

几种天然产物在海洋防污涂料中的应用研究

方倩云 齐宇轩 戴 齐 何 健 吴志文 苏 培 冯丹青* (厦门大学海洋与地球学院海洋生物制备技术国家地方联合工程实验室 福建厦门 361102)

摘 要: 将天然产物齐墩果酸、蛇床子素和鱼藤酮作为防污剂,分别制备海洋防污涂料,在厦门海域检验其海区防污效能,并与已报道在厦门海域具防污效能的天然产物喜树碱进行比较,发现蛇床子素和鱼藤酮在海区挂板 2 个月内显示出一定的防污效能,齐墩果酸没有呈现出防污效能,而喜树碱的海区防污效能明显优于上述 3 种天然产物。另外,将喜树碱与鱼藤酮进行 1:1 复配,并将这 2 种天然产物与氧化亚铜、*N*-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺(TCPM)和吡啶硫铜锌(ZPT)这 3 种防污(助)剂分别进行 1:1 复配,共获得 7 种复配防污剂,制备相应的海洋防污涂料以检测其防污效能,发现喜树碱-TCPM、喜树碱-ZPT 以及喜树碱-鱼藤酮这 3 种复配防污剂具有良好的防污效能。进一步在上述涂料中选取了防污效能最优的含喜树碱涂料,在福建东海域和海南陵水海域分别进行了海区挂板试验,结果表明含喜树碱涂料在这 2 个海域均显示出稳定、优异的防污效能,且期效可达 13 个月以上。文中研究为推进天然防污产物在海洋防污涂料中的应用进程提供了重要资料。

关键词: 天然防污产物; 海洋防污涂料; 喜树碱; 防污活性; 海洋污损生物

中图分类号: TQ 635.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-4312(2018)11-0048-07

Study on Application of Several Natural Products in Marine Antifouling Paints

Fang Qianyun, Qi Yuxuan, Dai Qi, He Jian, Wu Zhiwen, Su Pei, Feng Danqing
(State-Province Joint Engineering Laboratory of Marine Bioproducts and Technology,
College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361102, China)

Abstract: Natural products (e.g., oleanolic acid, osthole and rotenone) were used as antifouling agents to prepare the marine antifouling paints respectively. Their antifouling efficiency were tested in the sea area of Xiamen. Their antifouling activities were compared with another natural product camptothecin, which was previously reported to have antifouling performance in Xiamen. The results showed that osthole and rotenone exhibited antifouling efficiency in the marine environment within two months, but oleanolic acid did not show antifouling performance in the sea. Camptothecin exhibited stronger antifouling efficiency than the three natural products mentioned above. Furthermore, seven mixed antifoulants were obtained by mixing camptothecin with rotenone at a ratio of 1:1, and mixing these two natural products

[基金项目] 厦门市海洋经济创新发展示范产业链协同创新类项目(16CZB023SF12); 海洋(赤潮)灾害立体监测技术与应用国家海洋局重点实验室开放研究基金(MATHAB201808); 福建省海洋经济发展补助资金项目(FJHJF-L-2018-2)

* 通信联系人

with three antifouling agents including cuprous oxide, *N*-(2,4,6-trichlorophenyl) maleimide (TCPM) and zinc pyrithione (ZPT) at a ratio of 1:1 respectively. All mixed antifoulants were used to prepare marine antifouling paints which were tested for antifouling efficiency in the marine environment. Three mixed antifoulants, namely camptothecin-TCPM, camptothecin-ZPT and camptothecin-rotenone, were found to exhibit high antifouling potency. In addition, among the antifouling paints prepared in this study, the paint containing camptothecin showed the strongest antifouling efficiency and thus was chosen to be tested in the sea area of Dongshan, Fujian and the sea area of Lingshui, Hainan. The results of this field test showed that the paint containing camptothecin had stable and outstanding antifouling efficiency both in Dongshan and Lingshui, and the efficiency lasted for more than 13 months. This study provided important data for the development of natural product-based antifouling paints.

