

Пров. 1987

ПРОВ 98

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ
им. А. О. КОВАЛЕВСКОГО

А. КОВАЛЕВСКИЙ»

ЭКСПЕДИЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СРЕДИЗЕМНОМ МОРЕ

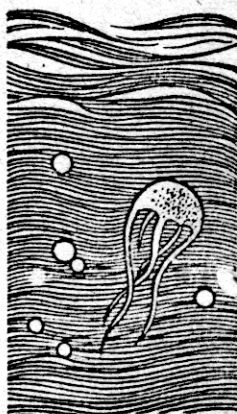
В СЕНТЯБРЕ-ДЕКАБРЕ 1967 г.

61-й РЕЙС НИС «АКАДЕМИК

Институт биологии
южных морей ДН УССР

БИБЛИОТЕКА

№ 28775



«НАУКОВА ДУМКА»
КИЕВ-1969

Район	Дата	Часы работы		Координаты	
		начало	конец	северная широта	восточная долгота
Бухта Лозика	30.XI 67	08ч 40'	10ч 00'	42°40'3	18°06'0
У о. Дакса	30.XI 67	10ч 10'	10ч 40'	42°40'5	18°07'0
У о. Дакса	3.XII 67	10ч 50'	15ч 00'	42°41'0	18°03'0

Примечание. Обозначения через дробь в графах координаты, общая температура поверхности воды соответствуют данным

Е.С.Гуревич, М.А.Долгопольская, Л.Б.Ковтун

ИНТЕНСИВНОСТЬ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ ИЗ НЕОБРАСТАЕМЫХ КРАСОК В ВОДЕ АДРИАТИЧЕСКОГО И ЛИГУРИЙСКОГО МОРЕЙ

При разработке лакокрасочных средств защиты от обрастания, наряду с лабораторными испытаниями степени токсичности ядов, входящих в состав противообрастаемого покрытия, свойств и особенностей пленкообразующей основы краски, характера и интенсивности выщелачивания ядов в окружающую водную среду по общепринятому глициновому методу, большое значение имеет выяснение поведения красок в естественных условиях, в "живой" морской воде и, в особенности, в воде нормальной океанической солености.

Основным ядом большинства необрастаемых красок является закись меди.

Кинетика перехода закиси меди из необрастаемых красок в

Продолж.табл. 2/

Общая глубина, м	Грунт	Облачность	Ветер /направление, баллы/	Волнение /направление, баллы/	Температура воздуха, °C	Температура поверхности воды, °C	Прозрачность воды, м	Цвет воды /по ШЦВ/
19	Ил	Пасмурно	SE - 5	SE - 1	14	16	II	4-5
30	"	"	SE - 5	SE - 1	17	18		
25	"	26	W - 2	W - 1	16	18		

глубина и облачность, ветер, волнение, температура воздуха, начала станции /числитель/ и конца станции /знаменатель/.

морскую воду изучалась многими авторами. Исследования процесса выщелачивания меди из различных марок отечественных красок производились в синтетической морской воде, пресной воде, в воде Черного моря, а также в глициновом растворе /1/.

Как известно, на растворимость закиси меди оказывают влияние следующие факторы: перемешивание, pH и концентрация иона хлора.

При сильном перемешивании скорость растворения увеличивается в 4 раза при изменении температуры от 0 до 35,5°C /2/.

Концентрация ионов водорода /pH/ мало изменяется в водах различных морей, и поэтому этот фактор имеет значение в основном при эксплуатации необрастаемых красок в пресных водах. Чем ниже значение pH, тем больше растворимость закиси меди.

Наибольшее влияние на растворимость закиси меди оказывает концентрация иона хлора. Скорость растворения закиси меди в морской воде пропорциональна первой степени концентрации иона водорода и второй степени концентрации иона хлора.

Учитывая, что соленость морской воды Черного моря составляет всего 17-18⁰/оо, представляет интерес исследовать скорость выщелачивания меди из тех же необрастаемых красок в воде Адриатического и Лигурийского морей с соленостью 35-38⁰/оо, что соответствует и даже несколько превосходит соленость Мирового океана.

Для этой цели серию противобрастаемых медьсодержащих красок, нанесенных на матированные предметные стекла, после продолжительного высушивания на воздухе помещали в сосуды, содержащие 0,25 л профильтрованной морской воды, и подвергали выщелачиванию в течение 3, 5, 10, 15, 30 и 60 суток. Вода зачерпывалась эмалированным ведром у поверхности /глубина 0,5 м/.

Первая серия красок испытывалась в воде из южной части Адриатического моря, в районе порта Дубровник, у западного берега о-ва Дакса. Общая глубина на месте взятия воды равна 30 м. Вторая серия красок испытывалась в воде Лигурийского моря, в 12 милях к NW от порта Ливорно /общая глубина на месте взятия воды - 30 м/. Определение поступившей в раствор меди проводилось колориметрическим методом с диэтилдитиокарбонатом натрия на приборе ФЭК-56 с длиной волны 540 Å.

