



УДК 62-757.7

КОНЦЕПЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ МОРСКОГО ОБРАСТАНИЯ И ЕЕ РАЗРАБОТКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАУЧУК-ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2017 г. **А. И. Раилкин**¹, д-р биол. наук, ген. дир., **Ж. А. Отвалко**², канд. хим. наук, зав. лаб., **С. И. Коротков**², канд. хим. наук, с. н. с., **С. Е. Фомин**², н. с., **Н. В. Кулева**³, д-р биол. наук, проф.

¹ ООО «БиоМорЗащита», Санкт-Петербург, Россия,

² Научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. акад. С. В. Лебедева, Санкт-Петербург, Россия,

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: railkin@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.06.2017 г. Принята к публикации 01.08.2017 г.

Развиты положения авторской концепции экологически безопасной защиты от морского обрастания. Изучены три направления её практической реализации: небииоцидная противоадгезионная защита с использованием оксидов некоторых металлов и органических соединений, а также покрытия с пониженной экологической опасностью за счёт частичного замещения меди противоадгезионным компонентом. В качестве базового использовано покрытие КЭЛТ-2, разработанное в ФГУП «НИИСК». Для лабораторных исследований противообрастающих веществ и покрытий использованы методы экспериментальной биологии, для морских испытаний покрытий — нестационарные стенды (гидро-флюгеры). Представлены результаты технических и биологических испытаний каучук-эпоксидных покрытий. При испытаниях в Белом и Чёрном морях разработанные покрытия показали более высокую эффективность, чем судовые краски. Обсуждается перспективность дальнейшей разработки экологически безопасных противоадгезионных покрытий и медных покрытий с пониженной экологической опасностью.

Ключевые слова: защита, морское обрастание, экологическая безопасность, каучук-эпоксидные покрытия, испытания покрытий

Проблема защиты от биологического обрастания существует более 2000 лет, с начала освоения человечеством речных, морских и океанических вод. Однако она не ограничивается защитой судов от биообрастания и биоповреждения. Обрастанию и повреждению биологическими организмами подвергаются все незащищённые искусственные (антропогенные) объекты, находящиеся в контакте с водной средой. К ним, кроме плавсредств, относятся нефтяные и газовые платформы на шельфе, гидросооружения, подводные газо- и нефтепроводы, подводные кабели и другие системы коммуникаций, гидроэлектростанции, АЭС, навигационное оборудование, научные приборы, системы охлаждения предприятий и других объектов, оснастка аквакультуры, рыболовные сети и прочее [4, 7].

По весьма скромным подсчётам, не учитывающим все обрастаемые и биоповреждаемые в водной среде объекты, ежегодные мировые убытки от обрастания даже при условии проведения профилактических, регламентных и ремонтных работ составляют около 50 млрд долларов США [2]. Если бы такие работы не проводились, убытки были бы на 1–2 порядка больше, и это без учёта ущерба от повреждений, связанных с биокоррозией и биообрастанием [3]. Вот почему во всём мире проблеме защиты от биообрастания и биоповреждения уделяется серьёзное внимание.

В 80–90-е годы XX века остро встал вопрос о снижении экологических рисков от использования в судовых противообрастающих покрытиях сильных биоцидов (оловоорганических и медных соединений). Они оказались весьма опасными для человека, а также нанесли большой ущерб сообществам прибрежных вод, что проявилось снижением численности ряда популяций, в т. ч. промысловых, и де-стабилизацией крупных морских экосистем [7, 16].

В связи с этим в 2005 г. влиятельный международный комитет Marine Environment Protection Committee принял решение запретить применение в судовых красках трибутилолова оксида как экологически весьма опасного, но вместе с тем наиболее эффективного противообрастающего агента [15]. Это решение соблюдается всеми странами. Сейчас на повестке дня стоит вопрос о полном запрете применения любых биоцидов, включая медные, для защиты от морского обрастания и биоповреждения различных объектов. Несмотря на многолетние попытки создания экологически безопасной защиты с использованием физических, химических и хемобиологических подходов и способов, её до сих пор не реализовали на промышленном, технологическом уровне. Правда, имеются патенты на супергидрофобные [5] и на безбиоцидные химические покрытия [6].

Разработанная нами концепция [7] позволяет, в принципе, предложить не только общий подход, но и конкретные эффективные способы неббиоцидной и экологически безопасной защиты от биообрастания, что и будет показано в статье. Суть заключается в развитии представлений о колонизационных циклах обрастателей, их анализе, выделении ключевых процессов, приводящих к переходу от временного планктонного существования расселительных стадий обрастателей к постоянной жизни ювенильных и взрослых форм на поверхности твёрдого тела. В настоящей статье сформулированы общие положения и предложены некоторые вещества для осуществления такой защиты.

Цель данной работы заключалась в дальнейшем развитии концепции экологически безопасной защиты от биообрастания, а также в рассмотрении ряда методических и экспериментальных вопросов её реализации.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Предварительные испытания противообрастающих веществ и покрытий проводили в лабораторных условиях в Морском аквариальном комплексе [12], в Ресурсном центре «Обсерватория экологической безопасности» (г. Санкт-Петербург) и на Морской биологической станции Санкт-Петербургского государственного университета (губа Чупа Кандалакшского залива Белого моря).

Для этого использовали подвижные споры (зооспоры) бурой водоросли ламинарии *Saccharina latissima*, личинки беспозвоночных животных (усоногих раков *Semibalanus balanoides*, двустворчатых моллюсков *Mytilus edulis* и *Mya truncatella*), а также молодь (возраста 0+) морских звёзд *Asterias rubens* (размах лучей 12–15 мм) и моллюсков *M. edulis* (длина раковины 0,75–1,50 мм). Споры получали методом подсушивания участков талломов со спороносными пятнами с последующим их помещением в морскую воду в соответствии с методикой [1]. Личинок собирали малой планктонной сетью Джели, молодь — на литорали во время отлива.

