки, неспоровые и споровые формы. 40 % культур общего количества обладали протеолитической активностью и разжижали желатин, при этом 25 % — полностью. Наибольшей способностью к разжижению обладали бактерии, выделенные с ТПК, около 15 % всех культур изменяли состав молока. Бактерии с красок разлагали бульон с образованием  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , более интенсивно, чем выделенные с контроля.

Биохимические свойства бактерий, выделенных с ТПК, зависели во многом от содержания меди в краске. С увеличением ее количества в ТПК эти свойства снижаются: ТПК с 15 % закиси меди > ТПК с 25 % закиси меди > ТПК с 30 % закиси меди. Бактерии с ТПК были наиболее активны в весенне-летний период.

Выделенные бактерии относятся к классу *Bacteriae* и семействам *Bacteriaceae*, *Bacillaceae*, *Pseudomonaceae* и *Spirillaceae*, родам *Bacillus*, *Bacterium*, *Pseudomonas*, *Pseudobacterium*, *Chromobacterium* и *Vibrio*, 67 видам и разновидностям. С поверхности ТПК, содержащей 15 % закиси меди, выделено 20 разновидностей бактерий, 25 % - 34, 30 % - 7 и с неокрашенного стекла - 15 разновидностей.

Результаты теоретических исследований явились основанием для модификации старой ТПК типа ЯН-7А в 1978-1980 гг. Эта работа была поручена специалистам-лакокрасочникам ЧФ ЦНИИТС и сотрудникам ИнБЮМ АН УССР. Были разработаны новые технологии изготовления и производства закиси меди, а также варки органической основы ТПК. Из 10 видов красок, испытанных в разные сезоны и годы, выбрали лучшие по скорости выделения меди и противообрастаемым свойствам. Таковой оказалась ТПК с 25 % закиси меди, которая была названа ЯН-7А5.

Этой ТПК окрашена подводная часть судна "Советская Украина" водоизмещением 44 тыс. т. В период плавания в морях и океанах ТПК эффективно защищала судно от обрастания. После 5 лет эксплуатации судна его корпус благодаря использованию ТПК не обрастал и не терял скорости. Судя по имеющимся у нас сведениям, впервые во Флоте СССР судно, окрашенное противообрастаемой краской, в течение 5-летнего плавания не обросло.

Для того чтобы ТПК не сползала при нагреве солнцем с обнажившегося корпуса судна, нами выявлено оптимальное количество церезина-80, при добавлении которого в ТПК температура плавления краски повышается на 11 °С.

- Алекин О.А., Моричева Н.П.* О выделении карбоната кальция организмами из морской воды // Докл. АН СССР. — 1961. — 136, № 6. — С. 1454–1459.
- Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А.* Руководство по химическому анализу вод суши. — Л.: Гидрометеиздат, 1973. — 269 с.
- Андреюк Е.И.* Микробиологические аспекты проблемы биообрастания // Микробиология очистки воды: Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф., Киев, 7–10 дек. 1982 г. — Киев: Наук. думка, 1982. — С. 9–12.
- Ашмарин И.П., Воробьев А.А.* Статистические методы в микробиологических исследованиях. — Л.: Гос. изд-во мед. лит., 1962. — 180 с.
- Барковский А.Л., Осипенко А.Д., Кнороз М.Ю. и др.* // Микробиология очистки воды: Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф., Киев, 7–10 дек. 1982 г. — Киев: Наук. думка, 1982. — С. 65–66.
- Биологические основы борьбы с обрастанием* / Под ред. В.А.Водяницкого. — Киев: Наук. думка, 1973. — 204 с.
- Бирштейн Э.* Нефтяная микробиология. — Л.: Изд-во нефтяной и топливной лит., 1957. — 549 с.
- Бобкова А.Н.* Органический состав сообщества перифитонных микроорганизмов // Биология шельфовых зон Мирового океана. — Владивосток, 1982. — Ч. 1. — С. 125–126.
- Болотин В.Т., Бельчев И.В.* Опыт применения необрастающих красок типа ТПК // Технология судостроения. — 1970. — № 2. — С. 32–35.
- Большой практикум по микробиологии* / Под ред. Г.Л.Селибера. — М.: Высш. шк., 1972. — 268 с.
- Бондарев А.С.* Шкала цветов. — М.: Изд-во АН СССР, 1954. — 28 с.
- Бюллетень солнечных данных 1979–1981 гг.* — Л.: Изд-во Пулковской обсерватории, 1981.
- Виноградова Н.И., Залманова Т.В., Танеева А.И., Манько Ю.В.* К вопросу лабораторных испытаний скорости выщелачивания ядов из противообрастаемых покрытий. — Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979. — 9 с.
- Вольф И.В., Ткаченко Н.И.* Химия и микробиология природных сточных вод. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1973. — 236 с.
- Гвоздик П.И., Чеховская Т.П.* Электроудерживание микроорганизмов // Микробиология. — 1976. — 45, вып. 5. — С. 901–905.
- Глотов В.Н., Гуревич Е.С., Гайне Е.И.* Об ускоренных методах испытания необрастающих красок для морских судов // Лакокрас. материалы и их применение. — 1964. — № 6. — С. 53–56.
- Горбенко Ю.А.* О наиболее благоприятном количестве "сухого питательного агара" в средах для культивирования морских гетеротрофных микроорганизмов // Микробиология. — 1961. — 30, вып. 1. — С. 168–172.
- Горбенко Ю.А.* Образование бактериальной пленки на погруженных в морскую воду пластинах, покрытых необрастаемыми красками // Тр. Севастоп. биол. станции. — 1963. — 16. — С. 443–452.