Эти испытания дают возможность пополнить далеко недостаточные сведения о скорости выщелачивания из противобрастаемого покрытия основного яда - закиси меди - в морскую воду с высокой соленостью. Испытанию подвергались отечественные краски, разработанные Государственным институтом минеральных пигментов.

Были испытаны следующие основные типы необрастаемых красок.

I. Краски так называемого контактного действия, в которых применяется прочная водостойкая пленкообразующая основа и высокая объемная концентрация закиси меди, обеспечивающая контактирование частиц закиси меди между собой. В этих красках при растворении отдельных частиц закиси меди открывается доступ морской воде к нижележащим частицам /краски СН-5, СН-8, СН-9 и СН-10/.

II. Краски с частично растворимой пленкообразующей основой. Эти краски обычно получают на основе нерастворимых в морской воде полимеров и низкомолекулярных, растворимых в морской воде, смоляных кислот /краски ХС-79, ХВ-53, ХВ-71 и ХВ-750/. Контроль степени растворимости закиси меди в этих красках осуществляется количеством вводимой растворимой составляющей пленкообразующей основы.

Ш. Краски с полностью растворимой пленкообразующей основой. Такие краски отличаются высокой скоростью выщелачивания, так как пленкообразующая основа не тормозит переход закиси меди в ионное состояние. Эти краски отличаются высокой эффективностью, но быстро расходуются, размываются морской водой и используются в комплексных покрытиях /КФ-75I и паста № 3/.

Результаты испытаний приведены в таблице.

Проведенные испытания показали, что данные выщелачивания красок I-й группы в воде Адриатического и Лигурийского морей почти не отличались друг от друга. Во всех случаях результаты выщелачивания по ускоренному глициновому методу оказались несколько ниже, чем в морской воде. Это можно объяснить относительно меньшей растворимостью закиси меди в глициновом растворе, имеющем pH-10,5, чем в морской воде.

Примерно сходные результаты были получены для красок II-й группы - XB-53, XB-53 тропической. Данные по выщелачиванию красок XB-750 зеленой и XC-79 зеленой в морской воде значительно отличаются от данных, полученных по глициновому методу, обнаруживая в первом случае заметно более высокие показатели скорости выщелачивания. Такая особенность этих красок была отмечена также при сопоставлении данных выщелачивания в искусственной морской воде и глициновом растворе.

Испытания в натуральных условиях в Адриатическом море в течение 55 суток всех приведенных в таблице красок показали, что ни одна из опытных красок за этот, хотя и короткий срок, не имела каких-либо следов осевших обрастателей, в то время как на контрольных одновременно экспонированных неокрашенных пластинках такого же размера успели поселиться баянусы /до 135 экз./, мшанки /до 10 см/, трубчатые черви, гидроиды, макрофиты. Проводились также тщательные наблюдения за физико-механическим состоянием окрашенной поверхности. Ровная гладкая, механически прочная поверхность наблюдалась у красок I-й группы /CH-8, CH-9, CH-10/, а также у краски XC-79.

Следует отметить, что выщелачивание опытных красок, нанесенных на стеклянные пластинки, проводилось в сравнительно небольшом объеме воды и продолжалось почти 60 дней. В этом случае начальная скорость выщелачивания очень сильно замедляется после того, как концентрация достигает $1-2 \text{ мкг/см}^3$. Причина такого эффекта псевдонасыщения не вполне выяснена [2/].

Скорость выщелачивания меди из различных образцов морей и в глициновом растворе, а также поведение

Шифр краски	Выщелачивание меди в мг/см ²	
	в воде Адриатического моря	в воде Лигурийского моря
СН-5 /коричневая/	0,270	0,297
СН-8 /черная/	0,294	0,294
СН-9 /черная/	0,299	0,296
СН-10 /II вариант/	0,270	0,236
ХС-79 /зеленая/	0,308	0,265
ХВ-750 /зеленая/	0,314	0,215
ХВ-750 /красная/	0,126	0,132
ХВ-53 /Ярославск./	0,268	0,232
ХВ-53 /тропическая/	0,284	0,361
ХВ-71	0,262	0,208
КФ-751	0,261	0,168
КФ-751 на диспропорционированной канифоли	0,298	0,422
Паста № 3	0,570	0,512
Контроль - без краски	-	-

* В графе приведены данные, полученные при пересчете скорости

необрастаемых красок в воде Адриатического и Лигурийского этих же красок при испытании их в море