Опыты с беспозвоночными животными проводили в 3–5 повторностях в чашках Петри разного диаметра и объёма с 20–30 личинками и молодь. Продолжительность опытов составляла не более 1–2 ч, что определялось известной длительностью обследования поверхности и последующего прикрепления к ней расселительных стадий обрастателей (как спор водорослей, так и личинок беспозвоночных животных) [7]. Исключение составили циприсы усонного рака *S. balanoides*, имеющие сильно хитинизированные покровы с низкой проницаемостью для химических веществ. О подавлении адгезии моллюсков судили по потере ими связи с субстратом, что проявлялось в откреплении ноги и падении моллюска на бок. Откреплённые от субстрата молодые морские звёзды не передвигались и очень легко сдвигались с места. После подавления подвижности и прикрепления через то или иное время (в зависимости от концентрации тестируемых противообрастающих веществ) организмы переносили в чистую морскую воду. В течение суток и более следили за восстановлением подавленных физиологических и

поведенческих реакций.

Опыты с зооспорами ламинарии проводили в трёх повторностях при их концентрации от 200 000 до 1 000 000 спор·мл⁻¹ в маленьких (диаметром 4 см) чашках Петри. На 15 мин суспензию спор помещали в раствор испытываемого вещества той или иной концентрации, после чего суспензию сливали, а чашки Петри несколько раз интенсивно всполаскивали, чтобы удалить оставшиеся неприкрепленные споры. Аналогично поступали и в контроле. Под микроскопом с водной иммерсией при увеличении ×600 подсчитывали число спор в каждом из 20 случайно выбранных полей зрения.

В качестве базового было использовано противообрастающее каучук-эпоксидное покрытие КЭЛТ-2, разработанное в Научно-исследовательском институте синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева (ФГУП «НИИСК») [14], в котором агентом, защищающим от обрастания, была закись меди. В экспериментальные покрытия вместо закиси меди (или в дополнение к ней) вводили другие вещества, которые, по результатам лабораторных опытов, эффективно подавляли прикрепление. Контрольными служили КЭЛТ-2 (с содержанием закиси меди 40 массовых %) или грунтовка (без биоцидов) и судовые краски.

Морские испытания противообрастающих покрытий проводили в период массового оседания основных видов обрастателей в прибрежных районах Белого моря (Кандалакшский залив, губа Чупа) в 2013–2016 гг. и Чёрного моря (г. Геленджик, Голубая бухта) в 2013 г. в поверхностном слое на глубине 1,5 и 3,0 м соответственно. Алюминиевые пластины размером 2×100×200 мм с покрытиями экспонировали в 3–5 повторностях в горизонтальном положении на гидрофлюгере [7, 9]. Обилие обрастателей определяли по их плотности (численности в расчёте на 1 м²) на наиболее обросшей стороне покрытий и выражали средними арифметическими величинами с их ошибками.

Противообрастающее действие покрытий оценивали с помощью противообрастательного индекса (ПИ) [11] по формуле:

$$\text{ПИ} = \sum [Q_i / Q (1 - Q'_i / Q_i)], \quad (1)$$

где Q_i и Q'_i — обилие i -го вида (группы видов) на контрольном и защитном покрытиях соответственно, Q — суммарное обилие всех обрастателей на контрольном покрытии. При высоком обилии численность обрастателей определяли на поперечной трансекте, отстоящей от её переднего края (в направлении обтекания) на расстояние, равное $1/4$ длины пластины и соответствующее среднему обилию обрастания для всей пластины [7].

Применение универсального количественного критерия ПИ для оценки защитного действия противообрастающих покрытий позволяет не только сравнивать между собой различные экспериментальные покрытия, но и сопоставлять их эффект с действием промышленных судовых красок. С учётом этого сравнение осуществляли на основе шкалы эффективности, в которой для ранжирования покрытий принят шаг 0,1 (табл. 1).

Таблица 1. Классификация противообрастающего действия покрытий [11]

Table 1. Classification of antifouling effect of coatings [11]

Диапазон защитного индекса (ПИ)	Характеристика защиты от обрастания
0,90–1,00	Особенно перспективна (на уровне лучших судовых красок)
0,79–0,89	Весьма перспективна
0,68–0,78	Перспективна
Ниже 0,68	Не перспективна

Потенциальную экологическую опасность ряда испытанных в море противообрастающих покрытий изучали в Морском аквариальном комплексе СПбГУ [12]. Для этого в каждый из 7 аквариумов объёмом 60 или 100 л на три месяца без смены воды индивидуально помещали доставленные с Белого

моря бурые водоросли *Fucus vesiculosus* (высота 15–25 см), песчаный грунт с гастротрихами, колонии гидроидных полипов *Gonothyrea loveni* на бурой водоросли *Ascophyllum nodosum*, взрослых усоногих раков *S. balanoides*, молодь двустворчатых моллюсков *M. edulis* (длина раковины 2–3 мм), молодь морских звёзд *A. rubens* (размах лучей 1,5–2,5 см) и трёхиглых колюшек *Gasterosteus aculeatus* (размер 2,5–3,5 см). Объём всех аквариумов, связанных общим протоком, составлял около 500 л. В течение всего периода проведения экспериментов работали механический и бактериальный фильтры, а также пеноотделительные колонки (скиммеры) для удаления избытка органических веществ.

Суть эксперимента состояла в следующем: в технологический контейнер одной из идентичных модельных экосистем (экспериментальной) помещали кассету с 10 пластинами (5×10 см), окрашенными противоположающимися покрытиями с оксидами лантана, кобальта, марганца и железа, а в другую (контрольную) — аналогичную кассету, на пластины которой было нанесено контрольное покрытие, не содержащее противоположающихся веществ.

Условия проведения эксперимента были достаточно жёсткими для гидробионтов. В первую очередь это касалось отсутствия смены (или подмены) морской воды. Сравнительно плотной была посадка экспериментальных животных и водорослей в аквариумы: 4–5 камней (размером около 15×8×6 см), плотно заселённых баланусами, более 200 моллюсков, более 100 морских звёзд, более 50 колюшек, 5–7 фукусов. Суммарная площадь противоположающихся покрытий составила около 0,1 м².