- Горбенко Ю.А.** Видовой состав и свойства морских перифитонных бактерий, выделенных с противообрастаемых красок // Микробиология. — 1966. — 35, вып. 5. — С. 899—905.
- Горбенко Ю.А.** Потребление морскими перифитонными бактериями органических компонентов противообрастаемых красок и метаболиты, образующиеся при этом // Биологические исследования Черного моря и его промысловых ресурсов. — М. : Наука, 1968. — С. 136—142.
- Горбенко Ю.А.** Сообщество перифитонных микроорганизмов как биологическая система // Океанология. — 1969. — 2, вып. 9. — С. 318—329.
- Горбенко Ю.А.** Об усовершенствовании метода пластинок обрастания для наблюдений за перифитонными микроорганизмами // Биология моря, Киев. — 1970а. — Вып. 18. — С. 5—11.
- Горбенко Ю.А.** Оценка первоначальной эффективности медьсодержащих красок по изменению их цвета под влиянием морской воды и бактерий // Там же. — 1970б. — Вып. 18. — С. 18—26.
- Горбенко Ю.А.** Об экосистеме морских микроорганизмов // Исследование структуры и механизмов функционирования морских экосистем : Материалы Всесоюз. семинара, Севастополь, май 1974 г. — Киев : Наук. думка, 1974. — С. 15—18.
- Горбенко Ю.А.** Экология морских микроорганизмов перифитона. — Киев : Наук. думка, 1977. — 252 с.
- Горбенко Ю.А.** О степени биологического повреждения канифоли, парафина и противообрастаемых красок // Обрастание и биокоррозия в водной среде. — М. : Наука, 1981. — С. 257—262.
- Горбенко Ю.А., Ковальчук Ю.Л.** О механизме действия термопластичных противообрастаемых красок (ТПК) в море // 2-я Всесоюз. конф. по биоповреждениям : Тез. докл. — Горький, 1981. — Ч. II. — С. 217—218.
- Горбенко Ю.А., Ковальчук Ю.Л.** Влияние морских бактерий на работу термопластичных противообрастаемых красок (ТПК) в море // Экология моря. — 1982. — Вып. 9. — С. 84—88.
- Горбенко Ю.А., Крышье И.И.** Статистический анализ динамики морской экосистемы микроорганизмов. — Киев : Наук. думка, 1985. — 142 с.
- Гуревич Е.С., Глотов В.Н., Грейне Е.И.** Кинетика выщелачивания ядов из покрытий необрастающими красками. — Лакокрас. материалы и их применение. — 1965. — № 6. — С. 25—27.
- Гуревич Е.С., Долгопольская М.А., Ковтун Л.Б.** Интенсивность выщелачивания меди из необрастаемых красок в воде Адриатического и Лигурийского морей // Экспедиционные исследования в Средиземном море в сентябре-декабре 1967 г. : 61-й рейс нис "Академик Ковалевский". — Киев : Наук. думка, 1969. — С. 18—25.
- Гуревич Е.С., Искра Е.В., Куцевалова Е.П.** Защита морских судов от обрастания. — Л. : Судостроение, 1978. — 200 с.
- Гуревич Е.С., Терло Г.Я., Гейне Е.И., Израйлянц Е.С.** Необрастающие краски // Новые судовые краски и системы покрытий. — Л. : Химия, 1967. — С. 50—68.
- Добжанская М.А.** Основные черты гидрохимического режима Черного моря // Тр. Севастоп. биол. станции. — 1960. — 13. — С. 325—378.
- Долгопольская М.А.** О методике биоконтроля эффективности противообрастаемых покрытий // Там же. — 1959. — 12. — С. 209—218.
- Долгопольская М.А.** Взаимоотношение между поверхностью противообрастаемых красок, морской водой и организмами обрастания // Биология моря, Киев. — 1970. — Вып. 18. — С. 26—40.
- Долгопольская М.А., Гуревич Е.С., Саткина О.Н., Аккарокова А.Ф.** К вопросу о механизме действия необрастаемых красок // Тр. Севастоп. биол. станции. — 1959. — 11. — С. 254—261.
- Долгопольская М.А., Гуревич Е.С.** Токсичность различных ядов, используемых в противообрастаемых красках // Там же. — 1960. — 13. — С. 315—324.

