

ПРОВ 2010

ОРДЕНА ЛЕНИНА АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ
БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ им.А.О.КОВАЛЕВСКОГО

ПРОВ 98

№ 4993-85 деп.

11 07 85

УДК 577.472:62-757.7(265.5)

А.З.Шапиро

Ю.Л.Ковальчук

РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В МЕХАНИЗМЕ РАБОТЫ
ПРОТИВООБРАСТАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Институт биологии
южных морей АН УССР

БИБЛИОТЕКА

№ 30 деп.

Севастополь - 1985

Интенсивность выделения биоцидов является одной из основных характеристик, определяющих режим работы и эффективность противообрастаемых покрытий. Показано, что скорость выщелачивания токсических компонентов определяется составом покрытия и внешними условиями, подразделяющимися на абиотические и биотические [1]. К абиотическим условиям можно отнести: pH, соленость, температуру и др. Основная роль в действии биотических факторов принадлежит микроорганизмам. Высокая устойчивость микроорганизмов к действию ядов органической и неорганической природы обуславливает возможность их развития на известных типах противообрастаемых покрытий: например, контактных (первый класс, первый тип), самополирующихся (второй класс, третий тип) и термопластичных (второй класс, второй тип) по классификации Е.С.Гуревича и др. [2]. По данным ряда исследователей [3, 4, 5] микроорганизмы, разрушая основу противообрастаемых покрытий и подкисляя ламинарный слой, прилегающий к этой поверхности, способствуют выходу биоцидов в окружающую среду.

Разработана методика испытания эмалей любых типов на эффективность предотвращать обрастания. Основные правила для проведения сравнительных испытаний этих эмалей сведены в следующие положения [6]:

1. Условия испытания должны быть возможно более близки к тем, которые могут быть встречены в эксплуатации.

2. Испытываемые образцы должны подвешиваться так, чтобы они не экранировали друг друга и были направлены по всей своей поверхности к преобладающему течению, приносящему личинки обрастателей.

3. Испытываемые образцы должны находиться на относи-

тельно равной глубине в слоях максимально богатых личинками обрастателей.

4. Образцы не должны менять ориентацию к свету и течению.

5. Образцы должны находиться в благоприятных для оседающих личинок условиях питания, кислорода, отсутствия сточных вод, богатых органическими кислотами.

6. Испытания должны проводиться в наиболее жестких условиях, по соседству с достаточно мощными естественными обрастаниями и обросшими сооружениями, незащищенными противобрастающими эмалями.

7. Одновременно в тех же условиях следует поместить контрольные образцы неокрашенные или окрашенные только противокоррозионными нетоксическими соединениями.

8. Образцы подвешиваются на расстоянии друг от друга и не должны подвергаться воздействию выщелачиваемых из соседних покрытий токсинов.

Непосредственно к методикам определения интенсивности выщелачивания биоцидов из противобрастаемых покрытий в натурных и лабораторных исследованиях разработаны также определенные требования:

1. Определение скорости выщелачивания проводится в специальных аппаратах, снабженных системой нагревания и охлаждения, а также мотором, обеспечивающим вращение образцов с определенной скоростью.

2. Оптимальное соотношение площади окрашенной поверхности (см^2) к объему раствора, в котором проводится выщелачивание (см^3) составляет 1:4, 1:5.

3. Температура воды должна строго поддерживаться на

заданном уровне, чаще всего 25°C.

4. Скорость вращения - 42-45 об/мин [7].

Приведенные нами данные свидетельствуют о том, что из многих показателей, влияющих на скорость выделения биоцидов из противообрастаемых покрытий, наиболее полно изучены абиотические. Биотические исследованы значительно слабее. Вместе с тем, имеющиеся в литературе сведения показывают значительную роль этого фактора в режиме работы покрытия. В частности Ю.А.Горбенко [8] установил, что на окрашенных поверхностях через трое суток пребывания в море оседает в десятираз больше бактерий, чем на неокрашенных. По данным этого автора осевшие бактерии являются важным фактором регуляции работы краски.