С периодичностью 2 раза в месяц определяли общее состояние гидробионтов, их обилие, количество живых и мёртвых особей, численность гастротрих в грунте, скорость роста гидроидных полипов, моллюсков и морских звёзд (по приросту их средних размеров). Поскольку для различных модельных объектов использовали разные параметры для оценки состояния биологических объектов и воздействий на них противоположающихся веществ, полученные результаты для опытной экосистемы для большей наглядности представляли как долю от значения тех же параметров в контрольной экосистеме. Средние значения исследованных параметров для опытных и контрольных экосистем с их ошибками сравнивали с помощью t-критерия Стьюдента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Теоретические положения. Зарубежные учёные в разработке общих и конкретных подходов к экологически безопасной защите от морского обрастания продолжают идти по пути изучения и копирования в противоположающихся покрытиях эпибиотической защиты, с помощью которой бурые водоросли, губки, кораллы, мшанки, асцидии и другие организмы защищаются от обрастания, выделяя в воду вещества различной природы, структуры и действия на потенциальных эпибионтов [7, 16–18]. Анализ этой литературы показывает, что средства защиты от обрастания, химические и физические, у всех организмов разные. Поэтому можно уверенно говорить о том, что найти панацею на этом пути для защиты от обрастателей вряд ли удастся.

В настоящем исследовании теоретические положения ранее предложенной концепции экологически безопасной защиты от биообрастания [7, 16] развиваются и дополняются. В основе концепции лежат анализ мировой литературы (около 1000 источников) и представления о колонизационных циклах [4, 7], объясняющие неизбежность заселения любой незащищённой от обрастания твёрдой поверхности.

В настоящей редакции концепция экологически безопасной защиты от биообрастания может быть сформулирована следующим образом:

1. Защита от обрастания должна быть эффективной против основных, массовых видов.
2. Необходимо, чтобы она обеспечивала эксплуатацию технических объектов в течение одномогних лет в зависимости от их особенностей, района эксплуатации, частоты докования и профилактики защиты.
3. Средства защиты должны эффективно подавлять процессы, непосредственно предшествующие колонизации. К ним относятся оседание и прикрепление.

4. Оседание может быть подавлено репеллентами, а прикрепление — противoadгезионными химическими агентами или воздействием физических факторов.
5. Приоритетным является подавление адгезии (прикрепления), т. к. этот процесс колонизации обязателен для всех обрастателей, тогда как репелленты действуют только на подвижные расселительные (ювенильные и взрослые) формы. Споры красных и ряда бурых макроводорослей неподвижны.
6. Теоретически более предпочтительны физические способы защиты, т. к. они могут быть обеспечены технически с возможностью регулируемого (дозированного) воздействия на биологические объекты и водную среду. Однако до настоящего времени на промышленном уровне такие способы не разработаны. Основными остаются химические способы защиты.
7. Среди химических веществ (и составов) потенциально опасными являются в первую очередь такие, которые обладают канцерогенным, мутагенным или тератогенным действием.
8. Экологически безопасные агенты, репелленты и противoadгезионные вещества не должны иметь признаков веществ из п. 7.
9. Некоторые биоциды могут быть использованы в качестве неопасных для экологии средств защиты от обрастания, если они удовлетворяют ряду требований. Их действие и последствие должны быть кратковременными, исчисляться долями секунд или немногими минутами. Примером могут служить активные формы кислорода [7]. В качестве биоцидов другого рода для тех же целей могут быть использованы органические вещества, трансформирующиеся до безвредных продуктов водными микроорганизмами.
10. В ближайшей перспективе необходимо исключить из судовых красок соединения меди и другие биоциды в качестве противобрастающих агентов в соответствии с принятым международным соглашением.
11. Промежуточным этапом на пути к полному отказу от опасных биоцидных покрытий должно стать продолжение разработки противобрастающих покрытий с пониженным содержанием меди и других биоцидов.
12. Необходима разработка экологически безопасной защиты от обрастания с использованием в первую очередь противoadгезионных неббиоцидных веществ.
13. Для создания экологически безопасной защиты от обрастания необходим комплекс биологических, химических и технологических исследований: изучение механизмов, ответственных за биологическую адгезию и её подавление; отбор эффективных и экологически безопасных противобрастающих веществ; разработка методических приёмов испытания противобрастающих веществ, составов и покрытий; разработка высокотехнологичных противобрастающих покрытий.

2. Результаты лабораторных биологических исследований на организменном уровне. Следует указать, что основная цель экспериментов состояла в том, чтобы выявить потенциально наиболее эффективные противобрастающие вещества, способные подавлять прикрепление обрастателей в максимально короткие сроки, а также соответствующие критериям, изложенным в [7]. В то же время указанные вещества не должны являться биоцидами для обрастания в проводимых опытах.

Выполненное ранее исследование механизма подавления адгезии (прикрепления) обрастателей было основано на гипотезе участия в этом процессе ионов кальция, что подтвердилось экспериментально [13]. Действительно, на ряде объектов с разными механизмами прикрепления было показано, что снижение концентрации кальция в искусственной морской воде или её полное отсутствие приводит к уменьшению числа прикрепляющихся особей или к полному подавлению их адгезии, практически не влияя или слабо влияя (в случае полного отсутствия кальция в воде) на их жизнеспособность.

Поэтому в опытах в первую очередь было изучено действие ионов-антагонистов кальция на спорах ламинарии, личинках и молоди ряда обрастателей (см. «Материал и методы»). Полученные результаты отражены в табл. 2. Важно отметить следующее. Наибольшую эффективность показал хлорид лантана. Он подавлял прикрепление личинок и молоди двустворчатых моллюсков, а также молоди морских звёзд в низкой концентрации в течение одной-нескольких минут и при этом не оказывал на них ника-

кого биоцидного действия. Менее эффективным был кобальт. Сходное действие имели марганец и железо, которые обычно не относят к антагонистам кальция. Никель, известный антагонист кальция, хотя и был достаточно эффективным, тем не менее обладал токсичностью, что проявлялось в гибели определённого процента особей: не все организмы восстанавливались после отмывки от него. Достаточно эффективной оказалась и бензойная кислота, быстро подавлявшая прикрепление. Как и большинство изученных веществ, она не оказывала никакого биоцидного или иного отрицательного воздействия на обрастателей.