- Долгопольская М.А., Гуревич Е.С., Шапиро А.З.* Влияние бактериальной пленки на процесс выщелачивания ядов из противообрастаемого красочного слоя // Там же. — 1960. — С. 309—314.
- Долгопольская М.А., Шапиро А.З., Горбенко Ю.А.* Разрушение пленкообразующей основы необрастаемых красок морскими микроорганизмами // Там же. — 1961. — 14. — С. 303—308.
- Долгопольская М.А., Гуревич Е.С., Гейне Е.И., Щербакова Л.И.* К вопросу о методике ускоренных испытаний необрастаемых красок // Биология моря, Киев. — 1970. — Вып. 18. — С. 52—60.
- Долгопольская М.А., Гуревич Е.С., Горбенко Ю.А., Костун Л.Б.* Роль морских бактерий в механизме действия необрастаемых красок // Биологические процессы в морских и континентальных водоемах : Тез. 2-го съезда Всесоюз. гидробиол. о-ва. — Кишинев: Изд-во АН МССР, 1970. — С. 118—119.
- Долгопольская М.А., Гуревич Е.С., Горбенко Ю.А.* Роль морских бактерий в действии необрастаемых красок // Проблемы биологических повреждений и обрастаний материалов, изделий и сооружений. — М. : Наука, 1972. — С. 226—232.
- Дженкинс Г., Ваттс Д.* Спектральный анализ и его приложения. — М. : Мир, 1971—1972. — Вып. 1—2.
- Еременок Л.Г., Попов С.Н., Шевченко В.Ю.* Модифицирование терм. пластичного противообрастаемого покрытия ЯН-7А // Судостроение и судоремонт : Науч.-техн. сб. — 1970. — Вып. 3. — С. 50—58.
- Зелгинцев Д.Г.* Некоторые закономерности адсорбции микроорганизмов на ионообменных смолах // Микробиология. — 1962. — 21, вып. 2. — С. 339—343.
- Зелгинцев Д.Г.* Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1973. — 130 с.
- Икономов Г.Т., Петрусенко П.И.* Ускоренные испытания противообрастаемых покрытий для подводной части судов // Химия и индустрия. — 1973. — 45, вып. 3. — С. 101—103.
- Ильяетдинов А.Н., Энкар П.Б., Якубовский С.Е.* Участие гетеротрофных микроорганизмов в очистке стоков от ионов тяжелых металлов / Микробиология. — 1976. — 45, вып. 6. — С. 1092—1099.
- Исаченко Б.Н.* Роль микроорганизмов в превращении биогенных веществ в море // Тр. Севастоп. биол. станции. — 1948. — 7. — С. 17—27.
- Искра Е.В.* Применение необрастаемых красок и антикоррозионных покрытий // Технология судостроения. — 1964. — № 1. — С. 39—43.
- Искра Е.В., Вахрамеев Ю.Н.* Термопластичные краски // Судостроение. — 1953. — № 3. — С. 11—15.
- Искра Е.В., Федоров А.Ф., Кривенко М.И., Мариновский В.Н.* Оценка эффективности современных противообрастаемых красок // Технология судостроения. — 1970. — № 8. — С. 73—75.
- Искра Е.В., Куцевалова Е.П.* Технология окраски судов. — Л. : Судостроение, 1974. — 190 с.
- Калиненко В.О.* Бактериальное осаждение кальция в море // Тр. Ин-та океанографии. — 1949. — 3. — С. 200—204.
- Калиненко В.О., Мефедова Н.А.* Бактериальное обрастание подводных частей корабля // Микробиология. — 1956. — 25, вып. 2. — С. 191—196.
- Кевсников Е.И., Журавель А.М., Ключников А.Т.* Термофильные аэробные спорообразующие углеводородокисляющие бактерии и способности их физиологии // Там же. — 1971. — 40, вып. 3. — С. 509—517.
- Климова В.А., Гоман Г.М., Старостина Т.П., Кудрин А.В.* Опыт эксплуатации судов, окрашенных термопластичной краской ЯН-7А // Технология судостроения. — 1979. — № 11. — С. 46—50.
- Клинзлик А., Вале Н.* Шкала цветов. — М. : Просвещение, 1932.
- Ковальчук Ю.П., Клименко В.Л., Орлов В.А.* Повышение эффективности приме-

