

防污涂料/海水界面的原生动物初探

A Preliminary Study of Protozoon on Anti-fouling Coatings/Seawater Interface

马士德^{1,2,3}, 陈旭森¹, 刘传安⁴, 王科⁵, 许健平⁴, 韩文⁴, 李菊¹, 于雪艳⁵, 姚振玲⁴

MA Shide^{1,2,3}, CHEN Xumiao¹, LIU Chuan'an⁴, WANG Ke⁵, XU Jianping⁴, HAN Wen⁴, LI Ju¹, YU Xueyan⁵, YAO Zhenling⁴

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071; 2. 中国老教授协会海洋防腐防污专业委员会, 山东青岛 266071; 3. 中国工业防腐蚀技术协会海洋防腐防污专业委员会, 山东青岛 266071; 4. 青岛东启机械设备有限公司, 山东青岛 266071; 5. 海洋化工研究院有限公司, 山东青岛 266071)

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071, China; 2. Marine Anticorrosion and Antifouling Society's Division of CSPA, Qingdao, Shandong, 266071, China; 3. Marine Anticorrosion and Antifouling Society's Division of CIATA, Qingdao, Shandong, 266071, China; 4. Qingdao Tony Machinery & Equipment Co., Ltd., Qingdao, Shandong, 266071, China; 5. Marine Chemical Research Institute, Qingdao, Shandong, 266071, China)

摘要:【目的】探讨利用微型生物作为防污涂料防污性能的“生物标示”的可行性。【方法】在总结近几年来海港微型生物试验的基础上, 针对在海洋中广泛存在的原生动物纤毛虫进行初步探讨, 试图开发原生动物作为防污鉴定的“生物标示”。【结果】在青岛中港进行初步调查, 发现在涂有环氧系底漆、有机硅系低表面能防污涂料和亚铜系自抛光防污涂料的试片上共有 9 类纤毛虫, 其中侧口类、管口类和游仆类 3 类纤毛虫显示出较大活性。从纤毛虫数量及其变化可明显得出 3 类涂层的防污性能的优劣。【结论】侧口类、管口类和游仆类 3 类纤毛虫有望开发为“生物标示”。

关键词:原生动物 纤毛虫 防污涂料

中图分类号: P75 文献标志码: A 文章编号: 1002-7378(2017)02-0114-05

Abstract:【Objective】This report discussed the feasibility of using micro creatures as a “bio indicator” in antifouling coatings. 【Methods】Based on the summarizes of the tests of micro-organisms in recent years, the report preliminarily discussed the widely existed protozoon infusorians, and tried to explore the possibilities of using protozoon as a “bio indicator” to evaluate the performance of antifouling coatings. 【Results】The initial test had been done in Qingdao Middle harbor, nine species of infusorians were found on the silicone based antifouling coatings of low surface energy, cuprous oxide based self-polishing antifouling coatings, and epoxy primer coated slides. The test result shows that Pleurostomatids, Cyrtophorids and Eu-

收稿日期: 2016-03-18

修回日期: 2016-12-12

作者简介: 马士德 (1938—), 男, 研究员, 主要从事海洋腐蚀与污损及其控制研究, E-mail: qdmashide@163.com.

ropluteolids, Cyrtophorids and Eu-

plotids are more active. The variety of bio indicator shows the advantages and disadvantages of three coatings. **【Conclusion】**Pleurostomatids, Cyrtophorids and Euplotids are expected to be used as a “bio indicator”.