Для всех ионов-антагонистов кальция и бензойной кислоты была характерна следующая последовательность подавления физиологических реакций. Сначала наблюдалось подавление передвижения (локомоции), после чего организмы теряли связь с субстратом, т. е. откреплялись от него, а затем у них подавлялись сократительные и поведенческие реакции. В конечном счёте морские звёзды теряли способность переворачиваться с аборальной стороны на оральную. В чистой морской воде все подавленные реакции полностью восстанавливались, но в обратном порядке.

Таблица 2. Обобщённые данные подавления прикрепления обрастателей

Table 2. Summary dates of suppression of foulers attachment

№ п/п	Название вещества	Биологические объекты	Подавление прикрепления	
			Концентрация, мМ	Время, мин
1	Хлорид лантана (III)	<i>Saccharina latissima</i> (зооспоры)	10	15
		<i>Semibalanus balanoides</i> (циприсы)	5	180
		<i>Mytilus edulis</i> (педивелигеры)	1	0–3
		<i>Mytilus edulis</i> (молодь)	0,5	0–5
		<i>Mya truncatella</i> (педивелигеры)	2,5	0–3
		<i>Asterias rubens</i> (молодь)	1	0–1
2	Хлорид никеля (II)	<i>Semibalanus balanoides</i> (циприсы)	50	180
		<i>Mytilus edulis</i> (педивелигеры)	20	30
		<i>Mytilus edulis</i> (молодь)	2,5	20
		<i>Mya truncatella</i> (педивелигеры)	10	30
3	Хлорид кобальта (II)	<i>Saccharina latissima</i> (зооспоры)	250	15
		<i>Semibalanus balanoides</i> (циприсы)	250	120
		<i>Mytilus edulis</i> (педивелигеры)	100	30
		<i>Mytilus edulis</i> (молодь)	100	10
		<i>Mya truncatella</i> (педивелигеры)	25	90
		<i>Asterias rubens</i> (молодь)	25	1
4	Сульфат железа (II)	<i>Saccharina latissima</i> (зооспоры)	250	15
		<i>Mytilus edulis</i> (молодь)	50	15
		<i>Asterias rubens</i> (молодь)	50	10–30
5	Хлорид марганца (II)	<i>Saccharina latissima</i> (зооспоры)	250	15
		<i>Mytilus edulis</i> (молодь)	25	10–15
		<i>Asterias rubens</i> (молодь)	25	10
6	Бензойная кислота	<i>Mytilus edulis</i> (молодь)	80	5–15
		<i>Asterias rubens</i> (молодь)	25	5
7	Хлорид меди (I)	<i>Mytilus edulis</i> (молодь)	1	5–10

Ионы меди также подавляли прикрепление моллюсков мидий (табл. 2), что проявлялось в замыкании ими створок с последующим прекращением движения ноги внутри раковины. Восстановление адгезии и других подавленных реакций если и происходило, то значительно медленнее, чем после дей-

ствия на них ионов-антагонистов кальция. При этом после отмывки от меди наблюдалась 50–60%-ная смертность особей.

При действии на зооспоры бурой водоросли ламинарии ионов-антагонистов кальция их движение подавлялось достаточно быстро (и обратимо). В случае лантана и железа это происходило уже через 1 мин при концентрации 1 и 10 мМ соответственно. Для марганца и кобальта требовалось 5 мин при существенно более высокой концентрации, равной 250 мМ. Дополнительные опыты показали, что в растворах ионов-антагонистов кальция (лантана, кобальта) или ионов, проявляющих сходный эффект (железо, марганец), прикрепление подавляется практически полностью (табл. 2), что следует из сравнения с контролем (без ионов-антагонистов кальция). Процент прикрепившихся зооспор составил для кобальта и марганца 0, для лантана — 2, а для железа — 5 %.

3. Результаты разработки экспериментальных противообрастающих покрытий. В качестве основы для противообрастающих покрытий использовали каучук-эпоксидное покрытие КЭЛТ-2 [14]. Оно изготавливалось смешиванием одного компонента, состоящего из эпоксидированных низкомолекулярных углеводородных каучуков с эпоксидными соединениями и наполнителями и включающего противообрастающее вещество (или вещества), и другого компонента, представляющего собой отвердитель аминного типа. Покрытие имеет высокий уровень физико-механических характеристик (табл. 3), оно устойчиво при воздействии гидростатического давления до $8,0 \cdot 10^6$ Па и работоспособно в интервале температур от -50 до $+100$ °С.

Таблица 3. Технические характеристики покрытия КЭЛТ-2

Table 3. Technical characteristics of the epoxy-rubber coating KELT-2

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Условная прочность при разрыве, МПа	15,0–30,0
2	Относительное удлинение при разрыве, %	10
3	Физико-механические показатели после теплового старения (72 часа при 100 °С):	
	– условная прочность при разрыве, МПа;	12,0–25,0
	– относительное удлинение при разрыве, %	не менее 5
4	Температурный диапазон эксплуатации, °С	-2...+40
5	Адгезия (сталь, титан), балл	не более 1
6	Твёрдость покрытий, отн. ед.	не менее 0,2
7	Прочность плёнки при ударе по прибору У-1А, см	не менее 30
8	Эластичность плёнки при изгибе, мм	не более 3
9	Противообрастающий агент — закись меди, %	40
10	Время обрастания (срок службы), годы	не менее 2

Из испытанных в лаборатории для изготовления покрытий были взяты все вещества (табл. 2), кроме никеля, который оказался токсичным, по данным лабораторных опытов. Медь использовалась для того, чтобы сравнить противообрастающее действие каучук-эпоксидных покрытий с таковым промышленных судовых красок. Вместо хлоридов металлов в каучук-эпоксидное покрытие вводили их оксиды, т. к. хлориды быстро вымылись бы и не смогли обеспечить сколько-нибудь длительную защиту. Бензойная кислота была модифицирована с учётом того, что при отверждении каучук-эпоксидных покрытий используются амины, которые полностью её связывают химически и таким образом нейтрализуют её как противообрастающее вещество. По этой причине вместо бензойной кислоты использовали её производное (ПБК). В контрольное покрытие противообрастающие вещества не добавляли.