- нения термопластичной композиции ЯН-7А // Судостроение. — 1981. — № 10. — С. 38—40.
- Колесникова Т.Х.* Методика определения меди и цинка из одной пробы воды // Гидрохим. материалы. — 1966. — Вып. 32. — С. 11—14.
- Комшилов Н.Ф.* Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот. — М. : Наука, 1965. — 375 с.
- Копп Ф.И.* Культуры, выделенные из материалов экспедиции 1946 г. // Тр. Севастоп. биол. станции. — 1949. — 7. — С. 41—50.
- Красильников Н.А.* Определитель бактерий и актиномицетов. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1949. — 830 с.
- Краткий определитель бактерий Берги* / Под ред. Дж.Хоулта. — М. : Мир, 1980. — 495 с.
- Креймер С.Е., Бутылкин Л.П.* Унифицированные методы анализа сточных вод. — М. : Химия, 1973. — 273 с.
- Крисс А.Е.* Морская микробиология (глубоководная). М. : Изд-во АН СССР, 1959. — 452 с.
- Крышев И.И., Горбанко Ю.А.* Некоторые результаты спектрального анализа временных рядов наблюдений морских биосистем // Экология моря. — 1981. — Вып. 7. — С. 76—88.
- Кузнецова В.А.* Роль бактерий в процессе редукции сульфатов в нефтяных месторождениях : Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — М., 1965. — 23 с.
- Лакин Г.Ф.* Биометрия. — М. : Высш. шк., 1980. — 293 с.
- Лебедева М.Н.* Руководство к практическим занятиям по медицинской микробиологии. — М. : Медгиз, 1955. — 274 с.
- Лебедева М.Н., Маркканович Е.М.* Микроорганизмы Черного моря, обнаруженные методами прямой микроскопии // Тр. Севастоп. биол. станции. — 1958. — 10. — С. 175—194.
- Лебедь А.А.* Углекислородокисляющие микроорганизмы в некоторых районах Средиземного моря // Экология моря. — 1981. — Вып. 5. — С. 44—49.
- Литвиненко А.Г., Фаворов В.П.* Опыт применения термопластичных необрастающих красок для подводной части судов // Судостроение. — 1967. — № 3. — С. 53—56.
- Мейсель М.Н., Медведева Г.А., Козлова Т.М.* Цитологические механизмы ассимиляции дрожжевыми организмами n-алканов // Микробиология. — 1976. — 45, вып. 5. — С. 844—950.
- Миронов О.Г.* К вопросу о самоочищении морской воды от нефтепродуктов // Гидробиол. журн. — 1969. — 5, № 4. — С. 89—93.
- Миронов О.Г.* Нефтеоокисляющие микроорганизмы в море. — Киев : Наук. думка, 1971. — 233 с.
- Миронов О.Г.* О роли микроорганизмов, растущих на нефти, в самоочищении и индикации нефтяного загрязнения в море // Океанология. — 1970. — 10, вып. 5. — С. 820—827.
- Миронов О.Г., Тархова З.П.* Краткая характеристика нефтеоокисляющих микроорганизмов Новороссийской бухты // Биология моря, Киев. — 1975. — Вып. 35. — С. 100—103.
- Морское обрастание и борьба с ним* / Под ред. В.Н.Никитина. — М. : Воениздат, 1957. — 501 с.
- Одум Ю.* Основы экологии. — М. : Мир, 1975. — 730 с.
- Осницкая Л.К.* Разрушение углеводородов микроорганизмами // Микробиология. — 1946. — 15, вып. 3. — С. 249—264.
- Попилов Л.Я.* Новые материалы для судостроения. — Л. : Судостроение, 1972. — 624 с.
- Практикум по микробиологии* / Под ред. Н.С.Егорова. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. — 307 с.
- Реботнова М.Л., Улубакова М.В., Магнитская Л.В.* Денитрификация за счет биту-