Key words: protozoon, infusorians, antifouling coatings

0 引言

【研究意义】由于广泛使用的有机锡防污涂料对生态环境的破坏^[1-4],国际海事组织依法在世界海域范围内对其禁用^[5]。因此,低毒无毒新型环保防污涂料的研制成为近几年的研究热点,防污性能的快速测定是阻碍防污涂料研发的关键技术之一,建立快速鉴定防污涂料防污效果的试验方法至关重要。

【前人研究进展】我国目前用于取代有机锡防污涂料的材料主要有两类:一类为低毒自抛光型,即利用在涂料中添加有一定毒性的防污剂(如含铜的物质)达到防污目的;另一类为无毒低表面能型,即利用仿生学的理论,如仿荷叶结构的低表面能防污涂料(如市售的有机硅系和有机氟系)等不同类型的防污涂料。目前用于鉴定防污性能的方法主要有以下3种:早期通过测定铜离子渗出率评定铜离子为主体的防污剂的防污性能^[6-8];利用测量涂料的接触角评定低表面能防污涂料的防污性能^[9-10];利用室内培养海洋污损生物幼体,在室内进行防污涂料的初步筛选^[11-12],但室内试验结束后还需进行一年以上的海港挂片试验才具有实船试验的资格,这就大大延长了研究周期。**【本研究切入点】**采用大型污损生物幼体进行早期防污性能鉴定曾被试用,但因种种原因,未能规范使用。地球上约有500万~3000万种原生动动物,已鉴定的约有170万种^[13],截止1993年,中国管辖海域已记录20278种生物^[14],海洋原生动动物繁殖周期短,通过细胞膜直接和环境接触,对海港挂片的涂料可快速做出反应,并在群落水平上反映生态系统的变化^[15-16],可望在短时间的海港试验得出防污涂料防污性能的结果。**【拟解决的关键问题】**在总结近几年来海港微型生物试验的基础上,针对在海洋中广泛存在的原生动动物纤毛虫进行初步探讨,试图开发原生动动物作为防污鉴定的“生物标示”。

1 材料与方法

1.1 材料

选用环氧底漆、亚铜系自抛光防污涂料、有机硅系低表面能防污涂料,把3种涂料分别涂在市售医用玻璃载玻片(25 mm×75 mm,厚1.0~1.2 mm)

上作为试验试片。用不同颜色中间带槽的扁平塑料条做成框架。每个框架装载4种试片为一组,分别设置为空白试片和均匀涂抹环氧底漆、亚铜系自抛光防污涂料、有机硅系低表面能防污涂料的试片;将每组4片试片平行摆放,在骨框架中用紧固带紧固。依照取样周期,共组装4组。将4组组装件使用紧固带紧固于尼龙绳上,将尼龙绳系于海鸥浮船并沉于海水中,使得试验组件沉于水下约1 m深。

1.2 海上试验及污损检测

试验于2014年4月1日至同年4月24日在青岛港中海海鸥浮船进行。将4组试验装置投放于海中,分成4个周期取样。各周期试验时间分别为3 d、10 d、17 d、24 d,取样过程如下:将麻绳尼龙绳从海水中取出,每次取下对应周期的试验装置;再将装置中的3个涂有不同表面涂层的试片及空白试片分别放入已编号的50 mL离心管中;每只离心管中分别加入事先准备好的4%戊二醛(V/V)固定液约30~40 mL(用超过滤膜海水装置配置的海水配制)并摇匀,使固定液覆盖载玻片。将包含微小型生物的固定液倾倒至微孔滤膜上进行过滤提取,用定量蛋白银染色法制为永久制片,再用生物显微镜进行原生动动物观察照相及纤毛虫个体数目统计。

2 结果与分析

由表1及图1~4可知,检出纤毛虫种类主要为核残类,钩刺类,膜口类,盾纤类,寡毛类,前口类,管口类,侧口类和游仆类等9类。其中在同一试片同一周期,检出个数超过20个的有侧口类、管口类和游仆类3类;超出10个的还可增加盾纤类和钩刺类两类。这5类纤毛虫在水温10℃左右还可维持活性。

浸海3 d后,亚铜系自抛光防污涂料试片和有机硅系低表面能涂料试片有明显的防止纤毛虫类附着性能,环氧底漆和空白试片上的纤毛虫的数量为它们的10倍左右;浸海10 d后,环氧底漆试片上的纤毛虫总量有所减少;空白试片和有机硅系低表面能涂料试片增加明显,有机硅系低表面能试片纤毛虫检出总量已超出空白试片,而亚铜系自抛光防污涂料试片是4类试片中纤毛虫检出量最少的。这