Важно отметить, что введение в каучук-эпоксидное покрытие противообрастающих веществ даже

в относительно больших количествах не снижало его высоких физико-механических и других характеристик, что было проверено неоднократно.

4. Результаты морских испытаний противообрастающих покрытий. В период проведения биологических испытаний в Белом море (июль — сентябрь 2013–2015 гг.) основными обрастателями были двустворчатые моллюски, главным образом *Mytilus edulis*, а также *Hiatella arctica* и *Anomia squamula*. В контроле (покрытия без противообрастающих веществ) более обросшей была верхняя сторона пластин с покрытиями. Обилие наиболее массового вида *M. edulis* на контрольных покрытиях в разные годы была сходным. Оно составляло в сентябре около 70 тыс. экз. в расчёте на 1 м² (табл. 4). Кроме беспозвоночных животных, в небольшом количестве встречались проростки макрофитов, гидроидные полипы, морские звёзды, мшанки и асцидии.

Таблица 4. Обилие основных обрастателей на контрольных каучук-эпоксидных покрытиях (без противообрастающих веществ) в конце испытаний на наиболее обросшей стороне покрытий

Table 4. Abundance of basic foulers on control epoxy-rubber coatings (without antifouling substances) on the most fouled side of coatings at the end of trials

№ п/п	Море	Годы	Группы обрастателей	Сторона пластины	Обилие, экз.·м ⁻²
1	Белое	2013	двустворчатые моллюски	верхняя	69 700 ± 7450
2	– « –	2014	двустворчатые моллюски	– « –	79 400 ± 9230
3	– « –	2015	мидии	– « –	73 300 ± 6880
4	Чёрное	2013	водоросли	– « –	132 500 ± 19 300
5	– « –	– « –	усоногие раки	нижняя	15 800 ± 2100
6	– « –	– « –	двустворчатые моллюски	верхняя	125 000 ± 16 400
7	– « –	– « –	мшанки	нижняя	200 000 ± 18 500

В Чёрном море в период проведения испытаний (апрель — август 2013 г.) обилие и видовое разнообразие обрастателей в контроле было более высоким, чем в Белом море (табл. 4). Массовыми были более 10 видов. Среди водорослей отмечены красные *Phyllophora*, *Polysiphonia* и *Ceramium*, бурые *Cystoseira* и зелёные *Ulva*. В первые два месяца доминировали гидроидные полипы *Obelia loveni*. Корковая мшанка *Lepralia palassiana* занимала значительную часть покрытия или всю его площадь на протяжении всех четырёх месяцев. В достаточно большом количестве встречались двустворчатые моллюски *Mytilus galloprovincialis* и усоногие раки *Balanus eburneus* и *B. improvisus*. В контроле в августе отмечены также полихеты *Spirorbis pusilla* и мшанки родов *Membranipora* и *Electra*.

Результаты биологических испытаний в Белом и Чёрном морях показали достаточно высокую эффективность разработанных каучук-эпоксидных противообрастающих покрытий (табл. 5). Наиболее эффективные из них имели ПИ не ниже 0,8. Таким образом, они защищали от всех обрастателей, включая массовые, не менее чем на 80 %.

Успешным оказалось использование противoadгезионных веществ для защиты от биообрастания. Хотя ПИ в этом случае был ниже, чем у судовых красок, разработанные композиции показали достаточную эффективность. При этом оксиды марганца, лантана и кобальта дали сходный защитный эффект и были отнесены к перспективным в соответствии с разработанной классификацией (табл. 1). Следует обратить внимание на то, что покрытия с ними не уступали по эффективности медному покрытию, правда с пониженным содержанием меди.

Необходимо также отметить следующее. Использование производного бензойной кислоты (ПБК) позволило снизить содержание меди в каучук-эпоксидных покрытиях до уровня около 30 массовых %. Такие покрытия следует рассматривать как имеющие пониженную экологическую опасность, т. к. в промышленных судовых красках содержание меди составляет от 40 до 60 %. Наряду с этим следует указать, что ПБК повышает противообрастающее действие. Действительно, покрытие с содержанием

меди 30 % и совсем небольшим количеством ПБК оказалось более эффективным, чем покрытие с 36 % закиси меди (табл. 5). Весьма вероятно, что при дальнейшей разработке составов с ПБК и повышении его содержания в покрытии (при одновременном снижении содержания меди) ПИ будет находиться в тех же пределах или, может, окажется даже выше.

Таблица 5. Защитное действие каучук-эпоксидных покрытий (КЭП)

Table 5. Defensive effect of epoxy-rubber coatings and shipping paints

№ п/п	Противообрастающее вещество КЭП или судовая краска	Место испытания покрытий	ПИ	Характеристика защитного действия покрытий
1	Судовая краска Trilux-33 импортная	БМ	0,99	На уровне лучших судовых красок (0,90–1,00)
2	Закись меди, 40 %	БМ	0,97	
3	Судовая краска «Гамма-ХВ-5286 С» российская	БМ	0,94	
4	Закись меди, 30 % + ПБК, 4,6 %	БМ	0,92	
5	Закись меди, 28,8 % + ПБК, 9,0 %	ЧМ	0,89	Весьма перспективно (0,79–0,89)
6	Оксид марганца (II+III), 20 %	БМ	0,85	
7	Закись меди, 36 %	ЧМ	0,82	
8	Оксид лантана (III), 20 %	БМ	0,82	Перспективно
9	Оксид кобальта (II), 20 %	БМ	0,81	
10	Судовая краска Cruiser импортная	БМ	0,70	
11	Оксид железа (II), 20 %	БМ	0,62	Не перспективно

Обозначения: ПИ — противообрастательный индекс, БМ — Белое море, ЧМ — Чёрное море
Abbreviations: ПИ – antifouling index, БМ – the White Sea, ЧМ – the Black Sea

5. Результаты лабораторных биологических исследований на экосистемном уровне. Эксперименты с 7 биологическими объектами, в совокупности составляющими модельную экосистему, показали следующее (табл. 6). На протяжении трёх месяцев в несменяемой воде, в которой контролируются параметры морской среды (температура, солёность, рН, аммиак, нитриты, нитраты, фосфаты, кальций) находились тем не менее на удовлетворительном уровне, наблюдался рост гидроидных полипов, моллюсков и морских звёзд. В опытной и контрольной экосистемах достоверно не различались ($p > 0,05$) ни выживаемость гастротрих, живущих в песке, ни скорости роста гидроидных полипов, мидий и морских звёзд. В принципе, выживаемость усонюгих раков и трёхиглых колюшек в опытной и контрольной экосистемах также не различалась, хотя в этом случае, ввиду отсутствия повторностей, статистические различия между средними оценить не удалось.

