

海洋底栖硅藻在电气石涂层上的附着行为^{*}

张占平, 齐育红, 刘德良

(大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘 要: 为了开发新型无毒海洋防污涂料, 培养了舟形海洋底栖硅藻, 采用叶绿素 a 值测定、体视显微镜拍照和图像定量分析方法, 研究了底栖硅藻在质量分数为 2%、3%、5%、10% 的 4 种电气石涂层上的附着行为。结果表明, 含 2% 电气石涂层对底栖硅藻的附着无明显抑制作用, 含 3% 电气石涂层对底栖硅藻附着的抑制作用最为明显, 电气石含量继续增大为 5% 和 10%, 其抑制作用逐渐减小。电气石对底栖硅藻在涂层上附着的抑制机理在于, 当电气石与海水接触时, 使水分子电解, 生成羟基负离子, 同时电解海水, 产生次氯酸钠、 Cl_2 、 HClO 和 ClO^- 等强氧化剂; 这些强氧化剂对底栖硅藻具有毒性, 从而抑制其生长活性, 并阻止其在涂层表面的附着。电气石在新型无毒防污涂料的研发中具有重要的价值。

关键词: 电气石; 防污涂层; 生物附着; 底栖硅藻

中图分类号: TG172.7

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)06-0053-05

Settlement Behavior of Marine Benthic Diatoms on Tourmaline Coatings

ZHANG Zhan-ping, QI Yu-hong, LIU De-liang

(Transportation & Logistics Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning 116026)

Abstract: For exploitation new non-toxic antifouling paints, marine benthic diatoms were incubated and used for the settlement tests in laboratory. Four coatings were prepared in which it contained respectively with 2%, 3%, 5% and 10% of tourmaline powders. The settlement behavior of marine benthic diatoms on these coatings was investigated according to the measurement of chlorophyll a and quantitative image processing based on the photos taken by stereomicroscope. The results showed that the fraction of the benthic diatoms attached on the coatings changes with the increase of tourmaline contents in paint. The coating with 2% tourmaline doesn't inhabit obviously the settlement of benthic diatoms. The coating with 3% tourmaline strongly inhabit the settlement of benthic diatoms. The tourmaline content increases from 3% to 10%, the inhabiting effect of tourmaline decreases. The mechanism of tourmaline inhabiting the activity and the attachment of marine benthic diatoms can be attributed to that tourmaline makes water molecule decompose into H^+ and OH^- , at the same time, it electrolyses seawater and results in the sodium hypochlorite, Cl_2 , HClO and ClO^- made on the surface of the coatings, these strong oxidabnts are toxic for the benthic diatoms and inhabit the activity and the attachment of marine benthic diatoms. It predicates the application potential of tourmaline in new non-toxic marine antifouling coatings.

Key words: tourmaline; antifouling coating; settlement; benthic diatoms

0 引 言

海洋生物在船体及海洋设施上的污损问题严重影响人们对海洋资源的开发利用。海生物在船体的附着会增大航行阻力、燃料消耗和船舶的维修费用, 降低船只的在航率和舰船的操控

性, 甚至影响军舰的战斗力; 海生物还会堵塞海底各种管路、阀门和养殖网箱的网眼; 造成巨大的经济损失。涂装防污涂料是解决污损问题既经济又高效的重要途径^[1]。

然而, 近几十年大量使用的自抛光防污涂料, 虽然其防污效果较理想, 但是, 其所含可释放的防污毒剂(如有机锡、氧化亚铜)会造成海水污染, 引发生物变异, 危及海洋食物链, 对海洋生态平衡以及人类健康具有潜在的危害。

因此, 国际海事组织(IMO)第 21 届会议决

收稿日期: 2011-08-28; 修回日期: 2011-11-08

基金项目: * 国家自然科学基金(51079011, 51179018); 国防基金(代号略)

作者简介: 张占平(1963—), 男(汉), 陕西志丹人, 教授, 博士。

定,2008 年 1 月 1 日之后将彻底禁止使用含有机锡的防污涂料。针对这种情况,开发不含有机锡的低毒防污涂料、环保无毒新型防污涂料成为引起各国重视的研究热点和发展方向。