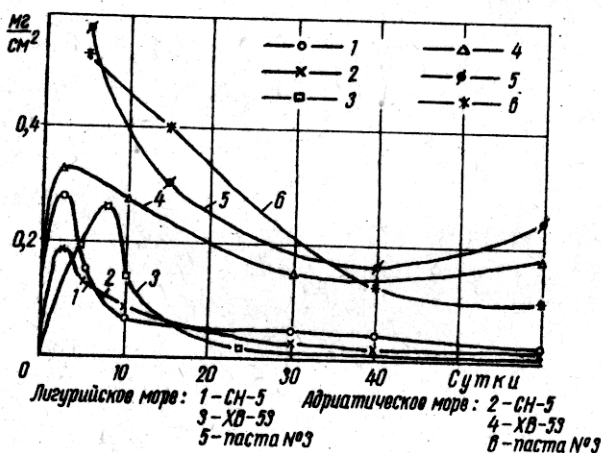
за 3 суток	Результаты испытаний окрашенных стеклянных пластин в Адриатическом море Экспозиция 55 суток
по глициновому методу ^х	
0,264	Цвет светлее первоначального. Обрастаний нет
0,208	Черная, ровная однородная поверхность. Обрастаний нет
0,186	Поверхность ровная, матовая. Обрастаний нет
0,206	Поверхность гладкая, цвет темно-серый. Обрастаний нет
0,228	Цвет равномерно зеленый. Обрастаний нет
0,079	Цвет ярко-зеленый, светлее первоначального. Краска размягчилась. Обрастаний нет
0,224	Цвет красный, светлее первоначального. Обрастаний нет
0,234	Цвет серовато-зеленый, небольшие вздутия. Обрастаний нет
0,256	Поверхность ровная, гладкая, грязно-серого цвета. Обрастаний нет
0,175	Поверхность ровная, гладкая, темно-грязно-коричневого цвета. Обрастаний нет
0,175	Цвет темно-серый. Сеть трещин. Обрастаний нет
0,178	Поверхность гладкая, цвет розовый, Обрастаний нет
0,275	Почти вся краска смылась. Оставшаяся краска - в трещинах. Обрастаний нет
-	Обрастание - баянусы /135 экз./, мшанки до 10 см, трубчатые черви, гидроиды, макрофиты

выщелачивания по глициновому методу, в расчете на 3 суток.

На рисунке показаны кривые выщелачивания указанных выше трех групп красок в одинаковом объеме воды в течение 60 суток.

У краски I группы СН-5 очень быстро снижается скорость выщелачивания и к концу 60-дневного испытания приближается к нулю. У краски II группы ХВ-53 - снижение скорости выщелачивания идет несколько медленнее. Характер кривой снижения интенсивности выщелачивания меди у краски III группы - паста № 3 резко отличается от такового у первых двух типов красок.

Можно предположить, что процесс псевдонасыщения обусловливается следующими принципами: 1/ снижением концентрации ионов



Выщелачивание меди из красок СН-5, ХВ-53 и пасты № 3 в воде Лигурийского и Адриатического морей /"Эффект псевдонасыщения"/.

хлора; 2/ переходом образовавшейся полухлористой меди сначала в хлористую медь, а затем в основной карбонат меди; 3/ образовании на поверхности окрашенных пластинок бактериальной слизи, которая в значительной степени поглощает и накапливает ионы меди.

В составе III группы красок имеются бактерицидные вещества и органические кислоты, недопускающие образования обычной бактериальной пленки и выпадающего из раствора основного карбоната меди.

По этой причине к концу 60-дневного срока выщелачивания этих красок содержание в морской воде ионов меди было достаточно велико.

Степень выщелачивания испытанных красок в воде с высокой соленостью дает основание считать, что эти краски эффективно будут защищать от обрастания не только в Черном море, но и в условиях нормальной океанической солености.

Л и т е р а т у р а

Гуревич Е. С., Глотов В. Н., Гейне Е. И.

Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, 6.

Морское обрастание и борьба с ним. М., Воениздат, 1957.

Р.А.Полищук

ВЛИЯНИЕ ТОКСИЧЕСКИХ ДОЗ МЕДИ И НЕКОТОРЫХ РЕВЕРСОРОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОСИНТЕЗА И ДЫХАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ КРАСНЫХ, ЗЕЛЕННЫХ И БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ АДРИАТИЧЕСКОГО МОРЯ

Использование меди в качестве основного токсина красок, применяемых для защиты судов от обрастания в различных географических районах Мирового океана, вызвало необходимость изучить механизм взаимодействия соединений этого элемента с организмами обрастания, в частности с водорослями, в зависимости от экологических условий.

В современной литературе четких сведений о первичных биохимических повреждениях организмов мало, несмотря на многовековую историю применения меди и медных препаратов для борьбы с обрастанием. Возможно, это обстоятельство объясняется тем, что характер действия меди зависит не только от концентрации этого элемента в среде, но и от целого ряда физиологических и экологических факторов, часто трудно контролируемых.

Так, у Гринфилда / Greenfield, 1942/ при концентрации меди 10^{-7} М для культуры хлореллы отмечен токсический эффект, для той же водоросли в опытах Уолкера /15/ в пределах той же концентрации выявлена медная недостаточность. Одни и те же дозы меди