

М. А. ДОЛГОПОЛЬСКАЯ, Е. С. ГУРЕВИЧ и Е. З. ШАПИРО

ВЛИЯНИЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ПЛЕНКИ НА ПРОЦЕСС ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЯДОВ ИЗ ПРОТИВООБРАСТАЮЩЕГО КРАСОЧНОГО СЛОЯ

Многочисленными работами установлено, что необрастающее действие основных ядов, применяемых в необрастающих красках, связано со скоростью растворения этих ядов в морской воде. Предложен ряд теорий, поясняющих механизм действия необрастающих красок (Долгопольская и др., 1959; сб. «Морское обрастание и борьба с ним», 1957; Starkey, 1957).

Основным критерием лабораторного определения эффективности необрастающих красок является установление скорости выщелачивания и биологической активности красок. В современных красках скорость выщелачивания ядов регулируется при помощи пленкообразующей основы, слабо растворимой в морской воде.

Главным компонентом, обуславливающим растворение основы краски в морской воде, является канифоль. При правильном выборе количества канифоли, нейтральных смол и вводимых ядов представляется возможным получить покрытие, обладающее необходимой скоростью отдачи ядов в морскую воду. Однако нужно отметить, что в отдельных случаях применение пленкообразующих основ, не растворимых в морской воде, например парафина, обеспечивает хорошую защиту от обрастаний. Причиной этого некоторые авторы считают действие бактериальной пленки.

Как известно, в морской воде любые поверхности, и в частности поверхность лакокрасочного покрытия, быстро покрываются слизистой пленкой, состоящей в основном из бактерий, детрита, диатомовых и пр.

В настоящее время проведено значительное количество работ по исследованию влияния бактериальной пленки на процесс оседания личинок обрастающих организмов на поверхность необрастающих красок («Морское обрастание...», 1957).

Некоторые исследователи считают, что в бактериальной пленке накапливаются выщелоченные из красочной пленки яды. Бактериальная пленка может содержать яд в 1000 раз большей концентрации, чем насыщенная медью морская вода.

Отдельные составные части необрастающих красок, как то: канифоль, резинат меди, парафин, эфиры целлюлозы и др., разлагаются морскими бактериями, что способствует освобождению зерен ядов из красочного слоя. Нужно также отметить, что в результате жизнедеятельности бактерий происходит насыщение бактериальной

слизи углекислотой, вследствие чего понижается рН, что в свою очередь повышает растворимость меди.

Некоторые авторы считают, что бактериальная слизь повышает количество яда, выделяющегося в морскую воду, вследствие того, что бактерии частично разрушают пленкообразующую основу, освобождая зерна яда. Это обстоятельство, а также способность бактерий накапливать яд заставляют считать, что бактериальная пленка в ряде случаев способствует эффективной защите от обрастания («Морское обрастание...», 1957).

Ренн и Джонстон, Дарси (Renn a. Johnston, 1944; Darsie, 1943, цит. по сб. «Морское обрастание...», 1957) установили, что канифоль, подвергнутая действию бактерий, разрушается в морской воде быстрее, нежели при отсутствии бактерий. Отсюда можно сделать вывод, что бактериальное разрушение канифоли является полезным фактором в антиобрастающем действии красок. Парафин, в отличие от канифоли, не растворяется в морской воде и воздействие на него морских бактерий, видимо, является основным фактором, объясняющим эффективность парафинсодержащих термопластических необрастающих покрытий.

Таким образом, все указанные исследователи считают, что бактериальная пленка способствует повышению токсического действия красок. В противоположность этому В. О. Калинин и Н. А. Мефедова (1956) считают, что бактериальная пленка на необрастающем покрытии блокирует токсическую поверхность красок и тем самым снижает их эффективность. Таким образом, эти авторы усматривают лишь отрицательную роль морских бактерий в процессе развития обрастаний на поверхности, покрытой необрастающей краской.

Ввиду такого противоречия имеющихся в литературе мнений о влиянии морских бактерий на выщелачиваемость ядов из необрастающих красок и была проведена настоящая работа.

Исследованию подвергались два основных пленкообразующих материала: канифоль, имеющая широкое применение в необрастающих красках и обладающая некоторой растворимостью в морской воде (при рН 8,1), и парафин, применяемый в пластических необрастающих красках и нерастворимый вовсе в морской воде.

Нерастворимость парафина позволила использовать весовой метод для определения количественных изменений, возникающих под влиянием морских микробов в парафинсодержащей лакокрасочной основе.

Опыт ставился при следующих условиях.

Матированные предметные стекла погружались в расплавленный парафин, быстро извлекались и после охлаждения взвешивались на аналитических весах. Полученные образцы выдерживались в течение 1 месяца в стеклянных 2-литровых сосудах с обыкновенной и стерильной морской водой. Каждые 10 дней опытные пластинки извлекались из воды, промывались азотной кислотой, чтобы растворить и удалить осевшие на парафиновой пленке органические вещества, споласкивались проточной, затем дистиллированной водой и взвешивались.