电气石是以含硼为主的环状硅酸盐矿物,其化学式为 $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Al})_3 \text{Al}_6 [\text{Si}_6 \text{O}_{18}] (\text{BO}_3)_3 (\text{OH}, \text{F})_4$ 。1989 年,日本学者 Kubo 发现并提出电气石具有永久性自发极化效应,从而为电气石作为工业矿物,尤其是在环境与健康领域应用开辟出崭新的途径。已经证实电气石颗粒周围存在静电场,且其极化值不受外界电场影响。在许多应用领域中,电气石往往都是以粉体形态出现的,其粉体较细,比表面积较大,其压电性、热电性发挥的效果更好,其表面粒子活性更高,负离子释放率高^[2]。但是,某些应用环境下,存在着电气石粉体易流失、不易回收等问题,电气石必须添加到涂料中,以形成涂层才能应用。有报道,对于含有电气石的船舶涂层,电气石颗粒在海水中能够释放负离子,电解海水形成一层单分子膜,可阻止海洋生物如贝类、藻类在船体上附着生长^[3]。

船舶和海洋结构物表面接触海水后,材料表面很快被蛋白质等有机粒子沾附,紧接着被硅藻等微藻和细菌沾附,细菌分泌胞状产物,将细菌与细菌、细菌与底物相互连接形成细菌生物膜,随后各种海洋生物幼虫附着上去,变态生长为成虫,导致材料表面的生物污损^[4]。王秋指出浸水物体表面(包括涂料在内)能形成由细菌和硅藻为主的生物膜^[5]。Horbund 等提出将生物膜分为细菌层和硅藻层,认为细菌的存在有助于硅藻的附着,而大型生物优先选择带有硅藻层的表面附着^[6]。显然,硅藻对海洋生物污损的过程有着很重要的作用。很多种类的底栖硅藻有分泌粘液的特性和附着习性,在生物膜中以舟形藻为主,因此,选择舟形底栖硅藻为目标生物,研究其在含电气石微粉涂层上的附着行为,为研发新型无毒海洋防污涂料提供科学依据。

1 试验方法

1.1 试验仪器与方法

涂料配制在 JFS-400 搅拌砂磨分散多功能机上完成。底栖硅藻的培养和附着试验在 HPG-280B 型光照培养箱中进行,吸光度在 7230G 型

可见分光光度计上完成,用 Motic-B2 生物显微镜和 WASSIN-XZS 体视显微镜观察底栖硅藻及其在涂层上的附着,用 Image-Pro Plus 软件进行照片定量图像处理。

1.2 涂层制备

试验电气石粉为外购天津鸿雁天山石业纳米技术有限公司生产的 $0.96 \mu\text{m}$ 粉红色电气石粉末。由中国计量测试技术研究院,测得其空气负离子浓度为 $3\ 260$ 个/ cm^3 ,远红外辐射率达 85%。

许多关于电气石负离子杀菌内外墙涂料的研究表明,在涂料中添加少量的电气石粉就可以获得理想的杀菌效果。如苍风波^[7]采用负离子涂料添加剂(粉体添加 1%,料浆添加 1.5%),制得了一种负离子乳胶漆,涂刷该乳胶漆的房间,负离子浓度可增加 $500 \sim 1\ 500$ 个/ cm^3 ,当甲醛、氨、苯为 GB5032522001 标准的 5 倍时,96 h 去除率均大于 90%,装修后 5 天即可入住,抗菌抑菌率均高于 95%,在 $(4 \sim 14 \mu\text{m})$ 波长范围内,远红外线辐射率大于 91%。考虑到电气石超细粉末的含量过高,其经济性降低。文中控制试验涂料中电气石超细粉末的质量分数 2%、3%、5%、10%,以 SA-88 硅丙乳液为基料,其余为钛白粉与适量的成膜辅助剂等。先将电气石粉与钛白粉等颜填料、分散剂和水一起砂磨 2 h,然后将砂磨好的浆料加入硅丙乳液中,10 r/s 下中速分散 1 h,调节至合适的粘度和 pH 值。