Key Words: natural antifouling products; marine antifouling paints; camptothecin; antifouling activity; marine fouling organisms

在海洋环境中,船舶、海洋工程、海洋监测设备以及水产养殖设施等表面会被海洋生物附着,造成严重危害^[1-2]。当前最为普遍采用的海洋污损生物防除技术(即海洋防污技术)是在设施表面涂装含防污剂的海洋防污涂料。有机锡化合物曾被作为防污剂广泛应用于防污涂料,但因其剧毒及降解缓慢而被禁用^[1-3]。目前主要使用的海洋防污剂是氧化亚铜,并辅以一些有机合成的防污助剂(如 Irgarol 1051、Diuron、百菌清等),但因它们也被陆续发现存在危害海洋生态环境的风险,在一些国家被限用甚至被禁用^[4-5]。在此形势下,急需研发环境友好型海洋防污剂。

天然产物在环境中较易降解,有利于保持生态平衡,是获得环境友好型海洋防污剂的重要来源。近年来,人们已从海洋微生物、大型藻类、海洋无脊椎动物以及陆地植物中陆续发现了多种具防污活性的天然化合物,包括生物碱、萜类、脂肪酸、甾醇类、多酚类和杂环类等化合物,可抑制海洋污损生物的附着或生长,显示出天然防污产物在海洋环保防污领域的应用潜力^[6-8]。虽然有少数天然防污产物被报道开展了海区挂板试验,但大部分相关研究仅于实验室采用污损生物模型(如藤壶)检测天然产物的防污活性,而未进一步验证天然产物在添加至涂料后的海区防污效能,这严重阻碍了天然防污产物的实际海区应用进程^[7]。并且,鉴于不同海域的优势污损生物种类不同以及环境条件不同等原因,开展天然防污产物在不同海域的防污效能检验工作对于其推广使用是非常重要的。

本文首先将前期工作中已筛选出具抑制藤壶幼虫附着活性的天然产物齐墩果酸、蛇床子素和鱼藤酮作为防污剂^[9-10],制备海洋防污涂料,通过海区挂板试验,将这3种天然产物的海区防污效能与另一天然产物喜树碱(Feng等^[11]于2018年报道了该化合物在福建厦门海域具显著防污效能)进行比较研究,并将其防污活性较高的天然产物与商业防污(助)剂开展复配,然后筛选出防污效能最优的海洋防污涂料,检验其在福建和海南不同海域的防污效能高低,以期推进天然防污产物在环境友好型海洋防污涂料中的应用提供重要参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

喜树碱、鱼藤酮、齐墩果酸、蛇床子素: 宝鸡国康生物科技有限公司; 氧化亚铜、*N*-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺(TCPM)、吡啶硫酮锌(ZPT): 无锡耀得信化工产品有限公司; 松香、丙烯酸树脂、铁红、有机膨润土、煤焦溶剂、正丁醇、二甲苯: 厦门双瑞船舶涂料有限公司。

1.2 主要仪器

高速分散机(SDF-400): 上海微特电机有限公司; 细度计(QXD): 天津鸿聚利试验设备厂; 黏度计(NDJ-9S): 上海平轩科学仪器有限公司; 天平(BSA224S和TE1502S): 德国Sartorius公司。

1.3 天然产物基海洋防污涂料的制备

本文选取前期工作中已筛选出具抑制藤壶幼虫附着活性的天然产物齐墩果酸、蛇床子素和鱼藤酮作为防污剂,制备海洋防污涂料,同时将已报道具海区防污效能的喜树碱也制备为涂料进行比较。涂料包括天然产物(20%,质量分数,下同)和基料成分,基料中含松香、丙烯酸树脂、铁红、有机膨润土、煤焦溶剂及有机溶剂,具体配方设计见表1。以高速分散机对涂料成分进行分散混合,获得天然产物基防污涂料。

表1 涂料配方设计

Table 1 Formulation design of paint

涂料组分	w/%
松香	11.84
丙烯酸树脂	52.64
铁红	6.16
有机膨润土	1.12
煤焦溶剂	3.84
正丁醇	0.80
二甲苯	3.60
防污剂	20