表明随着时间的推移,有机硅系低表面能涂料试片对于纤毛虫这类原生动物的防污效果下降,没有防止这类生物长时间附着性能。但在实际使用中,船以一定速度运动时,在有机硅系低表面能涂料试片上的附着生物会因附着不牢而脱落,从而达到防污目的^[9-10],本试验为静态,不适用于低表面能类涂料的防污性能测试。空白试片在浸海 10 d 后纤毛虫数量即达到高值,第 3 周期出现微微衰落,第 4 周期又达到高值。这可能是因为通常情况下,一个海域的微型生物的组成开始为原生动物类,且会随着浸海时间的增加而增加^[17],当有以原生动物为食的食肉型后生污损生物幼虫出现,原生动物会迅速减少^[15,17-18]。浸海 10~24 d 后,4 类挂片中亚铜系自抛光防污涂料试片的纤毛虫数量仍是最少的,但在浸海 24 d 后,亚铜系自抛光防污涂料试片附着的纤毛虫

数量是浸海 3 d 后的 10 倍,其防污性能明显降低,和空白试片上的纤毛虫数量差别明显。

同一种试片上纤毛虫数量增减起伏无规律是生物试验的特点,因为纤毛虫属于最原始的低等动物,其自身的兴衰除了受环境的物理、化学因子左右外,瞬间变化的生物因素也是一个重要影响因素。纤毛虫是一种单细胞动物,在海洋生物食物链中处于底层^[19],既是细菌和单胞藻的捕食者,又是后生动物的食物。因此,当后生动物幼体及微小型动物出现时,纤毛虫就会大量减少,如在第 3 周期,空白试片上出现端足类、桡足类动物幼体,它们均以纤毛虫为食。除纤毛虫的数量有变化外,其物种比例也呈波浪式变化。谁能适应环境,谁就能发展,环境变化了,物种也变了。故而同一种试片,纤毛虫总数和物种起伏变化属正常现象。

表 1 试片纤毛虫数量统计表(个)

Table 1 The quantity statistics of infusorians on test blocks (individual)

试片材料 Material	挂片时间(天) Duration (d)	纤毛虫 总数 Total quantity of infu- sorian	核残类 Karyor- elictids	钩刺类 Hapto- rids	膜口类 Penicu- lids	盾纤类 Scutico- ciliatids	寡毛类 Oligotr- ichids	前口类 Prorod- ontids	管口类 Nassu- lids	侧口类 Pleuros- tomatids	游仆类 Euplot- tids
空白试样 Blanked test block	3	46	1	0	0	0	4	0	15	26	0
	10	89	2	3	0	16	6	3	10	26	23
	17	27	0	0	1	0	0	1	5	15	5
	24	74	1	2	7	11	0	0	9	37	7
环氧底漆 Epoxy primer coating	3	27	0	0	0	3	0	3	5	11	5
	10	25	2	1	0	0	0	0	3	10	9
	17	23	0	3	0	1	2	1	0	12	4
	24	52	0	0	4	12	0	2	7	22	5
亚铜系自抛 光防污涂料 Cuprous oxi- de coating	3	3	0	0	0	0	0	0	1	2	0
	10	8	0	0	0	0	0	5	0	3	0
	17	6	1	0	0	0	2	0	0	1	2
	24	33	1	0	0	4	1	0	2	15	10
有机硅系低 表面能防污 涂料 Siliconebas- ed coating of low surface	3	3	0	0	0	1	0	0	0	2	0
	10	100	0	16	0	3	6	0	32	19	24
	17	94	2	0	5	18	3	2	5	43	16
	24	44	0	0	0	3	0	0	2	12	27