- ма и других углеводов // Микробиология, 1950. — 19, вып. 5. — С. 401–409.
- Розанова Е.П.* Использование углеводов микроорганизмами // Успехи микробиологии. — 1967. — Вып. 4. — С. 61–97.
- Руководство по методам химического анализа морских вод* / Под ред. С.Г.Ордовского. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 208 с.
- Самострелова А.В., Ганенко О.И., Метельская Р.Н.* Эффективность краски ЯН-7А и опыт ее применения на судах Дальневосточного бассейна // Технология судостроения. — 1978. — № 3. — С. 98–104.
- Синельников В.Е.* Механизм самоочищения водоемов. — М.: Стройиздат, 1980. — 111 с.
- Скопинцев Б.А.* Органическое вещество в природных водах (водный гумус) // Тр. ГОИН. — 1950. — Вып. 17 (25). — С. 45–57.
- Таусон В.О.* Основные положения растительной биоэнергетики. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950. — 531 с.
- Фриж В.А.* Определение остаточных напряжений в термопластичных покрытиях. — Л.: Изд-во ЦНИИ РУМБ, 1978. — С. 14–17 (Сер. Технология судостроения. — Вып. 16).
- Хайлов К.М.* Экологический метаболизм в море. — Киев: Наук. думка, 1971. — 252 с.
- Хайлов К.М., Горбенко Ю.А.* Об участии сообщества перифитонных микроорганизмов в экологическом метаболизме в море // Океанология. — 1967. — 7, вып. 4. — С. 718–727.
- Хайлов К.М., Бурлакова З.П.* Определение концентрации растворенного органического вещества морской воды методом прямой ультрафиолетовой фотометрии. — Тез. докл. на IV науч. конф. по химии моря (Москва, 15–18 апр. 1968 г.). — М., 1968. — С. 43–44.
- Хорн Р.* Морская химия. — М.: Мир, 1972. — 398 с.
- Шампаты Г., Рабата Г.* Химия лаков, красок и пигментов. — М.: Наука, 1960. Т. 1. — 522 с.
- Шапиро А.З.* К вопросу о роли первичной пленки в механизме действия необрастающей краски // Тр. Севастоп. биол. станции. — 1963. — 16. — С. 453–456.
- Штурм Л.Д.* Исследование по ассимиляции углеводов микроорганизмами // Микробиология. — 1958. — 27, вып. 6. — С. 740–752.
- Щербина Г.И., Каплин Ю.М.* Исследование свойств и улучшение технологических и эксплуатационных характеристик термопластичных покрытий // Тр. ЦНИИ МФ. — 1971. — Вып. 139. — С. 54–59.
- Янов Н.А.* Окраска подводной части мастичной краской ЯН-7А // Промышленность Приморья. — 1951. — № 1. — С. 11–17.
- Янов Н.А.* Защита подводной части судов мастичной краской ЯН-7А. — Владивосток: Примор. кн. изд-во, 1962. — 52 с.
- Янов Н.А., Бреславец З.И.* Мастичная краска ЯН-7А для покрытия подводной части судов // Судостроение. — 1961. — № 3. — С. 45–47.
- Abon-Khalil M.A., Ghanem N.* Analytical method of determination Cu-, Sn-, Pb-ions in antifouling paint // Pigm. and Resin Technol. — 1977. — 6, N 10. — P. 10–11.
- Anderton W.A.* Cathodic reduction of cuprous oxide in vinyl antifouling paints // J.Oil and Colour Chem. Assoc. — 1969. — 52. — P. 711–726.
- Bellet P., Daniele G.* N-oxidation microbiologique de la strychnine // Ann. pharm. franc. — 1962. — 20, N 12. — P. 303–309.
- Bergey's Manual of Determinative Bacteriology.* — Baltimore: Wilking Co., 1957. — 568 p.
- Brushwelly W.* Anstrich von Hochseeschiffen // Farbe und Lack. — 1973. — 79, N 8. — S. 762–764.
- Cabridenc R.* Aspects biologiques de la corrosion de materiaux divers // La Tribune de CEBEDHAU. — 1969. — 22, N 313. — P. 601–605.