1.4 含复配防污剂海洋防污涂料的制备

将上述天然产物中防污活性较高的鱼藤酮和喜树碱进行复配,复配比例为1:1(质量比)。同时将这2种天然产物与3种商业防污(助)剂分别进行复配,复配比例也为1:1,其中商业防污(助)剂为氧化亚铜、TCPM和ZPT。如上共得7种复配型防污剂,分别为:喜树碱-氧化亚铜、鱼藤酮-氧化亚铜、喜树碱-TCPM、鱼藤酮-TCPM、喜树碱-ZPT、鱼藤酮-ZPT、喜树碱-鱼藤酮。按上述涂料制备方法,将各复配型防污剂以20%用量制备获得海洋防污涂料。以未添加任何防污剂的涂料基料为阴性对照,以相同方法制备含氧化亚铜(或TCPM、ZPT,均为20%)的涂料为阳性对照。

1.5 海区挂板试验

将上述涂料涂刷在环氧树脂板表面,每块板上每种涂料涂刷区域为25 cm×9 cm。每种试验涂料设置6个平行组。于2010年6月在福建省厦门湾大澳浦屿海区(24°56'N, 118°16'E)进行挂板试验,挂板水深约为1 m。在挂板2个月、6个月及10个月后分别

对挂板进行观察和拍照,以Adobe Photoshop 7.0计算各板上大型污损生物的覆盖率(即所占的表面积百分比)^[11],用SPSS 22.0统计软件中的单因素方差分析(one way ANOVA)比较不同实验组间污损覆盖率的显著性差异。

1.6 涂料在不同海域的防污效能比较

选取上述防污效能最优的喜树碱基防污涂料,在2016年10月分别于福建东山岐下村海域(23°36'N, 117°20'E)和海南陵水新村港海域(18°24'N, 109°58'E)进行海区挂板实验。以未添加任何防污剂的涂料基料为对照。挂板方法同1.5。在挂板2个月、7个月及13个月后分别对挂板进行观察和拍照,计算各板上大型污损生物的覆盖率,用SPSS 22.0统计软件中的独立样本T检验比较对照组和试验组间污损覆盖率的显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 天然产物基海洋防污涂料的海区防污效能

天然产物齐墩果酸、蛇床子素和鱼藤酮的海区防污效能检验结果及其与喜树碱、氧化亚铜的效能对比如图1和图2所示,其中,MC—涂料基料组(阴性对照组);Cu—含氧化亚铜(阳性对照组);X—含喜树碱;Y—含鱼藤酮;Q—含齐墩果酸;S—含蛇床子素。图1中,挂板后10个月Q板掉落。

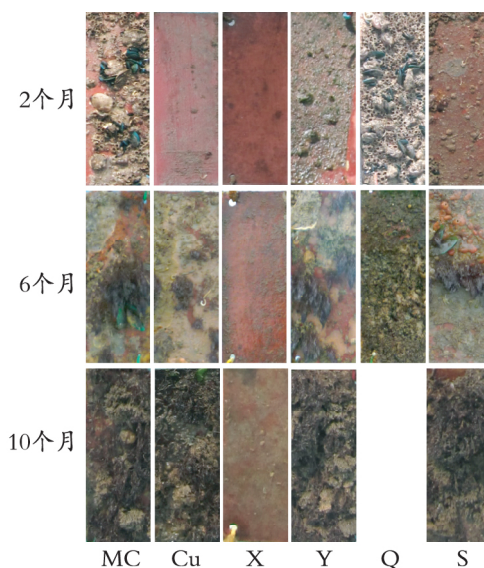


图1 天然产物基海洋防污涂料海区挂板不同月份后的照片

Fig.1 Test panels coated with natural product-based antifouling paints after immersion in seawater for different months