研究意在评价电气石应用于船舶防污涂料的可能性,其防止生物污损的性能与基体材料无关。而且试验所用涂料为水性涂料,如果采用金属材料作为基体,涂料在金属材料表面的固化过程中,很容易产生锈蚀(锈蚀),影响涂层与基体的附着力;另外如果不对金属基体进行封闭保护处理,试样在海水中浸泡试验时,产生腐蚀,将会导致涂层起泡、脱落等缺陷,从而影响对涂层防污性的客观评价。因此,试验中将涂料涂刷在 $25 \text{ mm} \times 75 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 玻璃片上,控制涂层干膜厚度约 $50 \mu\text{m}$ 。自然阴干 7 天,待完全干燥后用于试验。为尽可能地减少其它因素对试验结果的干扰。每种涂层试验 5 片样板,取平均值作为试验结果。

1.3 附着试验方法

将固化干燥 7 天以上的涂层样板,平置于 800 mL

的烧杯中,加入经消毒过滤的海水 200 mL 和底栖硅藻,静置浸泡 7~8 天。控制试验光照昼夜时间比 12 h:12 h,水温 $10\pm1\text{ }^{\circ}\text{C}$,营养盐使用康威配方的甲、乙、丁液。定时观察、拍照记录硅藻在烧杯中和涂层表面的附着情况。底栖硅藻培养、附着试验及涂层附着评价方法详见文献[8]。

2 结果与讨论

2.1 底栖硅藻生长活性

试验过程中对无涂层烧杯内舟形底栖硅藻

的生长活性,用数码生物显微镜 200 倍放大倍率下镜检,并测定叶绿素 a 进行监测。试验前后底栖硅藻的形态观察如图 1(a)(b),镜检表明试验过程中底栖硅藻生长良好,底栖硅藻的数量得到大量增殖。测得试验前后的叶绿素 a 值分别为 851.6 mg/m^3 和 $1\,902.5\text{ mg/m}^3$,说明在培养生长条件下底栖硅藻具有良好的生长活性。而放置电气石涂层试样烧杯中的底栖硅藻生长状态不良,藻形严重受损,绝大部分底栖硅藻已经失去生长活性,成为硅藻生物膜,如图 1(c)所示。

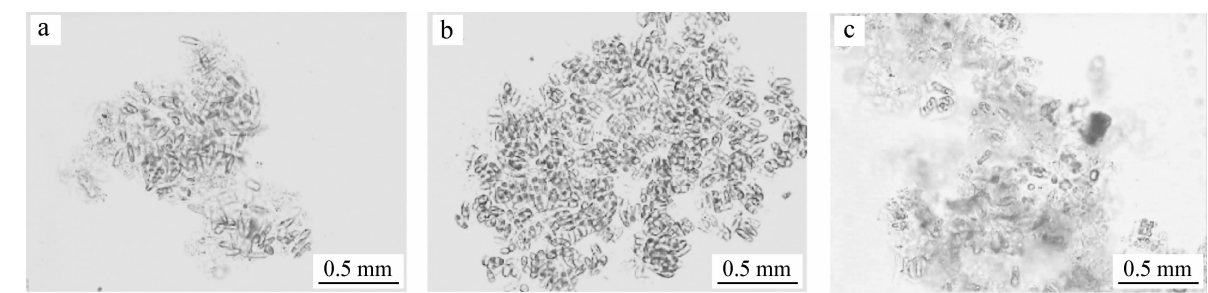


图 1 底栖硅藻形态
Fig. 1 Morphologies of the benthic diatoms by optical microscope

2.2 叶绿素 a

附着试验 7 天后,将水平放置样板上附着的底栖硅藻洗刷下来,按文献[8]方法测定其叶绿素 a 值。叶绿素 a 值小,就表明底栖硅藻的生长活性低,涂层上附着的底栖硅藻少。实测叶绿素 a 值与涂层中超细电气石粉含量的关系如表 1 所示,在研究的电气石粉含量范围内,含 2%电气石粉试样上叶绿素 a 值最高,电气石粉含量增加到 3%时,涂层上底栖硅藻的叶绿素 a 降低到最小值;电气石粉含量增加为 5%和 10%时,涂层上底栖硅藻叶绿素 a 值又增大,但是仍然远低于 2%电气石粉含量时的叶绿素 a 值。