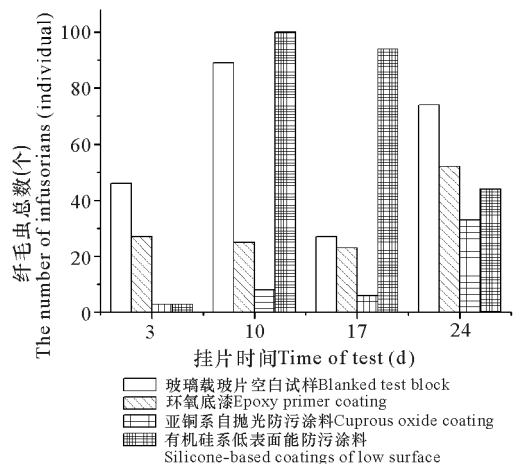


图 1 不同周期的 4 种材质试片上的纤毛虫总数

Fig. 1 The total quantity of infusorians on test blocks of four materials in different period



图 4 镜检下的后生动物幼体照片

Fig. 4 The micrograph of metazoan lavas

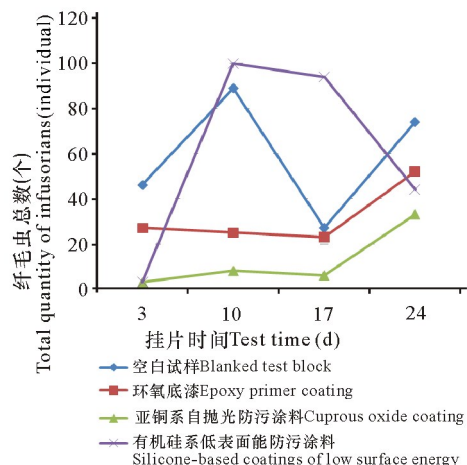


图 2 不同周期的 4 种材质试片上的纤毛虫总数变化趋势

Fig. 2 The variation trend of the total quantity of infusorians on four test blocks in different periods



侧口类 Pleurostomatids 盾纤类 Scuticociliatids 游仆类 Euplotids

图 3 镜检下的纤毛虫照片

Fig. 3 The micrograph of infusorians

3 结论

原生动物有可能成为鉴定防污涂料防污效果的“指示生物”(如部分纤毛虫已作为水污染的指示剂)。本研究在青岛港中港进行 24 d 的海港挂片试验,发现有 9 类纤毛虫,并根据其数量变化情况初步评价出环氧系底漆、有机硅系低表面能防污涂料和亚铜系自抛光防污涂料 3 种涂料的防污性能优势。此外还发现纤毛虫对铜离子有一定的敏感性,有望在以铜为毒性的防污涂料的初步筛选中作为评价其防污性能的“指示生物”。因影响纤毛虫数量变化的因素复杂,仍需通过多次反复研究,寻找适合快速鉴定防污涂料防污效果的原生动物指示剂。

参考文献:

[1] KIIL S, WEINELL C E, PEDERSEN M S, et al. Analysis of self-polishing antifouling paints using rotary experiments and mathematical modeling[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(18): 3906-3920.

[2] 施华宏, 黄长江. 有机锡污染与海产腹足类性畸变[J]. 生态学报, 2001, 21(10): 1711-1717.

SHI H H, HUANG C J. Tributyltin (TBT) pollution and imposex in marine gastropod[J]. Acta Ecologica Sinica, 2001, 21(10): 1711-1717.

[3] 程作联. 有机锡的海洋环境化学[J]. 海洋环境科学, 1989, 8(4): 41-48.

CHENG Z L. Marine environmental chemistry of organotin[J]. Marine Environmental Science, 1989, 8(4): 41-48.