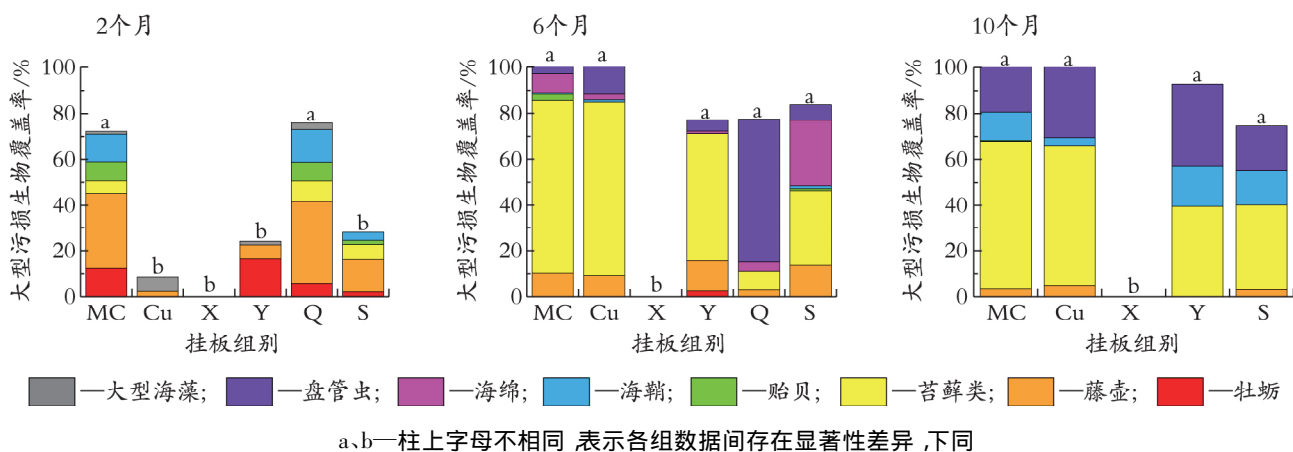


图2 天然产物基海洋防污涂料海区挂板不同月份后的大型污损生物覆盖率

Fig.2 Macrofouling percentage cover on the test panels coated with natural product-based antifouling paints after immersion in seawater for different months

从图1和图2可知,在厦门大嶼浦屿海区挂板2个月后,大型污损生物主要有牡蛎、藤壶、苔藓类、贻贝、海鞘及海藻。齐墩果酸试验组的大型污损生物覆盖率达75.96%,与基料对照组(72.21%)无显著差异,表明该试验组没有明显的海区防污效能。蛇床子素和鱼藤酮的试验组虽然也有少量大型污损生物附着,但它们的污损覆盖率(分别为27.98%和24.10%)均显著低于基料对照组,显示出一定的海区防污效能。相较而言,喜树碱试验组在挂板2个月后未见有大型污损生物附着,表现出较高的防污效能。挂板6个月后,大型污损生物主要有牡蛎、藤壶、苔藓类、贻贝、海鞘、海绵、盘管虫。此时齐墩果酸、蛇床子素和鱼藤酮的试验板表面基本已被大型污损生物附着,其污损覆盖率均与基料对照组无显著差异,同时含氧化亚铜的阳性对照组也丧失了防污效能,仅喜树碱试验组保持了较高的防污效能,虽然该试验组有发现微生物黏膜,但没有大型污损生物的附着。挂板10个月后,大型污损生物主要有藤壶、苔藓类、贻贝、海鞘、盘管虫。此时喜树碱仍表现出良好的海区防污效能,其试验组的大型污损生物覆盖率为0,而其他试验组和对照组的污损覆盖率相互之间无显著差异,其板面已基本被大型污损生物覆盖。

2.2 含复配防污剂海洋防污涂料的海区防污效能

7种含复配防污剂的防污涂料海区挂板结果见图3和图4,其中,MC—涂料基料组(阴性对照组);Cu—含氧化亚铜(阳性对照组);T—含TCPM(阳性对照组);Z—含ZPT(阳性对照组);X—Cu—含喜树

碱-氧化亚铜;Y—Cu—含鱼藤酮-氧化亚铜;X—T—含喜树碱—TCPM;Y—T—含鱼藤酮—TCPM;X—Z—含喜树碱—ZPT;Y—Z—含鱼藤酮—ZPT;X—Y—含喜树碱—鱼藤酮。喜树碱和鱼藤酮单独作为防污剂的海区防污效能可见图1和图2。

