

ОЦЕНКА ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ ОБИЛИЯ МНОГОВИДОВЫХ СООБЩЕСТВ ОБРАСТАНИЯ

THE ASSESSMENT OF ANTIFOULING PROPERTIES OF MATERIALS UPON INDICATORS OF ABUNDANCE OF MANY SPECIES FOULING COMMUNITIES

Обсуждены теоретические и экспериментальные биологические подходы к оценке противообрастающих свойств и токсичности материалов. Обосновано положение о том, что использование для биотестирования различных модельных и индикаторных видов не дает однозначных результатов ввиду их разной чувствительности к токсическим веществам. Предложен новый подход для оценки противообрастающих свойств и токсичности материалов с использованием многовидовых сообществ обрастания. Результаты испытаний, проведенных на Белом море в период массового оседания двустворчатых моллюсков, показали высокую эффективность ряда разработанных нами эпоксидно-каучуковых противообрастающих покрытий. Для оценки их защитного действия в отношении многовидовых сообществ предложен новый индекс. Его использование позволило установить, что ряд покрытий эффективны на уровне судовых отечественных и импортных красок или на близком к ним уровне. Новый индекс может быть применен для оценки различных, не только токсических, свойств материалов, степени загрязнения воды.

Theoretical and experimental biological approaches to the assessment of antifouling properties and toxicity of materials were discussed. The statement that the use of different model and indicator species for biological testing does not provide consistent results due to different sensitivity of the species to toxic substances was substantiated. A new approach for the assessment of antifouling properties and toxicity of materials using many species fouling communities was proposed. The results of the tests carried out on the White Sea in the period of mass settling of bivalves, had shown high efficiency of the number of developed epoxy-rubber antifouling coatings. A new index for assessment of their protective effect against many species communities was proposed. The use of it helps to find out that number of coatings are effective on the level of domestic and imported marine paints or on the close level. The new index can be used for evaluation of different, not only toxic, material properties and pollution level of water.

А.И. Раилкин*, доктор биологических наук, заведующий лабораторией биологического факультета, ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет

А.И. Твердов, кандидат химических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»)

Ж.А. Отвалко, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»)

С.И. Коротков, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»)

С.Е. Фомин, научный сотрудник, Федеральное государственное унитарное предприятие «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»)

.....
A.I. Railkin, A.I. Tverdiv, Zh.A. Otvalko, S.I. Korotkov, S.E. Fomin
.....

Ключевые слова: противообрастающие покрытия, многовидовые сообщества, противообрастательный индекс
.....

Key words: antifouling coatings, many species communities, antifouling index

***Адрес для корреспонденции:** railkin@yandex.ru

Введение

Для оценки качества воды и материалов в лабораторных условиях используют микроорганизмы — бактерии, одноклеточные зеленые и другие водоросли, а также ракообразных дафний, артемий и др. [1, 2]. Таким образом, исследования в лаборатории проводят на одновидовом уровне, редко на нескольких видах. При этом надо иметь в виду, что разные виды обладают неодинаковой чувствительностью к химическому (и иному) воздействию на них со стороны материалов и воды. Поэтому сделать однозначный вывод о токсичности среды по тестам на разных видах, выполненных по одинаковой или сходной методике, оказывается весьма проблематичным. Некоторым выходом из этой ситуации являются соглашения между учеными о проведении испытания по определенной методике с использованием конкретных гидробионтов [3].

Широко распространенный подход для оценки токсичности и эффективности противообрастающих веществ и материалов заключается в использовании в лабораторных условиях культур микроорганизмов, в первую очередь, бактерий [2], т.е. фактически представляет собой биотестирование на видовом уровне. В природных условиях биотестирование противообрастающих покрытий проводят обычно с использованием метода искусственных субстратов [4, 5]. В этом случае, наоборот, оценку осуществляют на уровне сообществ по массовым индикаторным видам обрастателей, которые, как важно отметить, обладают разной чувствительностью к токсическим веществам и поэтому обрастание ими покрытий подавляется в разной степени или, в лучшем случае, полностью.

Таким образом, дать интегральную оценку защитного действия покрытий по обилию на них обрастателей разных видов на строго количественном уровне сложно. Ситуация упрощается, если в качестве показателя обилия используют суммарный (общий) вес всех обрастателей на противообрастающих покрытиях. Однако такой подход не позволяет определить, в какой мере защитное покрытие эффективно против тех или иных видов, что снижает прогностическую ценность подобных оценок для определения дальнейших шагов по совершенствованию защитных покрытий.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке нового подхода, который позволил бы дать интегральную оценку эффективности противообрастающих покрытий с учетом обилия отдельных видов.