- Characklis B.* Attached Microbial Growths-1. Attachment and Growth // J. Mater. Res. — 1973. — 7. — P. 1113-1127.
- Christie A.O.* Recent developments in antifoulings // J. Oil And Colour Chem. Assoc. — 1977. — 60, N 9. — P. 348-353.
- Corpe W.A.* Primary bacterial film and marine microfouling // Proc. 4th int. congr. on Marine Corrosion and Fouling. — 1976. — P. 105-108.
- Court F.H., Vries H.I.* The leaching mechanism of cuprous oxide from antifouling paints // J. Oil and Color Chem. Assoc. — 1973. — 56, N 8. — P. 388-395.
- Devouly R.P.* et al. Simulated Service Evaluation of marine coatings // Mar. Technol. — 1976. — 4, N 2. — P. 189-195.
- Dickman E., Castelly V.J.* US Naval ship Research : Develop. Center, Report-9-66, June 1971 / J. Abstrs Brit. Snip Res. Assoc. — 1976. — 31, N 8. — P. 633-654.
- Dolgopolskaya M.A., Gurevich E.S.* Biological and physico chemical factors influencing the efficacy of antifouling paints // Proc. 1st int. Biodeterioration symp. — Southampton : Acad. press, 1968. — P. 16.
- Drew G.H.* On the precipitation of calcium carbonate in the sea by marine bacteria and on the action of denitrifying bacteria in tropical and temperated seas // J. Mar. Biol. Assoc. UK. — 1914. — 5, N 9. — P. 479.
- Ghanem N., Malek M.* Limit Protectability of Vinyl-Cuprous Oxide-Based Antifouling Coatings in Fouling-Rich Regions // J. Coated Technol. — 1975. — 50, N 645. — P. 60-69.
- Houghton D.R., Gage S.A.* Biology in ships // Mar. Eng. Rev. — 1979. — 13, N 4. — P. 20-22.
- Klug N.J., Markovetz A.J.* Utilization of aliphatic hydrocarbons by microorganisms // Advances in Microbial Physiology. — New York : Acad. press, 1977. — 5. — P. 17-19.
- Kronstein M., Denninger C.* Cuprous oxide antifoulants // Mod. Paint and Coat. — 1976. — 66, N 10. — P. 29-36.
- Londen A.M., Johnson S., Govers G.* The case of long-life antifouling // J. Paint Technol. — 1975. — 47, N 600. — P. 62-68.
- Lowery C.E., Foster J.W., Jurtshuk P.* Growth of filamentous fungi on n-alkan and ketons // Microbiol. synt. — 1969. — 5, N 6. — P. 38-41.
- Miyoshi M.* Die durchbohrung von membranen darch pils faden // J. Wiss. Bot. — 1895. — 28. — P. 269-289.
- Molisch H.* Über Kalkbakterien und andere Kalkfällende Pilze // Zbl. Bacteriol Parasitenk., Infektionskrankh. und Hyg. I, Abt. — 1925. — 65. — S. 43-47.
- Saroyan J.R.* Marine Biology in Antifouling Paints // J. Paint Technol. — 1969. — 41, N 531. — P. 285-291.
- Starkey H.* Suscrtibility of matrix constituents of antifouling paint to microbialattak in sea water // Can. J. Microbiol. — 1957. — 3, N 2. — P. 81-85.
- Taylor G.E., Evans L.V.* The biology of slime Films // Shipp. World and Shipbuild. — 1976. — 169, N 3922. — P. 857-858.
- Traxler R.W.* Bacterial Degradation of petroleum materials in low temperature marine environments // The Microbial Degradation of Oil Pollutants. — New York : Acad. press, 1973. — P. 163-171.
- Vuceta J., Morgan J.* Hydrolysis of Cu (II) // Limnol. and Oceanogr. — 1977. — 22, N 4. — P. 742-746.
- Wahrmann A.* Manual on Disposal of Refinery Wastes. — New York : Acad. press, 1962. — 3, pt A. — P. 112-149.
- Watson F.* Research of cuprous oxide antifoulants // J. Oil and Colour Chem. Assoc. — 1964. — 47, N 5. — P. 323-333.
- ZoBell C.E., Grant C., Haas H.* Marine microorganisms // Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geol. — 1943. — 27, N 9. — P. 1.
- ZoBell C.E.* Marine Microbiology. — Waltham; Mass. USA, 1946. — 240 p.