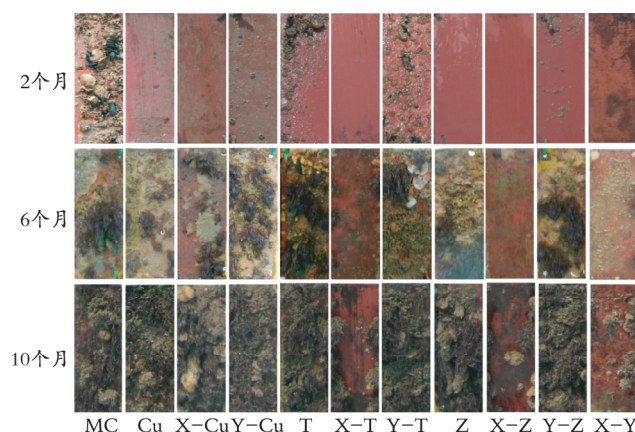


图3 含复配防污剂海洋防污涂料海区挂板不同月份后的照片

Fig.3 Test panels coated with paints containing mixed anti-foulants after immersion in seawater for different months

由图3、图4可知,海区挂板2个月后,喜树碱-氧化亚铜、鱼藤酮-氧化亚铜这2种复配防污剂试验组的大型污损生物覆盖率均显著低于基料对照组,表现出防污效能,其中喜树碱-氧化亚铜试验组未见有大型污损生物附着;鱼藤酮-TCPM试验组的大型污损生物覆盖率虽然显著低于基料对照组,但与TCPM组无显著差异,而此时喜树碱-TCPM试验组的大型污损生物覆盖率为0,显著低于TCPM组,表明TCPM与喜树碱复配具较好的防污效能;喜树碱-ZPT、鱼藤

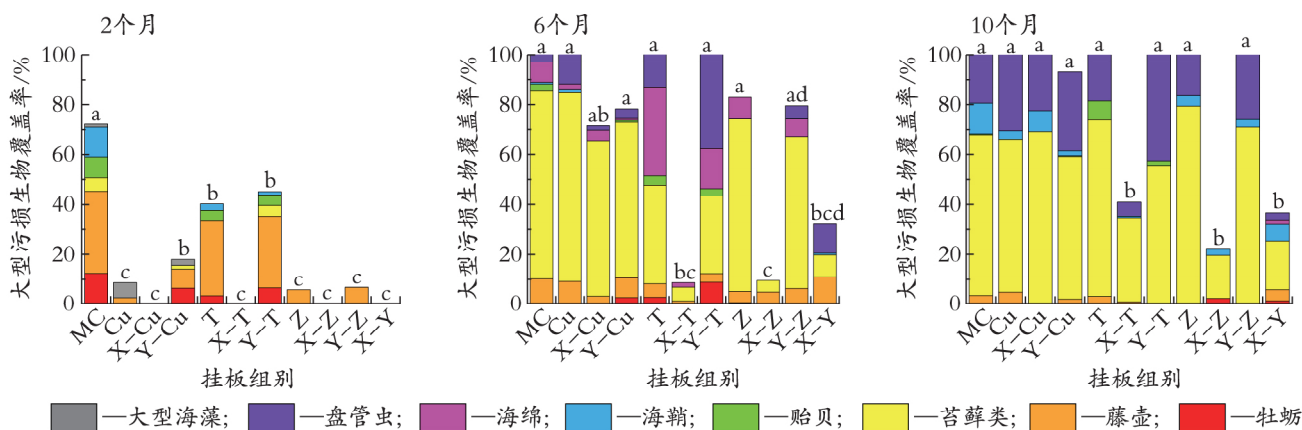


图4 含复配防污剂海洋防污涂料海区挂板不同月份后的大型污损生物覆盖率

Fig.4 Macrofouling percentage cover on the test panels coated with paints containing mixed antifoulants after immersion in seawater for different months