Материалы и методы исследования

Для решения вопроса о возможности интегральной оценки защитного действия противообрастающих покрытий изучали обилие обрастателей разных видов на модельных эпоксидно-каучуковых покрытиях [6], содержащих противообрастающие вещества. Исследования были выполнены на Белом море (губа Чупа Кандалакшского залива) с начала июля до середины сентября 2013 г. на базе Морской биологической станции Санкт-Петербургского государственного университета.

Противообрастающие композиции на основе эпоксидно-каучуковых покрытий были изготовлены по стандартной методике [7] и нанесены на алюминиевые пласти-

ны 2x100x200 мм. Для изучения обрастания их экспонировали на гидрофлюгере [8, 9] на глубине 1,5 м в горизонтальном положении в период массового оседания двустворчатых моллюсков — одних из основных обрастателей Белого моря [10]. Учитывая градиентный характер распределения обрастателей вдоль обтекаемых поверхностей для определения средней плотности двустворчатых моллюсков подсчитывали число экземпляров каждого вида на поперечной трансекте шириной 1 см на 3 пластинах (повторностях) данного образца на расстоянии $\frac{1}{4}$ (5 см) от переднего к течению края пластины в соответствии с [11, 12]. Полученные данные пересчитывали на 1 м².

Результаты и их обсуждение

Испытания 8 образцов эпоксидно-каучуковых покрытий, содержащих биоциды (образцы 2-5), противoadгезионное (6) и репелленто подобные (7-8) вещества и одного контрольного образца (1) показали следующее. Основными обрастателями в период исследования были двустворчатые моллюски мидии *Mytilus edulis* (Linnaeus, 1758), хиателлы *Hiatella arctica* (Linnaeus, 1767) и аномии *Anomia squamula* (Linnaeus, 1758), обилие которых на покрытиях с раз-

ным защитным действием было неодинаковым (табл. 1). Наибольшим оно оказалось на контрольном, наименьшим — на биоцидных покрытиях, содержащих основной биоцид судовых противообрастающих красок — медь. Обрастание верхней стороны пластин с покрытиями было во много раз выше, чем нижней.

При рассмотрении данных табл. 1 становится понятным, что ранжировать образцы по их защитному действию можно разве что интуитивно. Попытаемся разработать некий объективный интегральный показатель, учитывающий и суммирующий противообрастающее действие того или иного покрытия на отдельные виды или группы видов близкого таксономического состава, имеющие сходную чувствительность и реакции по отношению к противообрастающим веществам покрытий.

Для этого надо учесть как представительство (долю) каждого вида (группы видов) в обрастании, так и защитное действие покрытия на виды. Таким образом, для расчета противообрастательного индекса (ПИ) покрытия следует умножить величину относительного обилия каждого вида (группы видов) на контрольном покрытии на показатель защитного действия покрытия в отношении каждого вида (группы видов) и сложить все полученные произведения.

Таблица 1

Противообрастающее действие образцов покрытий после двухмесячных испытаний на Белом море с июля по сентябрь 2013 г. (в скобках — процент защитного действия).

№ п/п	Противообрастающее вещество и его содержание в покрытии	Двустворчатые моллюски					
		Мидии		Аномии		Хиателлы	
		Средняя плотность, экз./м ²					
		Верх	Низ	Верх	Низ	Верх	Низ
1	Контроль, без биоцидов	53000	19000	12000	1000	4700	300
2	Закись меди, 36 %	8000 (85)	700 (96)	4000 (67)	700 (30)	1000 (79)	0 (100)
3	Закись меди, 36 % + дифенилгуанидин, 15 %	7000 (87)	700 (96)	5300 (56)	0 (100)	300 (94)	0 (100)
4	Закись меди, 40 %	2300 (96)	1000 (95)	0 (100)	0 (100)	0 (100)	0 (100)
5	п-Хлорметилбензил, 4,6 % + закись меди, 30 %	5300 (90)	0 (100)	0 (100)	0 (100)	300 (94)	0 (100)
6	Оксид кобальта II, 20 %	11700 (78)	2000 (89)	5000 (58)	1000 (0)	1300 (72)	0 (100)
7	п-Хлорметилбензил, 6,3 %	8000 (85)	3000 (84)	4700 (61)	1000 (0)	700 (85)	0 (100)
8	п-Хлорметилбензоат, 18 %	8700 (84)	2000 (89)	5700 (52)	1300 (0)	1300 (72)	0 (100)

Количественно это можно выразить следующей формулой:

$$ПИ = \sum [Q_i/Q(1 - Q_i'/Q_i)],$$

где Q_i и Q_i' - обилие i -го вида (группы видов) на контрольном и защитном покрытиях, соответственно, Q - суммарное обилие всех видов (групп видов) на контрольном покрытии.