Из данных табл. 1 видно, что потеря веса парафиновой пленки после 10, 20 и 30-дневного нахождения в стерильной морской воде очень невелика, в то время как в нестерильной морской воде, при прочих равных условиях, потеря веса пленки значительно больше и может быть отнесена за счет разрушения ее микробами морской воды.

Весовой метод, однако, совершенно не применим для изучения влияния микробов на наиболее распространенный в необрастающих красках

пленкообразователь — канифоль, в силу указанной выше растворимости последней в морской воде. Именно поэтому предложенный Старки (Starkey, 1957) метод определения устойчивости различных веществ, и в частности канифоли, к действию микробов путем сопоставления хода потребления кислорода микробами в пробе и потерей веса канифольной пленки нам кажется недостаточно точным.

Таблица 1

Изменение веса (в г) парафиновой пленки под действием морских бактерий		
Длительность опыта, дни	Потери веса парафиновой пленки в обыкновенной морской воде	Потеря веса парафиновой пленки в стерильной морской воде
10	0,0021	0,0002
20	0,0028	0,0004
30	0,0048	—

В настоящей работе влияние морских бактерий на канифоль определялось путем сравнения количества бактерий, развивающихся в воде сосудов со стеклами, покрытыми канифолью, и в воде контрольных сосудов того же объема, с чистыми стеклами. Этим сохранялось постоянство отношений поверхности и объема воды, что, как известно, оказывает существенное влияния на скорость развития бактерий в пробе (Heukelekian a. Halles, 1940). Для получения равномерной пленки канифоль растворялась в сольвенте, наносилась на матированное стекло и высушивалась в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Результаты этих опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение количества бактерий в присутствии пленки канифоли

Длительность опыта, дни	Количество бактерий в 1 см ³ воды	
	образец с пленкой канифоли	чистое стекло — контроль
Момент постановки опыта		
	2 600	2 600
1	178 000	55 600
3	1 720 000	492 000
5	7 278 750	975 000
10	1 728 000	152 000
15	586 000	80 000
20	174 000	8 000

Как видно из данных табл. 2, количество бактерий как в присутствии образца, так и в контроле с 1-го же дня закономерно возрастает, достигает максимума на 5-й день и затем постепенно уменьшается. Однако изменение количества бактерий в опыте и в контроле резко отличается. В присутствии канифоли число бактерий на пятые сутки возросло в 2792 раза, а на 20-й день превышало первоначальное количество микробов в пробе в 67 раз в то время, как в контроле оно соответственно увеличилось лишь в 375 и 3 раза.

Отсюда становится вполне очевидным, что присутствие канифоли повышает уровень жизнедеятельности бактерий в морской воде. Бактерии, по-видимому, используют канифоль как питательный материал.

Возможно, что такое использование канифоли способствует лучшей отдаче ядов из лакокрасочного канифольсодержащего покрытия.

Помимо выяснения непосредственного влияния морских бактерий на разрушение основных пленкообразователей — парафина и канифоли, были проведены исследования воздействия морских бактерий на процесс выщелачивания ядов из необрастающих красок с парафиновой и канифольной основой. Для этой цели матированные предметные стекла покрывались одинаковым по весу количеством противообрастающей краски ХС-79 и подсушивались на воздухе в течение двух суток. (Окрашенная поверхность составляла 36 см²). Стекла помещались в одинаковые сосуды с обыкновенной морской, стерильной морской и морской водой, обогащенной бактериями (для чего в нее добавлялось несколько капель расплавленного мясо-пептонного агара — МПА или рыбного бульона, после чего она в течение двух суток выдерживалась при комнатной температуре). Объем воды был одинаковым — 200 см³. Опыты проводились с 15-кратной повторностью.

Следует отметить, что добавление МПА или рыбного бульона к стерильной морской воде почти не изменяет рН раствора, в то время как добавление агара или рыбного бульона к нестерильной морской воде на третьи сутки дает заметное снижение рН, в среднем около 0,7 (в зависимости от густоты культуры) (табл. 3).

Таблица 3

Изменение рН среды под действием бактерий

Условие среды	рН в момент постановки опыта	рН через 3 дня
Морская вода + агар	8,1	6,95
Морская вода + рыбный бульон . .	8,1	7,65—7,2
Стерильная морская вода + агар . .	8,15	8,10
Стерильная морская вода + рыбный бульон	8,17	8,05

Чтобы исключить непосредственное влияние изменения рН на процесс выщелачивания меди из красочной пленки, стерильная морская вода и морская вода, не обогащенная микробами, подкислялись НСl до рН морской воды, обогащенной микробами.