表 1 底栖硅藻附着试验结果

电气石质 量分数/%	叶绿素 a 值/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	附着面积 分数/%
2	41.19	16.34
3	14.59	4.43
5	22.30	10.08
10	27.17	15.13

2.3 附着面积分数

附着试样的表面在数码体视显微镜 40 倍下

随机拍取十个视场照片,经过对图像转换为灰度图像、USM 锐化、图像背景平衡、自动选择暗对象计数和测量,统计平均定量分析测得底栖硅藻在涂层上的附着面积分数,其结果见表 1。各试样附着表面的代表性体视显微镜照片(见图 2)及其图像定量分析结果图片如图 3 所示。可见,2%电气石粉含量的涂层上底栖硅藻的附着面积分数最大,涂层中电气石粉含量增加到 3%时,涂层上底栖硅藻的附着面积分数降为最小;电气石粉含量进一步增大,涂层上底栖硅藻的附着面积分数也随之增加。电气石粉含量增加为 5%和 10%时,涂层上底栖硅藻的附着量又增大,但是仍然低于 2%电气石粉含量时的附着量。含 3%电气石粉的涂层对底细硅藻附着的抑制作用最明显。

2.4 讨 论

很显然,上述结果表明,叶绿素 a 和底栖硅藻附着面积分数随着涂层中电气石粉含量的变化而呈现出同样的变化规律,它们之间存在着一定的对应关系。底栖硅藻的附着面积分数增加,涂层上底栖硅藻的叶绿素 a 也增加,也就是说测定叶绿素 a 或附着面积分数都可以评价涂层对底栖硅藻附着的影响。

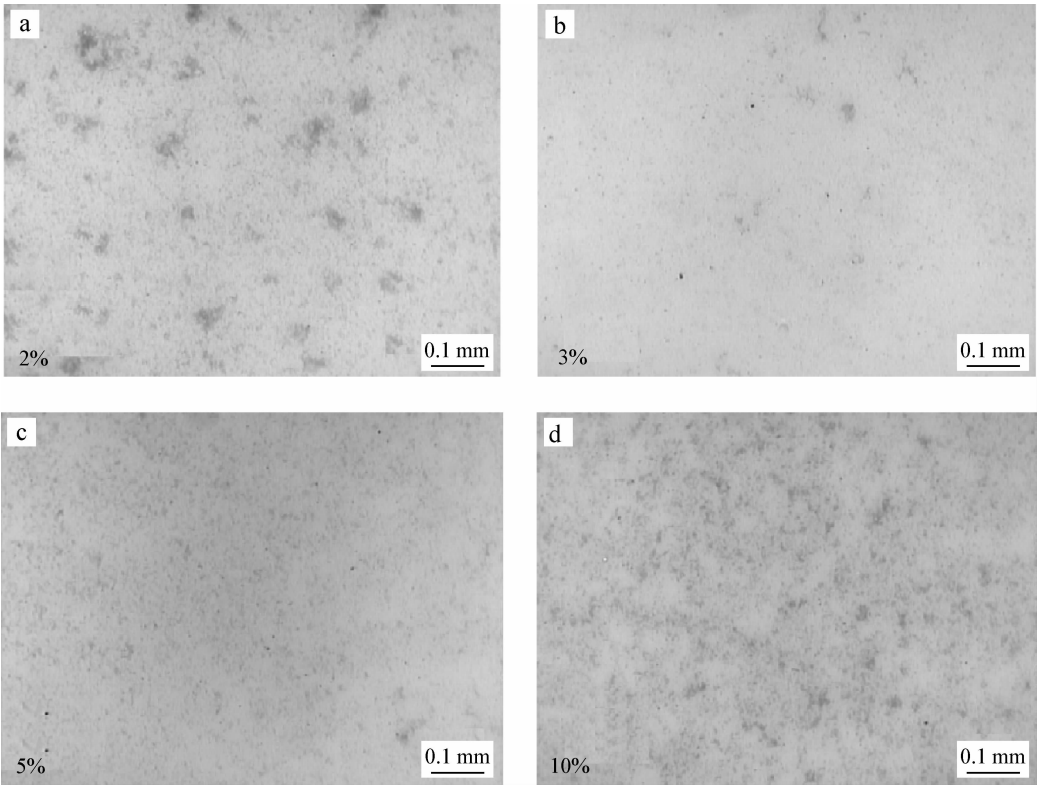


图 2 各试样附着表面的代表性体视显微镜照片
Fig. 2 Morphologies of the tested specimen by stereomicroscope