Ниже приводится пример такого расчета для верхней, наиболее обросшей стороны покрытия 2 по данным *табл. 1*. Суммарное обилие всех обрастателей в контроле составляет 69700 экз. Относительное обилие видов в контроле равно: $53000:69700=0,76$ (для мидий), $12000:69700=0,17$ (для аномий), $4700:69700=0,07$ (для хиателл). Защитное действие покрытия 2 в отношении каждого вида равно: $1 - (8000:53000)=0,85$, или 85 % (для мидий), что для других видов и всех покрытий отражено в *табл. 1* в скобках. Перемножим долю обилия каждого вида на коэффициент защитного действия: $0,76 \times 0,85=0,65$ для мидий, $0,17 \times 0,67=0,11$ для аномий, $0,07 \times 0,79=0,06$ для хиателл. Окончательно, путем суммирования полученных произведений найдем величину ПИ: $0,65+0,11+0,06=0,82$.

Приводим схему расчета ПИ для покрытия 2.

1. Относительное обилие видов в контроле: 0,76 - мидии, 0,17 - аномии, 0,07 - хиаталлы.

2. Коэффициент защитного действия: 0,85 - мидии, 0,67 - аномии, 0,79 - хиаталлы.
3. ПИ: $0,76 \times 0,85 + 0,17 \times 0,67 + 0,07 \times 0,79 = 0,82$.

Применение рассмотренных вычислительных процедур к данным *табл. 1* позволило строго количественно ранжировать защитное действие наших покрытий в сравнении с противообрастающими судовыми красками (*табл. 2*).

На основе введенной нами шкалы оценок эффективности защитного действия покрытий, представленной в *табл. 2*, можно дать оценку перспективности разработки тех или иных покрытий с входящими в них противообрастательными веществами. Таким образом, предложенный подход обладает не только объективностью в оценке противообрастающих свойств покрытий, но также имеет прогностическую ценность.

В принципе, он может быть применен и для определения интегральных показателей токсичности и качества воды и материалов. Так, известный индекс сапробности Пантле-Букка [1] базируется на сходных посылах с теми, которые были приняты нами. Вероятно, действие материалов, водных сред и других субстанций, а также экологических факторов на совокупности однотипных биологических объектов, не обязательно гидробионтов, также может быть описано в соответствии с рассмотренным выше подходом.

Таблица 2

Значения защитного (противообрастательного, ПИ) индекса образцов покрытий. Данные приведены для верхней наиболее обросшей стороны пластин.

№ п/п	Вещество в составе защитного покрытия или противообрастающая эмаль	Защитный индекс (ПИ)	Диапазон защитного индекса (ПИ)	Характеристика защиты от обрастания
1	Противообрастающая эмаль Tritel, импортная	0,99	0,9-1,0	На уровне промышленных судовых красок
2	Закись меди, 40 %	0,97		
3	Противообрастающая эмаль ХВ 5286, российская	0,94		
4	п-Хлорметилбензил, 4,6 % + закись меди, 30 %	0,92	0,79-0,89	Весьма перспективно
5	Закись меди, 36 %	0,82		
6	Закись меди, 36 % + дифенилгуанидин, 15 %	0,82		
	п-Хлорметилбензил, 6,3 %	0,81	0,68-0,78	Перспективно
7	п-Хлорметилбензоат, 18 %	0,78		
8	Оксид кобальта II, 20 %	0,74		