应用研究

酮-ZPT 这 2 个实验组的大型污损生物覆盖率与 ZPT 组同样均显著低于基料对照组,显示出良好的防污效能;喜树碱-鱼藤酮这个天然产物的复配试验组在挂板 2 个月内未见有大型污损生物附着。海区挂板 6 个月后,喜树碱-氧化亚铜、鱼藤酮-氧化亚铜这 2 个试验组与氧化亚铜阳性对照组均丧失了防污效能;虽然鱼藤酮-TCPM 组和 TCPM 阳性对照组在 6 个月后就丧失了防污效能,但喜树碱-TCPM 组的大型污损生物覆盖率仍显著低于基料对照组,保持了较高的防污效能;类似地,鱼藤酮-ZPT 组和 ZPT 阳性对照组在 6 个月后就丧失了防污效能,但喜树碱-ZPT 组仍具显著的防污效能;喜树碱-鱼藤酮组在 6 个月后其大型污损生物覆盖率仍显著低于基料对照组。海区挂板 10 个月后,各组的防污效能检验结果与 6 个月的挂板基本一致,即喜树碱-TCPM、喜树碱-ZPT 和喜树碱-鱼藤酮这 3 个组的大型污损生物覆盖率均显著低于基料对照组,表现出一定的海区防污效能,而其他 4 个复配防污剂组和阳性对照组的污损覆盖率均与基料对照组无显著差异。总体上,对于防污剂复配来说,加入喜树碱提高了防污效能,这可能与该天然产物本身具较高的防污活性有关。本文是对天然产物与现有防污(助)剂复配的初步探索,进一步细分复配防污剂有待将来的深入研究。

2.3 含喜树碱防污涂料在不同海域的防污效能比较

在上述所检验的防污涂料中,含喜树碱的涂料组显示出最优的海区防污效能,本文进一步在福建东山和海南陵水 2 个不同海域对该涂料进行挂板评估,结果如图 5 和图 6 所示,其中,MC—涂料基料组(阴性

对照组);X—含喜树碱。

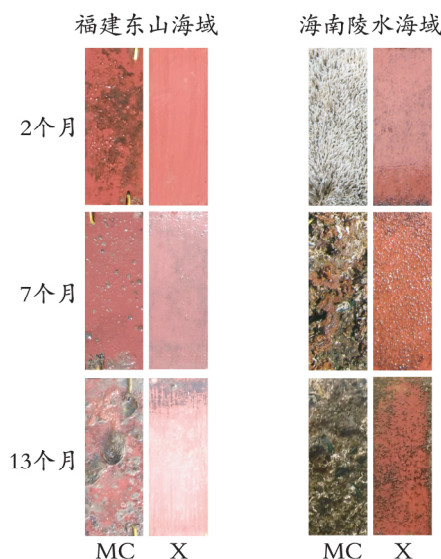


图5 含喜树碱防污涂料在福建东山海域和海南陵水海域的挂板照片

Fig.5 Test panels coated with the paint containing camptothecin after immersion in the sea of Dongshan, Fujian and the sea of Lingshui, Hainan

如图 5 所示,海南陵水海域的生物污损强度要高于福建东山海域,基料对照组在福建东山海域挂板 2 个月其大型污损生物覆盖率仅为 2.27%,但在海南陵水海域挂板 2 个月则高达 96.53%。另外,这 2 个海域的污损生物种类也不同,在福建东山海域,试验板上的主要污损生物有牡蛎、藤壶、苔藓类等,而在海南陵水海域,试验板上的主要污损生物为盘管虫和藤壶。挂板试验结果显示,喜树碱试验组在这 2 个海域均显示出优异的防污效能,其大型污损生物覆盖率在不同挂板时间均显著低于基料对照组,防污期效可达 13 个月以上。该结果一方面表明喜树碱可防除