|                       |          |
|-----------------------|----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> ..... | <b>3</b> |
|-----------------------|----------|

## ГЛАВА 1

### **МОРСКИЕ ПЕРИФИТОННЫЕ БАКТЕРИИ КАК ФАКТОР БИОПОВРЕЖДЕНИЯ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК** 6

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Бактериальная слизистая пленка .....                                    | 6  |
| 1.2. Использование морскими бактериями органических компонентов красок ..... | 10 |
| 1.3. Некоторые характеристики термопластичных композиций .....               | 12 |

## ГЛАВА 2

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ** 16

## ГЛАВА 3

### **ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК В МОРЕ** 21

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. Характеристика красок .....                                                                                     | 21 |
| 3.2. Трансформация биоцида меди в море .....                                                                         | 24 |
| 3.3. Роль карбонатов при действии термопластичных противобрастаемых композиций .....                                 | 28 |
| 3.4. Влияние слизистой пленки микроорганизмов на выделение меди термопластическими противобрастаемыми красками ..... | 35 |

## ГЛАВА 4

### **ВЗАИМОСВЯЗЬ И ДИНАМИКА ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФАКТОРА ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК** 37

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1. Взаимоотношения бактерий с биоцидом — медью и его влияние на обрастание .....                                                                  | 37 |
| 4.2. Динамика и взаимосвязи основных параметров термопластических противобрастаемых красок, вычисленных с помощью парных и частных корреляций ..... | 39 |
| 4.3. Взаимосвязи основных параметров термопластических противобрастаемых красок, выявленные обычными корреляциями .....                             | 41 |
| 4.4. Взаимосвязи основных параметров термопластичных противобрастаемых красок, вычисленные методом корреляционных функций                           | 46 |

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.5. Применение методов биометрии и статического анализа временных рядов . . . . .    | 53 |
| 4.6. О переключении знака корреляционных связей в изучаемой морской системе . . . . . | 54 |
| 4.7. Критерий сходства взаимных корреляций . . . . .                                  | 55 |

## ГЛАВА 5

### ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ МОРСКОЙ СРЕДЫ НА ДЕЙСТВИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК В МОРЕ 57

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1. Взаимосвязи основных параметров термопластичных противообрастаемых красок с параметрами морской среды . . . . . | 59 |
| 5.2. Многомерный анализ временных рядов наблюдений . . . . .                                                         | 62 |
| 5.3. Механизм действия термопластичных противообрастаемых красок . . . . .                                           | 67 |

## ГЛАВА 6

### СИСТЕМАТИКА И ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИФИТОННЫХ БАКТЕРИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ С ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК 70

## ГЛАВА 7

### ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НЕКОТОРЫХ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ПРАКТИКЕ 78

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.1. Модификация термопластичных противообрастаемых красок ЯН-7А в ЯН-7АБ и их использование в судоходстве . . . . . | 78 |
| 7.2. Использование церезина в термопластических противообрастаемых красках . . . . .                                 | 80 |

|                      |    |
|----------------------|----|
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . . | 83 |
|----------------------|----|

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . . | 92 |
|-----------------------------|----|

ГОРБЕНКО Юрий Александрович

КОВАЛЬЧУК Юлия Лукинична

КРЫШЕВ Иван Иванович

---

**ДЕЙСТВИЕ ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ КРАСОК  
НА МОРСКИХ ОБЪЕКТАХ**

Художник обложки Л. В. Максимчук

Художественный редактор И. Е. Писарева

Технический редактор Е. А. Яровая

Оператор Н. Г. Калининкова

Корректоры С. В. Лисицына, Е. И. Мазниченко

ИБ № 11809

---

Сдано в набор 02.04.91. Подп. в печ. 22.07.91. Формат 60х84/16. Бум. офс. № 1. Гарн. Универс. Печать офс. Усл. печ. л. 5,93. Усл. кр.-отт. 6,28. Уч.-изд. л. 6,58 + + 0,09 вкл. = 6,67. Тираж 370 экз. Заказ 1—269. Цена 2 р. 40 к.

---

Оригинал-макет подготовлен в издательстве "Наукова думка". 252601 Киев 4, ул. Репина, 3.

Киевская книжная типография научной книги. 252004 Киев 4, ул. Репина, 4.