Литература

1. Макрушин А.В. Биологический анализ качества вод. Л.: Зоол. ин-т АН СССР. 1974. 59 с.
2. Гуревич Е.С. Защита от обрастания / Е.С. Гуревич, Е.Г. Рухадзе, А.М. Фрост, Ю.П. Рожков, В.Д. Брайко, Ю.А. Горбенко, Е.В. Искра, А.М. Цукерман. М: Наука, 1989. 271 с.
3. Олькова А.С. Особенности и проблемы биотестирования водных сред по аттестованным методикам // Вода: химия и экология. 2014. №10. С. 87-94.
4. Sládečková A. Limnological investigation method for the periphyton (Aufwuchs) community // Bot. Review. 1962. V. 28. P. 286-350.
5. Cairns J., Jr. (ed.). Artificial Substrates. Ann Arbor: Ann Arbor Sci., 1982. 279 p.
6. Раилкин А.И. Использование микроорганизмов для оценки токсичности водных сред и материалов / А.И. Раилкин, Л.И. Антоновская, А.И. Твердов, Ж.А. Отвалко, С.И. Коротков, С.Е. Фомин // Мат. IV Междунар. научно-практ. конф. «Современная биология: актуальные вопросы». СПб. «Научный фонд «Биолог». 2014. №4. С. 5-9.
7. ТУ 2257-198-00151963-2013. Покрытие каучук-эпоксидное антиобрастающее защитное КЭЛТ-2.
8. Пат. 1242081 РФ / Раилкин А.И. Устройство для экспонирования пластин обрастания. Заявлено 07.01.1985. Опубликовано 07.07.1986.
9. Пат. на полезную модель 68236 РФ / Раилкин А.И. Устройство для биологических испытаний обрастания материалов и покрытий. Заявлено 02.07.2007. Опубликовано 27.11.2007.
10. Раилкин А.И. Взаимодействие прибрежных бентосных сообществ Белого моря с придонным слоем / А.И. Раилкин, А.Р. Бесядовский, И.М. Примаков, А.В. Колдунов. СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2012. 408 с.
11. Пат. 1817852 РФ / Раилкин А.И. Способ определения средней биомассы и плотности обрастания вертикальной или горизонтальной поверхности в воде, образующей продольное обтекание. Заявлено 03.01.1990. Опубликовано 23.05.1993.
12. Раилкин А.И. Колонизация твердых тел бентосными организмами. СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2008. 427 с.

References

1. Makrushin A.V. Biologicheskii analiz kachestva vod [Biological analysis of water quality]. Leningrad, Zool. Inst. AN SSSR, 1974, 59 p.
2. Gurevich E.S., Rukhadze E. G., Frost A. M., Rozhkov Iu. P., Braiko V. D., Gorbenko Iu. A., Iskra E. V., Tsukerman A. M. Zashchita ot obrastaniya [Protection from fouling]. Moscow, Nauka Publ., 1989, 271 p.
3. Ol'kova A.S. Osobennosti i problemy biotestirovaniia vodnykh sred po attestovannym metodikam [Special characteristics and problems of biotesting of aqueous environments using assessed methods]. Voda: khimiia i ekologiia – Water: chemistry and ecology, 2014, no.10, pp. 87-94.
4. Sládečková A. Limnological investigation method for the periphyton ('Aufwuchs') community. Bot. Review, 1962, vol.28, pp. 286-350.
5. Cairns J., Jr. (ed.). Artificial Substrates. Ann Arbor: Ann Arbor Sci., 1982, 279 p.
6. Railkin A. I., Antonovskaia L.I., Tverdob A.I., Otvalko Zh.A., Korotkov S.I., Fomin S.E. Ispol'zovanie mikroorganizmov dlia otsenki toksichnosti vodnykh sred i materialov [Using of microorganisms for toxicity assessment of waster environments and materials]. IV Mezhdunarodnaja nauchno-pract. Konf. «Sovremennaja biologija: aktualnye voprosy» [4th International scientific and practical conference «Modern biology: actual questions»]. Russia, St. Petersburg (12-13.12.2014), Science foundation «Biologist», 2014, no. 4, pp. 5-9.
7. ТУ 2257-198-00151963-2013. Pokrytie kauchuk-epoksidnoe antiobrastaiushchee zashchitnoe KELT-2 [Technical standard 2257-198-00151963-2013. Antifouling protective rubber-epoxide cover KELT-2]
8. Railkin A.I. Ustroistvo dlia eksponirovaniia plastin obrastaniia [A device for exposing of plates fouling]. Patent no.1242081 RF, priority 07.01.1985, registration 07.07.1986.
9. Railkin A.I. Sposob biologicheskikh ispytaniy materialov i pokrytii [A method for biological testing of materials and covers]. Patent no. 68236 RF, priority 02.07.2007, registration 27.11.2007.
10. Railkin A.I., Besiadovskii A.R., Primakov I.M., Koldunov A.V. Vzaimodeistvie pribrezhnykh bentosnykh soobshchestv Belogo moria s pridonnym sloem [The interaction of coastal benthic communities of the White Sea with bottom layer]. St. Petersburg, St. Petersburg University Publ., 2012, 408 p.
11. Railkin A.I. Sposob opredeleniia srednei biomassy i plotnosti obrastaniia vertikal'noi ili gorizonta'noi poverkhnosti v vode, obrazuiushchei prodol'noe obtekanie [A method for determination of the average biomass and density of fouling of vertical or horizontal surface in water that forms longitudinal flow]. Patent no. 1817852 RF, priority 03.01.1990, registration 11.10.1992.
12. Railkin A.I. Kolonizatsiia tverdykh tel bentosnymi organizmami [Colonization of solid bodies by benthic organisms]. St. Petersburg, St. Petersburg University Publ., 2008, 427 p.