Обсуждение. Рассмотрение и анализ основных положений концепции экологически безопасной защиты от биообрастания позволяют вполне определённо утверждать, что основным направлением её разработки должно быть создание противoadгезионной защиты. В принципе, она может быть как физической, так и химической [5–7].

В ходе исследования была доказана возможность защиты от обрастания с помощью небиоцидных веществ как неорганической, так и органической природы. Испытанные нами неорганические вещества (соли лантана, никеля, кобальта) объединяет то, что все они в растворах действуют как ионы-антагонисты кальция. Замещение ими кальция приводит, очевидно, к блокированию кальциевых каналов, в результате чего кальций не поступает к рабочим структурам — ундулиподиям (ресничкам и жгутикам), участвующим в локомоции, а также к структурам, обеспечивающим мышечные формы движения и сокращения [10]. Весьма вероятно, что сходные механизмы справедливы и в отношении ионов марганца и железа.

Проведённое исследование показало, что ионы-антагонисты кальция (лантан, никель и кобальт),

Таблица 6. Испытание противoadгезионных покрытий в модельных экосистемах

Table 6. Trials of antiadhesion coatings with using model ecosystems

№ п/п	Биологические объекты	Измеряемые показатели	Относительные значения опытная : контрольная экосистемы		
			1-й месяц	2-й месяц	3-й месяц
1	Гидроидные полипы <i>Gonothyrea loveni</i>	Скорость роста колонии	1,1 ± 0,4	1,0 ± 0,5	1,2 ± 0,5
2	Усоногие раки <i>Semibalanus balanoides</i>	Выживаемость, (%); без статистики	1,15	1,15	0,90
3	Низшие черви (<i>Gastrotricha</i>)	Численность в пробе	0,9 ± 0,3	1,0 ± 0,4	1,0 ± 0,5
4	Моллюски <i>Mytilus edulis</i>	Скорость роста	1,3 ± 0,4	1,1 ± 0,4	1,1 ± 0,6
5	Морские звёзды <i>Asterias rubens</i>	Скорость роста	1,0 ± 0,3	1,0 ± 0,4	1,1 ± 0,5
6	Рыбки колюшки	Выживаемость, (%); без статистики	1,0	1,1	1,2
7	Бурые водоросли <i>Fucus vesiculosus</i>	Общее состояние водорослей	хор. : хор.	хор. : хор.	уд. : уд.

Обозначения: хор. — хорошее, уд. — удовлетворительное

Abbreviations: хор. – good, уд. – satisfactory

а также другие близкие к ним по природе ионы (железо и марганец) действовали сходным образом, подавляя прикрепление зооспор бурой водоросли ламинарии, личинок и молоди усоногих раков, двустворчатых моллюсков и морских звёзд. Это позволяет с высокой долей вероятности говорить об общем механизме адгезии и его подавления. Такие данные подтверждают ранее полученные результаты: снижение уровня кальция в морской воде ведёт к постепенному подавлению адгезии, что было установлено на зооспорах ламинарии и ряде беспозвоночных животных [13].

Интересно, что характер действия, сходный с таковым ионов-антагонистов кальция, проявляла и бензойная кислота. Объяснить этот факт в рамках кальциевой гипотезы пока затруднительно. При этом следует отметить, что наблюдавшаяся последовательность подавления (и восстановления) разнообразных реакций личинок и молоди беспозвоночных животных свидетельствует о наркотизирующем действии на них всех изученных веществ [10], что прольёт, возможно, в дальнейшем свет на общий механизм биоадгезии.

Морские испытания противообрастающих каучук-эпоксидных покрытий с введёнными в них небиоцидными веществами: оксидами лантана, кобальта, марганца, железа, производными бензойной кислоты (см. «Материал и методы») — показали, что в составе покрытий почти все они, кроме железа, достаточно эффективно защищали от биообрастания. С учётом результатов лабораторных опытов логично считать, что механизм противообрастающего действия указанных небиоцидных веществ в покрытиях был таким же, как в растворах в лабораторных опытах. Поэтому разработанные и испытанные в море покрытия с полным правом можно назвать противoadгезионными. Имеются факты (неопубликованные данные), свидетельствующие, что каучук-эпоксидные покрытия с этими веществами не оказывают биоцидного или какого-либо другого негативного воздействия на обрастателей.

Результаты лабораторных экспериментов с модельными экосистемами, в которых водоросли и беспозвоночные животные были поставлены в достаточно жёсткие условия в связи с испытанием противoadгезионных покрытий, показали: противообрастающие вещества не оказывают на бентосные организмы какого-либо отрицательного воздействия. Это может служить ещё одним аргументом в пользу того, что разработанные и испытанные противообрастающие покрытия экологически безопасны. К сожалению, до настоящего времени не разработано каких-либо тестов на экологическую безопасность

противообрастающих покрытий, поэтому полученные нами результаты на уровне модельных экосистем следует рассматривать пока как предварительные. Однако мы надеемся, что на основе подобных оценок возможно оценить экологический ущерб для водной (морской) среды путём аппроксимации с учётом площадей защищённых от обрастания технических объектов, скоростей выщелачивания из них противоадгезионных веществ, поглощения этих веществ гидробионтами, их накопления в грунте и размеров акватории эксплуатации технических средств в морской среде.