В настоящем сообщении рассматривается роль бактериальной пленки, обуславливающей работу противообрастаемых покрытий.

Материал и методика.

Роль бактериальной пленки в процессе выщелачивания была изучена на образцах покрытий двух типов: контактного (пленкообразователи - смола ПСХ-ЛН и канифоль, биоцид - закись меди) и термопластического (пленкообразователь - парафин и канифоль, биоцид - закись меди).

Скорость выхода биоцидов определяли в специальной установке со скоростью вращения пластин 42-45 об-мин. Отношение окрашенной поверхности к объему раствора для выщелачивания составляло 1:4. Температура в установке поддерживалась автоматически в пределах 25°C. Схема прибора для выщелачивания разработана Ленинградским научно-производственным объединением "Пигмент" и подробно описана в литературе [7].

Определение меди проводили колориметрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. Образующий комплекс меди с диэтилдитиокарбаматом экстрагировали четыреххлористым углеродом (марки хч), колориметрировали со светофильтром №4 в кювете с ходом луча 0,5 см. Для проведения опытов в стерильных условиях морскую воду стерилизовали над пламенем горелки. В течение опыта, который продолжался 12 месяцев, стерильность морской воды контролировалась один раз в месяц путем посева на питательную среду Горбенко. Зараженные склянки из опыта снимались.

Для выяснения влияния слизистой пленки на процесс выделения биоцидов из лакокрасочных покрытий контактного типа, исследования проводили в двух вариантах: в присутствии на образцах слизистой пленки и при её удалении ватным тампоном. Результаты обработаны с помощью метода математической статистики.

Результаты исследований.

Опытные эмали контактного типа с закисью меди в качестве биоцида находились в море в течение 12 месяцев. Наиболее высокая скорость выхода меди обнаружена до погружения пластин в море. Ежемесячными определениями интенсивности процесса было установлено снижение скорости выщелачивания меди в течение первых двух месяцев экспонирования образцов в море. Таким образом, стабилизация работы противообрастающей эмали указанного типа наблюдалась в среднем через 1-1,5 месяца и сохранялась на уровне $10 \text{ мкг. см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$, что является достаточным для предотвращения обрастания.

На всех образцах была отмечена мощная слизистая пленка. Оседания макрообрастателей не происходило, в то время как

на неокрашенных поверхностях, экспонируемых в море одновременно с окрашенными, наблюдалось 100% обрастание, в состав которого, в зависимости от сезона, входили гидроиды, мшанки, ботриллиусы, мидии. Следует подчеркнуть, что образование слизистой пленки на окрашенных поверхностях происходило независимо от сезона вывешивания образцов в море.

Для установления влияния слизистой пленки на процесс выделения меди из эмалей контактного типа интенсивность выщелачивания была проверена на одних и тех же образцах со слизистой пленкой и после тщательного удаления её ватным тампоном.

Опыты показали, что тщательное удаление слизистой пленки в 2 - 2,5 раза усиливает выход биоцида из покрытий. Это, очевидно, происходит за счет открытия пор в краске при механическом воздействии на верхние слои покрытия.

Более подробно изучен механизм влияния перифитонных микроорганизмов на работу термопластичных покрытий. Было установлено, что покрытия этого типа в стерильных условиях выделяют медь в незначительных количествах ($3-5 \text{ мкг. см}^{-2} \text{ сут}^{-1}$). Выделение меди в таких количествах, очевидно, можно объяснить только химическим растворением пленкообразующей основы этих покрытий - канифоли, растворение которой в морской воде составляет $120 \text{ мкг. см}^{-2} \text{ сут}^{-1}$. Более интенсивное выщелачивание биоцида обнаружена у покрытий термопластического типа, которые экспонировались в море. На этих покрытиях после 7-10 суток пребывания в море отмечено образование слизистой пленки, содержащей до 10^3 кл. см^{-2} . Покрытия этого типа также исследовались в двух вариантах: при наличии слизистой пленки и после её удаления стерильным ватным там-