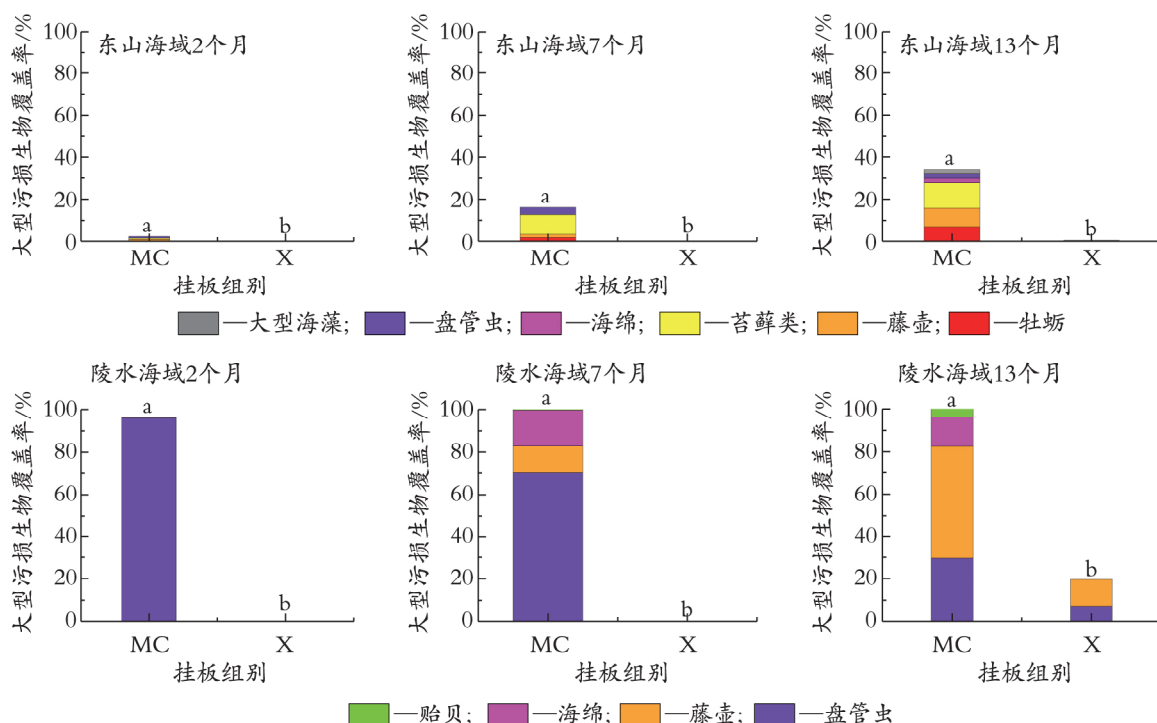


图6 含喜树碱防污涂料于福建东山海域和海南陵水海域挂板上的大型污损生物覆盖率

Fig.6 Macrofouling percentage cover on the test panels coated with the paint containing camptothecin after immersion in the sea of Dongshan, Fujian and the sea of Lingshui, Hainan

不同种类大型污损生物的附着,具广谱防污性能,另一方面也表明喜树碱的海区防污效果在不同海区具有稳定性。当前喜树碱在海洋防污领域的推广应用由于其价格高而受到一定限制,但随着人工合成技术的发展、涂料体系及配方的优化,将来有可能降低喜树碱的使用成本及其在涂料中的有效含量,这需要多学科的合作。

3 结 语

(1) 天然产物鱼藤酮和蛇床子素在海区挂板 2 个月内显示出一定的防污效能,齐墩果酸没有呈现出防污效能,而喜树碱的海区防污效能明显优于上述 3 种天然产物。

(2) 在天然产物与现有防污(助)剂的复配防污剂中,复配比例为 1:1 时,筛选出的喜树碱-TCPM、喜树碱-ZPT 以及喜树碱-鱼藤酮这 3 种复配防污剂具良好的防污效能,在海区挂板 10 个月后其大型污损生物覆盖率仍显著低于基料对照组。

(3) 含喜树碱的防污涂料在福建和南海海域均表现出优异的海区防污活性,可抑制不同种类的污损生物附着。

参 考 文 献

- [1] YEBRA D M, KIIL S, DAM-JOHANSEN K. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 50(2): 75-104.
- [2] TOWNSIN R L. The ship hull fouling penalty [J]. *Biofouling*, 2003, 19(S1): 9-15.
- [3] IMO. International convention on the control of harmful anti-fouling systems on ships [Z]. London: International Maritime Organization, 2001.
- [4] DAFFORN K A, LEWIS J A, JOHNSTON E L. Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(3): 453-465.
- [5] THOMAS K V, BROOKS S. The environmental fate and effects of antifouling paint biocides [J]. *Biofouling*, 2010, 26(1): 73-88.
- [6] QIAN P Y, XU Y, FUSEYANI N. Natural products as antifouling compounds: recent progress and future perspectives [J]. *Biofouling*, 2009, 26(2): 223-234.
- [7] QIAN P Y, LI Z, XU Y, et al. Mini-review: marine natural products and their synthetic analogs as antifouling compounds: 2009—2014 [J]. *Biofouling*, 2015, 31(1): 101-122.