[4] Hyder Consulting Ltd. Literature review on the charac-

- teristics and potential environmental impacts of non-TBT antifouling paints[R]. [S. l. : s. n.]. 2006.
- [5] 施华宏,黄长江. 全面禁止 TBT 防污漆保护海洋生态环境[J]. 海洋开发与管理, 2001, 18(5): 61-65.
SHI H H, HUANG C J. Comprehensive prohibition from lesing the TBT pollution-proof paint protect the ocean ecological environment[J]. Ocean Development and Management, 2001, 18(5): 61-65.
- [6] YANGUE W H. Cairas (Hydrobiologia)[J]. Hyfro-biologia, 1971, 18: 46-53.
- [7] 于雪艳,王科,陈正涛,等. 防污涂料中氧化亚铜的渗出速率及降解行为研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(7): 45-48, 52.
YU X Y, WANG K, CHEN Z T, et al. Research on learching rate & degradation behavior of Cu₂O contained in antifouling paints[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 42(7): 45-48, 52.
- [8] 王科,肖玲,于雪艳,等. 防污剂对海洋环境的影响探讨[J]. 中国涂料, 2010, 25(8): 24-30.
WANG K, XIAO L, YU X Y, et al. Discussion on the influence of biocides on marine environment[J]. China Coatings, 2010, 25(8): 24-30.
- [9] 桂泰江. 有机硅氟低表面能防污涂料的制备和表征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
GUI T J. Preparation and characterization of the organic silicone/fluorine antifouling coatings with low surface energy[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.
- [10] 桂泰江,王修林,王科,等. 无毒有机硅低表面能防污涂料表面性能研究[J]. 现代化工, 2008, 28(6): 49-51, 53.
GUI T J, WANG X L, WANG K, et al. Study on surface properties of non-toxic silicone antifouling coatings with low surface energy[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(6): 49-51, 53.
- [11] 本森 P H, 布林宁 P L, 佩林 P W. 海洋的污损及其防除[J]. USA 海洋技术, 1973, 10(1): 30-37.
BENSON P H, BRINNIN P L, PELLING P W. Marine fouling and its prevention[J]. USA Marine Technology, 1973, 10(1): 30-37.
- [12] 黄宗国. 海洋污损生物及其防除[M]. 北京: 海洋出版社, 2008: 142-272.
HUANG Z G. Marine fouling and its prevention[M]. Beijing: Ocean Press, 2008: 142-272.
- [13] 豪斯曼 K, 胡斯曼 N, 阿戴克 R. 原生动物学[M]. 宋微波, 译. 中国海洋大学出版社, 2007: 169-181.
HAUSMANN K, HULSMANN N, RADEK R. Protozoology[M]. SONG W B, trans. China Ocean University Press, 2007: 169-181.
- [14] 冯士祚, 李凤岐, 李少青. 海洋科学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 280, 308-314.
FENG S Z, LI F Q, LI S Q. An introduction to marine science[M]. Beijing: Higher Education Press, 1999: 280, 308-314.
- [15] 宋微波. 原生动物学专论[M]. 青岛: 青岛海洋大学出版社, 1999: 8-23.
SONG W B. Progress in protozoology[M]. Qingdao: Qingdao Ocean University Press, 1999: 8-23.
- [16] 姜彦立, 徐奎栋. 海洋底栖原生动物生态学研究方法综述[J]. 海洋科学, 2007, 31(5): 49-57.
LOU Y L, XU K D. Methods for ecological studies of marine Benthic protozoa[J]. Marine Science, 2007, 31(5): 49-57.
- [17] 马士德, 王科, 郑萌, 等. 镜检中的污损生物研究——青岛港湾微型污损生物群落变化及主要物种的初步研究[J]. 全面腐蚀控制, 2013, 27(12): 49-51.
MA S D, WANG K, ZHENG M, et al. Fouling organism research in microscope examination-preliminary study on community change of micro fouling organisms in Qingdao Bay and the main species[J]. Total Corrosion Control, 2013, 27(12): 49-51.
- [18] 马士德. 海洋微生物与金属腐蚀关系的初步探讨[C]//1979年腐蚀与防护学术会议论文集. 北京: 科学出版社, 1982: 374-386.
MA S D. A preliminary study on the relationship between marine microorganisms and metal corrosion [C]//Proceedings of seawater and industrial aquatic organisms fouling and protection. Beijing: Science Press, 1982: 374-386.
- [19] 宋修仁. 微型生物食物链[M]//苏纪兰, 秦蕴珊. 当代海洋科学学科前沿, 北京: 学苑出版社, 2000: 277-280.
SONG X R. The food chain of microorganisms[M]//SU J L, QIN Y S. Frontiers of modern marine science subject. Beijing: The Academy Press, 2000: 277-280.

(责任编辑: 陆雁)