Определение меди в растворе производилось диэтилтиокарбаматным методом на фотоэлектрокалориметре ФЭК-М. При каждом определении концентрации меди производилось измерение рН (табл. 4).

Полученные материалы показали, что количество меди, выщелоченной из краски и обнаруженной в растворе в первые 3—6 дней, невелико и мало отличается в среде, обогащенной микробами (1,6 мкг/см³) в стерильных условиях (1,4 мкг/см³) и в морской воде, подкисленной НСl (1,25—1,4 мкг/см³). Однако через 10—15 дней количество меди в растворе, обогащенном бактериями, значительно возрастает и достигает уже 4,2 мкг/см³, т. е. в 2,5 раза превышает количество ее в стерильных условиях. На 21-й день количество выщелоченной меди в обогащенной бактериями воде (6,7 мкг/см³) в 2,7 раза больше, чем в стерильной воде. Последующему нарастанию содержания меди в растворе, вероятно, способствует и то обстоятельство, что медь, ранее аккумулярованная в телах бактерий, по мере их отмирания и разложения, освобождается и таким образом повышает ее концентрацию в растворе.

Таблица 4

Выщелачивание меди из винилитовой краски (основа: канифоль и сополимер хлорвинила и винилацетата) в морской воде, стерильной морской воде и морской воде, обогащенной бактериями

Номер серии	Длительность опыта, дни	Бактериально обогащенная морская вода		Стерильная морская вода, подкисленная HCl		Морская вода, подкисленная HCl	
		концентрация меди, мкг/см ³	pH	концентрация меди, мкг/см ³	pH	концентрация меди, мкг/см ³	pH
I	0	—	7,65	—	7,45	—	—
	3	1,6	7,35	1,4	7,45	—	—
	11	4,2	7,35	1,7	7,45	—	—
	21	6,7	7,8	2,45	7,8	—	—
II	0	—	7,5	—	—	—	7,5—7,25
	6	1,3	7,5	—	—	1,25—1,4	7,5—7,2
	15	4,4	7,5	—	—	2,4—2,7	7,5—7,2

Аналогичные опыты были проведены также для выяснения зависимости скорости выщелачивания ядов из парафинсодержащей пленки в стерильных условиях и в присутствии бактерий. В этом случае использовалась не готовая парафинсодержащая необрастающая краска, а смесь 40 весовых частей парафина и 50 частей закиси меди (табл. 5).

Ряд опытов по выщелачиванию меди из необрастающих красок, помещенных в нестерильную морскую воду и стерильную подкисленную, показал, что в первом случае количество меди, переходящей в раствор, в 1,5 раза больше, чем во втором.

Процесс выщелачивания меди из необрастающей краски в стерильной неподкисленной морской воде

несколько меньше (0,76 мкг/см³), чем в нестерильной воде (0,84 мкг/см³). Здесь, однако, надо иметь в виду и ту роль, которую может играть различие pH в обоих растворах.

Из приведенных данных вытекает, что как и в опыте с канифольсодержащей основой краски, так и с парафином, совершенно очевидна прямая зависимость между скоростью выщелачивания меди из краски и количеством бактерий в окружающем растворе.

Выводы

1. Канифоль и парафин разрушаются бактериями, вследствие чего выщелачивание меди из красок, содержащих канифоль и парафин, повышается.

2. Канифоль способствует жизнедеятельности бактерий. Число микробов в пробе в присутствии канифольсодержащей пленки увеличивается почти в 8 раз по сравнению с контролем.

Таблица 5

Концентрация меди в морской воде, обогащенной бактериями, и в стерильной морской воде в присутствии образцов, покрытых медьсодержащей парафиновой пленкой (мкг/мл)

Длительность опыта, дни	Концентрация меди в морской воде, обогащенной бактериями	Концентрация меди в стерильной морской воде
30	0,5	0,1
40	3,0	0,7

3. При выщелачивании медьсодержащих необрастающих покрытий, в основу которых входит канифоль или парафин, концентрация меди в морской воде, обогащенной бактериями, бывает в 2—4 раза больше, чем в стерильной морской воде.

ЛИТЕРАТУРА

- Долгопольская М. А., Гуревич Е. С., Сеткина О. Н. и Акороchkova А. Ф. К вопросу о механизме действия необрастающих красок. Тр. Севастоп. биол. ст., 1959, т. XI.
- Калиненко В. О. и Мефедова Н. А. Бактериальное обрастание подводных частей корабля. Микробиология, 1956, т. XXV, вып. 2.
- Морское обрастание и борьба с ним. М., Изд. Оборонгиз, 1957.
- Darsie M. L., 1953 (цит. по сб. «Морское обрастание...», 1957).
- Renn C. E. a. Johnstone D. B. (цит. по сб. «Морское обрастание...», 1957).
- Starkey R. Susceptibility of matrix constituents of antifouling paints to microbiol attack in sea water. Canadian Journ. Microb., 1957, v. 3.
-