(下转第 62 页)

- [33] 周帅, 朱合华, 闫治国, 等. 地下结构混凝土微胶囊自修复法及力学模型[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2014, 42(10): 1467-1472.
- [34] REMMERS J J C, BORST R D. Numerical modelling of self healing mechanisms [M]//Self Healing Materials. Springer Netherlands, 2007: 365-380.
- [35] 刘晓波, 徐庆军, 刘剑. 铝裂纹扩展行为的分子动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2014(6): 1408-1413.
- [36] 许建业, 刘富良, 林添坂, 等. 沥青混凝土疲劳损伤自愈合行为研究进展(4)——沥青自愈合分子动力学模拟[C]//度乳化沥青学术交流会. 2015.
- [37] HUANG M, YANG J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(30): 11123-11130.
- [38] WU G, AN J, SUN D, et al. Robust microcapsules with polyurea/silica hybrid shell for one-part self-healing anticorrosion coatings [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(30): 11614-11620.
- [39] WANG W, XU L, LI X, et al. Self-healing properties of protective coatings containing isophoronedisocyanate microcapsules on carbon steel surfaces [J]. Corrosion Science, 2014, 80(3): 528-535.
- [40] LEE J, ZHANG M, BHATTACHARYYA D, et al. Micro-mechanical behavior of self-healing epoxy and hardener-loaded microcapsules by nanoindentation [J]. Materials Letters, 2012, 76(1): 62-65.
- [41] HASANZADEH M, SHAHIDI M, KAZEMIPOUR M. Application of EIS and EN techniques to investigate the self-healing ability of coatings based on microcapsules filled with linseed oil and CeO₂ nanoparticles [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 80: 106-119.
- [42] MAIA F, YASAKAU K A, CARNEIRO J, et al. Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1108-1117.
- [43] KAKAROGLU A, DOMINI M, GRAEVE I D. Encapsulation and incorporation of sodium molybdate in polyurethane coatings and study of its corrosion inhibition on mild steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 303: 330-341.
- [44] LANG S, ZHOU Q. Synthesis and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 105: 99-110.
- [45] ES-HAGHI H, MIRABEDINI S M, IMANI M, et al. Preparation and characterization of pre-silane modified ethyl cellulose-based microcapsules containing linseed oil [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 447(5): 71-80.
- [46] BOURA S H, PEIKARI M, ASHRAFI A, et al. Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings—micro and nano sized capsules containing linseed oil [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(4): 292-300.
- [47] SELVAKUMAR N, JEYASUBRAMANIAN K, SHARMILA R. Smart coating for corrosion protection by adopting nanoparticles [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(3): 461-469.
- [48] KOH E, LEE S, SHIN J, et al. Renewable polyurethane microcapsules with isosorbidederivatives for self-healing anticorrosion coatings [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(44): 15541-15548.

收稿日期 2018-09-20(修改稿)

(上接第 53 页)

- [8] FUSETANI N. Antifouling marine natural products [J]. Natural Product Reports, 2011, 28(2): 400-410.
- [9] FENG D, WANG W, WANG X, et al. Low barnacle fouling on leaves of the mangrove plant *Sonneratia apetala* and possible anti-barnacle defense strategies [J]. Marine Ecology Progress Series, 2016, 544: 169-182.
- [10] WANG Z C, FENG D Q, KE C H. Coumarins from the Herb *Cnidium monnieri* and chemically modified derivatives as antifoulants against *Balanus albicostatus* and *Bugula neritina* larvae [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14(1): 1197-1206.
- [11] FENG D Q, HE J, CHEN S Y, et al. The plant alkaloid camptothecin as a novel antifouling compound for marine paints: laboratory bioassays and field trials [J]. Marine Biotechnology, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10126-018-9834-4>.

收稿日期 2018-09-21(修改稿)