В настоящее время остаётся актуальным вопрос о снижении экологических рисков от биоцидных покрытий. Решение задачи на данном этапе может быть связано с уменьшением содержания меди в противообрастающих покрытиях. Такая попытка была успешно осуществлена за счёт замещения части меди производным бензойной кислоты, не являющимся биоцидом, но обладающим противоадгезионными свойствами. Его применение позволило снизить содержание меди в противообрастающих покрытиях до 30 % и меньшего значения и создать, таким образом, покрытия с пониженной экологической опасностью. Следует напомнить, что в судовых противообрастающих красках содержание меди составляет от 40 до 60 %.

Проведённое исследование показало, что направление разработки небιοцидных противоадгезионных покрытий является весьма перспективным. Универсальной моделью для этого могут служить каучук-эпоксидные покрытия на основе КЭЛТ-2 [14], обладающие комплексом высоких физико-химических и других показателей. Об этом свидетельствуют результаты лабораторных и морских испытаний таких покрытий.

В заключение следует акцентировать внимание на необходимости дальнейших исследований механизмов биологической адгезии, проведения более длительных морских испытаний противообрастающих покрытий (желательно в субтропических и тропических водах), прогноза сроков службы защитных покрытий, а также разработки методики оценивания экологической безопасности противообрастающих покрытий.

Выводы:

1. В результате проведения теоретических и экспериментальных исследований обоснована авторская концепция экологически безопасной защиты [7].
2. Каучук-эпоксидное покрытие КЭЛТ-2 может быть использовано в качестве модельного при разработке защиты от биообрастания.
3. На современном этапе необходимо продолжение исследований по разработке противообрастающих медных покрытий с пониженной экологической опасностью.
4. Покрытия на основе КЭЛТ-2, содержащие противоадгезионные добавки, по эффективности соответствуют промышленным судовым краскам или близки к ним.
5. Для создания экологически безопасной защиты от морского обрастания перспективна дальнейшая разработка небιοцидных противоадгезионных покрытий.

Благодарность. Исследования выполнены при поддержке Ресурсного центра «Обсерватория экологической безопасности», Морской аквариальной и Морской биологической станции Санкт-Петербургского государственного университета.

Авторы благодарят Южное отделение Института океанологии РАН за всестороннюю помощь и содействие в проведении морских испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Блинова Е. И., Макаров В. Н. *Инструкция по биотехнологии культивирования ламинарии сахаристой в двухгодичном цикле в Баренцевом море*. Москва : ВНИРО, 1987. 35 с. [Blinova E. I., Makarov V. N.

Instruccia po tihnotehnologii kultivirovania laminarii saccharistoy v dvuhgodichnom cycle v Barentcevom more. Moscow: VNIRO, 1987, 35 p. (in Russ.)]

2. Зевина Г. Б. *Биология морского обрастания*. Москва : Изд-во МГУ, 1994. 135 с. [Zevina G. B. *Biologija morskogo obrastanija*.

- Moscow: Izd-vo MGU, 1994, 135 p. (in Russ.).]
3. Лебедев Е. М. Ущерб от обрастаний и биоповреждений при отсутствии защиты или нарушении ее технологии // *Биологические повреждения промышленных и строительных материалов*. Москва : Изд-во АН СССР, 1973. С. 224-249. [Lebedev E. M. Uscherb ot obrastaniy i biopovrezhdeniy pri otsutstvii zaschity ili narushenii ee tehnologii // *Biologicheskie biopovrezhdeniya promyshlennyh i stroitel'nyh materialov*. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1973, pp. 224–249. (in Russ.)].
 4. Отвалко Ж. А., Раилкин А. И., Коротков С. И., Фомин С. Е., Другов М. В., Чикадзе С. З. Технологии разработки, испытания и изготовления инновационных покрытий для защиты гидротехнических сооружений от обрастания и коррозии // *Гидротехника*. 2016. № 2. С. 66-70. [Otvalko Zh. A., Railkin A. I., Korotkov S. I., Fomin S. E., Drugov M. V., Chikadze S. Z. Methods of development, testing and manufacturing of innovative coatings for hydraulic engineering structures protection from fouling and corrosion // *Hydrotekhnika*. 2016, no. 2, pp. 66–70. (in Russ.)].
 5. Патент 2441045 RU, МПК C09D 5/16, B82B 1/100 Способ получения супергидрофобной противообрастающей эмали с углеродным нановолокном / Ф. И. Ильдарханова, Г. А. Миронова, К. Г. Богословский, С. В. Кузнецов, О. Л. Большакова, В. В. Коптева; ОАО Научно-исследовательский институт лакокрасочных покрытий с опытным машиностроительным заводом «Виктория» (Россия); заявл. 31.05.2010, опублик. 27.01.2012, Бюл. № 3. [Patent RU, МПК C09D 5/16, B82B 1/100 Sposob polucheniya superhydrofobnoi protivooobraustaushey emaili s uglerodnym nanovoloknom / F. I. Ildarhanova, G. A. Mironova, K. G. Bogoslovsky, S. V. Kuznetzov, O. L. Bolshakova, V. V. Kopteva; ОАО Nauchno-issledovatel'skij institute lakokrasochnyh pokrytij s opytnym mashinostroitel'nyim zavodom "Victoria"; zayavl. 31.05.2010, opubl. 27.01.2012, Bul. № 3].
 6. Патент 2588225 RU, МПК C09D 5/16, C09D 163/10, C08K 3/22, B63B 59/04, A01N 25/10 Способ защиты от биообрастания / А. И. Раилкин, Ж. А. Отвалко, А. И. Твердов, С. И. Коротков, С. Е. Фомин; ФГУП «НИИСК» (Россия); заявл. 31.03.2015, опублик. 27.06.2016, Бюл. № 18. [Patent RU, МПК C09D 5/16, C09D 163/10, C08K 3/22, B63B 59/04, A01N 25/10 Sposob zaschity ot bioobrastaniya / A. I. Railkin, Zh. A. Otvalko, A. I. Tverdov, S. I. Korotkov, S. E. Fomin; FSUE "NIISK"(Russia); zayavl. 31.03.2015, opubl. 27.06.2016, Bul. № 18].
 7. Раилкин А. И. Колонизация твердых тел бентосными организмами. Санкт-Петербург : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2008. 427 с. [Railkin A. I. Colonization of hard bodies of benthic organisms. St-Petersburg: SPb Press, 2008, 427 p. (in Russ.)].
 8. Раилкин А. И. Поведенческие и физиологические реакции гидроидных полипов и двустворчатых моллюсков на некоторые противообрастающие вещества // *Зоологический журнал*. 1994. Т. 73, вып. 7–8. С. 22–30. [Railkin A. I. Behavioral and physiological reactions of hydroids and bivalves to some antifouling substances. *Zoologicheskii Zhurnal*. 1994, vol. 73, iss. 7-8, pp. 22–30. (in Russ.)].
 9. Раилкин А. И., Бесядовский А. Р., Примаков И. М., Колдунов А. В. Взаимодействие прибрежных бентосных сообществ Белого моря с придонным слоем. – Санкт-Петербург : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2012. 408 с. [Railkin A. I., Besjadovsky A. R., Primakov I. M., Koldunov A. V. Relationship of coastal communities of White Sea with nearbottom layer. St-Petersburg: SPb Press, 2012, 408 p. (in Russ.)].
 10. Раилкин А. И., Серавин Л. Н. Обратимое блокирование (наркоз) подвижности и сократимости у многоклеточных беспозвоночных животных ионами-антагонистами кальция // *Зоологический журнал*. 1989. Т. 68, вып. 6. С. 19–29. [Railkin A. I., Seravin L. N. The reversible blocking (narcosis) of mobility and contractility of metazoan invertebrates by ions-antagonists of calcium. *Zoologicheskii Zhurnal*. 1989, vol. 68, iss. 6, pp. 19–29. (in Russ.)].
 11. Раилкин А. И., Твердов А. И., Отвалко Ж. А., Коротков С. И., Фомин С. Е. Оценка противообрастающих свойств материалов по показателям обилия многовидовых сообществ