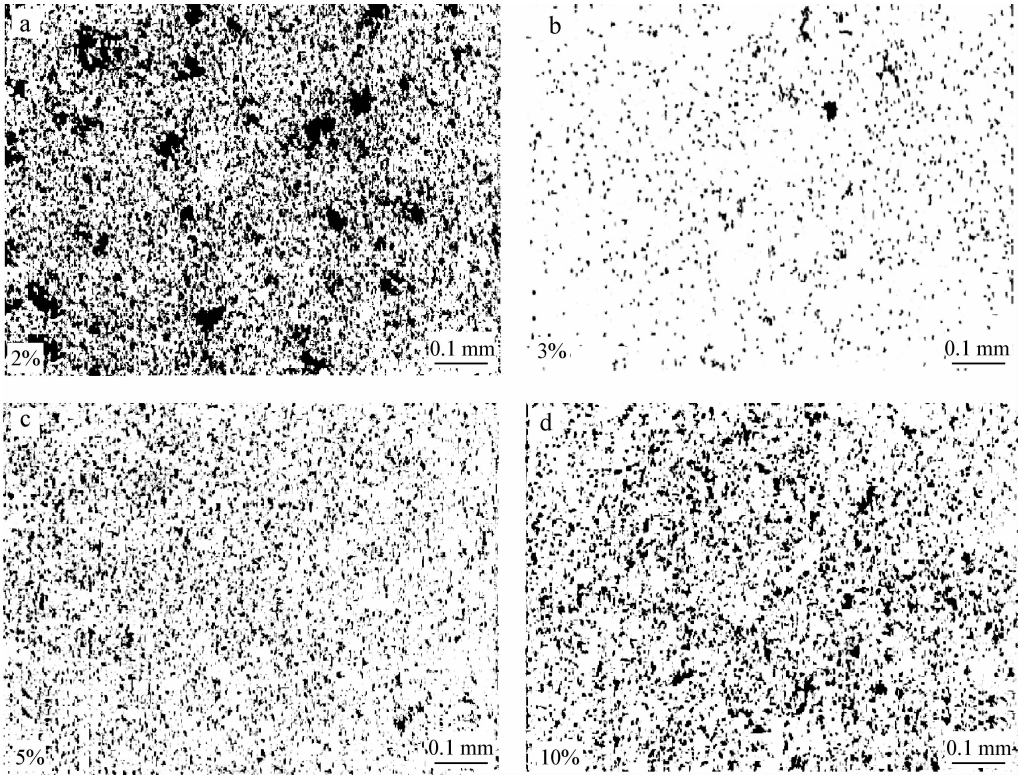


图 3 各试样附着表面图像分析结果图片
Fig. 3 Images of the tested specimen by image processing

涂层试样中电气石粉含量对底栖硅藻附着有抑制作用,但是,并非电气石粉含量越高其对底栖硅藻附着的抑制作用就越强,在研究范围内其最佳的添加量为3%,含3%电气石粉的涂料对底栖硅藻附着的抑制作用最显著。

电气石粉对底栖硅藻附着的抑制作用源自于电气石的微电流、电场及远红外线的作用。由于电气石的化学成分复杂多变及其晶体结构的特异,造成电气石的单位晶胞正、负电荷中心不能重合,故两端形成正极、负极,构成了一个永久电极,这种极化状态在外部电场为零时同样存在。当外界温度或压力有微小变化时,晶体的离子间距与键角发生变化,诱发附加偶极矩,自发极化强度发生变化导致束缚在晶体表面的束缚电荷的一部分被释放出来,从而使晶体呈带电状态或在闭合回路中形成微电流,在周围形成 $10^4 \sim 10^7$ V/cm的电场(晶体尺寸为 $3 \mu\text{m}$ 时),电场作用范围呈半径为十几个微米的球型^[9]。当电气石与水分子接触时,电气石永久电极瞬间放电,使水分子电解,生成羟基负离子。同时当热运动使极性分子激发到更高的能级,它向下跃迁时就把多余的能量以远红外线的方式释放出来,使产生波长 $4 \sim 14 \mu\text{m}$ 、远红外辐射发射率近90%。由于发生负离子的包覆、正负极的吸附及微电流电场的分解等综合作用,使得电气石具有抗菌抑菌功能。此外,电气石在海水中能够电解海水,产生的次氯酸钠、 Cl_2 、 HClO 和 ClO^- 等都是强氧化剂,对海生物具有毒性,从而抑制海生物的生长活性和阻止海生物的附着^[10-11]。