поном. Без слизистой пленки выделение биоцида в морскую воду происходило неравномерно, скачкообразно, стабилизации работы краски не наблюдалось (Рис. I). Интенсивность выщелачивания на протяжении всего периода наблюдений колебалась от 23 до 250 $\text{мкг.см}^{-2}.\text{сут}^{-1}$ (скорости растворения чистой закиси меди в морской воде), причем никаких характерных временных параметров в режиме работы ТПК при таких условиях эксперимента обнаружить не удалось. Четкие закономерности динамики выщелачивания меди из термопластичного покрытия были установлены при наличии слизистой пленки. В этих условиях скорость выхода ионов меди стабилизировалась после 3-4 месяцев пребывания композиции в морской воде (Рис. I). При этом стабильный уровень выделения меди ($23-25 \text{ мкг.см}^{-2}.\text{сут}^{-1}$) отмечался в течение всех 300 суток эксперимента.

Установлена достоверность связи между скоростью выхода ионов меди из ТПК и количеством осевших гетеротрофных бактерий. Коэффициент корреляции между этими двумя параметрами составил 0,868 [9].

Можно предположить, что регулирование процесса выделения биоцидов перифитонными микроорганизмами является не только результатом разрушения пленкообразующей основы ТПК. Интенсивность накопления яда в микробиальной пленке в какой-то степени препятствует его выделению в окружающую среду в результате чего происходит стабилизация работы покрытия.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о значительной роли биотического фактора, в частности, бактерий, на процесс выделения токсинов из противообрастаемых покрытий. Учитывая, что в натуральных условиях всегда наблюдается образование бактериальной слизистой пленки, можно

предположить, что схема исследования скорости выделения биоцида из противообрастаемого покрытия с удалением бактериальной пленки обрастания изменяет характер процесса по сравнению с реально происходящим в море.

В связи с этим при исследовании интенсивности выщелачивания биоцидов из противообрастаемых покрытий с максимальным приближением к натурным условиям представляется целесообразным слизистую пленку с образца не снимать. В тех случаях, когда изучается "ёмкость противообрастаемых свойств" покрытия, то-есть потенциальная возможность выхода биоцида (эта характеристика представляет значительный интерес при разработке рецептур покрытий) слизистую пленку перед исследованием рекомендуется осторожно снимать, не повреждая поверхностный слой покрытий.

Заключение

1. Бактериальная слизистая пленка на покрытиях контактного и термопластического типов оказывает существенное влияние на выход биоцида в окружающую среду. Она не только способствует равномерному выделению токсических компонентов из покрытия, но определяет стабильность его расходования.

2. Между количеством перифитонных гетеротрофных микроорганизмов и скоростью выхода биоцида в окружающую среду установлена тесная корреляционная связь.

3. В связи с вышеизложенным при проведении исследований интенсивности выхода биоцидов в раствор для выщелачивания следует указывать условия проведения эксперимента (имеется ли на покрытии слизистая пленка или отсутствует).

Таблица

Влияние слизистой пленки на процесс выщелачивания
меди из покрытий контактного типа.

Экспозиция в море, сутки	Интенсивность выделения меди, $\text{мкг. см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$	
	Без слизистой пленки	При наличии слизистой пленки
30	$24,64 \pm 0,30$	$11,36 \pm 0,03$
60	$18,00 \pm 0,23$	$12,48 \pm 0,30$
180	$25,84 \pm 0,14$	$10,80 \pm 0,10$