- обрастания // *Вода: химия и экология*. 2015. № 7. С. 52–56. [Railkin A. I., Tverdov A. I., Otvalko Zh. A., Korotkov S. I., Fomin S. E. The assessment of antifouling properties of materials upon indicators of abundance of many species fouling communities. *Voda: Khimiya i Ekologiya*. 2015, no. 7, pp. 52–56. (in Russ.)]
12. Раилкин А. И., Чикадзе С. З., Никитин О. М., Гагаринова Н. Г., Фролов К. Б. Холодноводный морской аквариальный комплекс Биологического института Санкт-Петербургского университета: итоги создания и первого года работы // *Вестник СПбГУ*. Сер. 3. 2006. Вып. 4. С. 3–9. [Railkin A. I., Chikadze S. Z., Nikitin O. M., Gagarinova N. G., Frolov K. B. Cold-water marine aquarium complex of the Biological Intitute of the Saint-Peterburg University: results of its functioning in the first year. *Vestnik Saint-Petersburg. Gos. Un-ta*. Ser. 3, 2006, iss. 4, pp. 3–9. (in Russ.)]
 13. Раилкин А. И., Чикадзе С. З., Попов В. А., Сафина Д. А. Прикрепление морских бентосных организмов при пониженном содержании кальция в воде // *Вестник СПбГУ*. Сер. 3. 2010. Вып. 2. С. 39–46. [Railkin A. I., Chikadze S. Z., Popov V. F., Safina D. A. Attachment of marine benthic organisms at decreased calcium quantity in water. *Vestnik Saint-Petersburg. Gos. Un-ta*. Ser. 3, 2010, iss. 2, pp. 39–46. (in Russ.)].
 14. *Секрет производства (ноу-хау) «Технология производства и применения каучук-эпоксидного антиобрастающего и защитного покрытия КЭЛТ-2»*. ФГУП «НИИСК», РФ, 28.10.2013 г. ТУ 2257-198-00151963-2013. [Know-how “Technology of manufacture and application of epoxy-rubber antifouling and defensive coating KELT-2”. FSUE “NIISK”, RF, 28.10.2013. ТС 2257-198-00151963-2013 (in Russ.)]
 15. Dobretsov S. V., Dahms H.-U., Qian P.-Y. Inhibition of biofouling by marine microorganisms and their metabolites. *Biofouling*. 2006, vol. 22, no. 1, pp. 43–54.
 16. Railkin A. I. *Marine biofouling: Colonization processes and defenses*. Boca Raton (Florida, USA), London, New York, Washington: CRC Press, 2004, 303 p.
 17. Wahl M. Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 1989, vol. 58, no. 1–2, pp. 175–189.
 18. Wahl M. Living attached: Aufwuchs, fouling, epibiosis. In: *Fouling Organisms in the Indian Ocean: Biology and Control Technology* (Nagabhushanam R., Thompson M. F. (Eds.)). New Delhi: Oxford and IBH Publ. Co, 1997, pp. 31–83.

CONCEPT OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PROTECTION AGAINST SEA FOULING AND ITS DEVELOPMENT USING EPOXY-RUBBER COATS

A. I. Railkin¹, Zh. A. Otvalko², S. I. Korotkov², S. E. Fomin², N. V. Kuleva³

¹Innovation Company «BioMarDefense», St.-Petersburg, Russian Federation

²S. V. Lebedev Synthetic Rubber Research Institute, St.-Petersburg, Russian Federation

³St.-Petersburg State University, St.-Petersburg, Russian Federation

E-mail: railkin@yandex.ru

The authors' concept of environmentally friendly defense against marine biofouling is elaborated. Three ways of its implementation are considered: non-biocidal antiadhesive protection with the use of some metal oxides and organics and also coats with reduced environmental impact due to partial substitution of the DBA antiadhesive component for copper. The basic coat used was KELT-2 developed at S. V. Lebedev Synthetic Rubber Research Institute. The antifouling substances and coats were studied in the laboratory using methods of experimental biology, and the coats were tested in the marine environment using vane-like mobile stands. The results of technical and biological tests of epoxy-rubber coats at the White Sea and the Black Sea demonstrated their high efficiency in comparison with common ship paints. The prospects of further development of ecologically safe antiadhesive coats and copper-based coats with reduced environmental impact are discussed.

Keywords: protection against sea fouling, environmental safety, epoxy-rubber coats, coat testing