而含3%电气石粉的涂层对底栖硅藻附着的抑制作用最显著则可以解释为,涂层中电气石的微电流、电场及远红外线的作用与其在涂层中的分布状态和分散性能有关。涂料中电气石粉质量分数为2%时,其在涂料中易于分散并均匀分布,但是涂层表面可与海水接触发生电解的电气石量较低,电解产生的次氯酸钠、 Cl_2 、 HClO 和 ClO^- 浓度达不到临界浓度,因此抑制底栖硅藻附着的作用较低。涂料中电气石质量分数为3%时,其在涂料中的分散性达到最佳,涂层表面的电气石可与海水充分作用,其微电流、电场及远红外线的作用得到最大程度的体现,因此,3%电气石粉的涂层表现出最佳的抑制底栖硅藻附着的作用。涂料中电气石粉的含量继续增加,其易于团聚、分散性降低,负离子释放率下降,反而使

电气石的电解作用不能得以充分发挥,因此,其对底栖硅藻生长和附着的阻止作用减弱。此外,还存在着负离子、远红外线以及微电场与海洋生物的复杂关系,它们也对海洋生物的附着产生影响。这些还有待于进一步的深入研究。

3 结 论

(1) 添加适量的电气石粉到涂料中,能有效抑制底栖硅藻在涂层表面的附着。研究得到涂料中电气石粉的最佳质量分数为3%。

(2) 涂层表面上附着底栖硅藻的叶绿素a值与其附着面积分数成线性对应关系。

参考文献

- [1] Robert F, et al. Clean Hulls Without Poisons: Devising and testing nontoxic marine coatings [J]. Journal of Coating Technology, 2000, 72: 900.
- [2] 郑水林,杜高翔,等.超细电气石粉体的制备和负离子释放性能研究[J].矿冶,2004,13(4): 50-53.
- [3] 张志湘,冯安生,郭珍旭.电气石自发极化效应在环境与健康领域的应用[J].中国非金属矿工业导刊,2003(1): 47-49.
- [4] Abarzua S, Jakubowsky S. Biotechnological investigation for the prevention of biofouling. I. Biological and biochemical principles for the prevention of biofouling [J]. Mar. Ecol. Prog. Ser., 1995, 123: 301-312.
- [5] 王秋. 涂料表面的生物粘膜现象 [J]. 上海涂料, 2000(1): 20-23.
- [6] Horbund H M, Freiburger A. Slime films and their role in marine fouling [J]. A Review Ocean Engineer, 1970(2): 631-634
- [7] 苍风波. 负离子添加剂在健康型内墙涂料中的应用 [J]. 中国涂料, 2004(3): 33-35.
- [8] 刘红,张占平,齐育红,等.无毒防污涂料表面底栖硅藻附着评价的实验方法 [J]. 海洋环境科学, 2006, 25(3): 89-92.
- [9] 张开永,成学海,曲鸿鲁.国内外电气石开发研究现状及应用前景展望 [J]. 矿冶,2004(1): 97-100.
- [10] Wang X H, Li J, Zhang J Y, et al. Polyaniline as marine antifouling and corrosion-prevention agent [J]. Synthetic Metals, 1999, 102(1/2/3): 1377-1380.
- [11] Andou, Hiroshi. U. S. Patent; 6294006, 2001.

作者地址: 辽宁省大连市凌海路1号

116026

大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院

Tel: (0411) 8472 3556

E-mail: zzp@dlnu.edu.cn