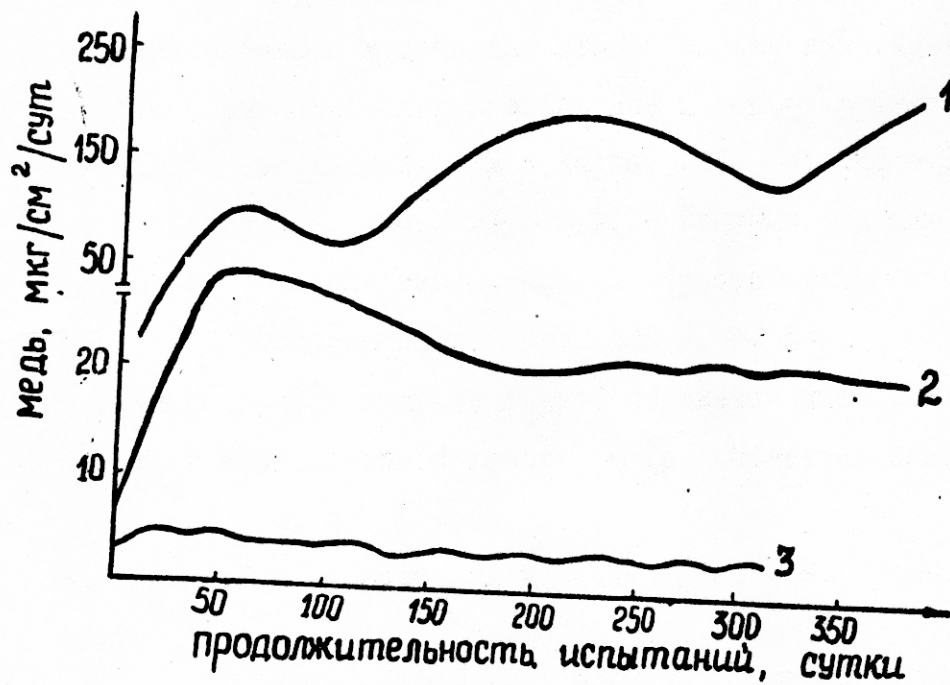


Рис. I. Изменение количества выделенной меди в зависимости от условий опыта.

1 - Без бактериальной пленки,

2 - с пленкой,

3 - в стерильных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биологические основы борьбы с обрастанием./под ред.М.А.Долгопольской. - Киев: Наук.думка, 1973. - 204 с.
2. Гуревич Е.С., Искра Е.В., Куцевалова Е.П. Защита морских судов от обрастания. - Л.: Судостроение, 1978. - 200 с.
3. Долгопольская М.А., Гуревич Е.С., Горбенко Ю.А. Роль морских бактерий в действии необрастающих красок. - В кн.: Проблемы биологических повреждений и обрастаний материалов, изделий и сооружений. - М.: Наука, 1972, с. 226 - 232.
4. 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.
5. Шапиро А.З. К вопросу о роли первичной пленки в механизме действия необрастающей краски. - Тр. Севастоп. биол.станции, 1963, т.16, с. 453 - 456.
6. Зевина Г.Б. Обрастание в морях СССР. - М.: Моск.ун-т, 1972. - 214 с.
7. Танеева А.И., Виноградова Н.И. Исследование скорости выделения ядов из модельных красок при стендовых испытаниях в Черном море. - Севастополь, 1982, № 5010-82 Деп.
8. Горбенко Ю.А. Экология морских микроорганизмов перифитона. - Киев: Наук. думка, 1977. - 252 с.
9. Ковальчук Ю.Л. К вопросу о влиянии микробиоценоза обрастания на работу термопластичных противообрастающих составов в море. - В кн.: Состояние, перспективы улучшения и использования морской экологической системы прибрежной части Крыма. - Севастополь, 1983, с. II2 - II4.

Институт биологии
южных морей АН УССР

БИБЛИОТЕКА

№ 30 Den

4993-85

-12-

Печатается в соответствии с решением редакционно-издательского совета Института биологии южных морей им. А.О.Ковалевского АН УССР.

В печать от 25.6.85

Тир. 1

Цена 1-20

Зак. 32792

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ
Дюбровица, Октябрьский пр., 403