

# 防污剂对海洋生物毒性影响综述

林芃宏 李加伟 徐永健\*

宁波大学海洋学院

DOI:10.12238/eep.v8i4.2649

**[摘要]** 在水产养殖设施上涂覆防污涂料能够有效减少污损生物带来的一系列不利影响。由于防污涂料中防污剂的释放对非目标生物也会产生毒害作用,因此本文从急性毒性和慢性毒性两方面综述了防污涂料对海洋生物的毒性影响。内容包括防污剂对海洋生物生长发育、生理生化、致畸、致癌、致突变作用,以及防污剂在生物体内不同组织的分布情况和代谢途径六个层面。最后,通过了解防污剂对海洋生物毒性的影响有助于为环境友好型防污涂料的开发提供科学依据。

**[关键词]** 防污涂料; 毒性效应; 慢性毒性; 急性毒性

**中图分类号:** TQ572.4+7 **文献标识码:** A

## Overview of the toxic effects of antifouling agents on Marine organisms

Penghong Lin Jiawei Li Yongjian Xu\*

School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo

**[Abstract]** In aquaculture facilities, anti-fouling coatings are applied to mitigate the negative impacts of biofouling organisms. However, the biocide release from these coatings may have toxic consequences for non-target species. This paper reviews the toxic effects of anti-fouling coatings on marine life by analyzing both acute and chronic toxicities. The discussion spans six aspects: impacts of biocides on marine organisms' growth and development, physiological and biochemical processes, teratogenicity, carcinogenicity, mutagenicity, as well as the distribution and metabolic pathways of biocides in different biological tissues. Ultimately, understanding the toxic effects of biocides on marine life can offer scientific insights for developing eco-friendly anti-fouling coatings.

**[Key words]** antifouling coating; toxicity effects; chronic toxicity; acute toxicity

### 引言

微生物、植物和水生动物会聚积在浸入海水的人工表面,这种现象通常被称为海洋生物污损,也叫海洋生物污染。在船舶领域,污损生物会因增加水阻而导致燃油消耗上升,同时会使船体重量增加;在水产养殖方面,其会导致养殖网箱网眼处水体交换减少。因此,涂覆防污涂料是现实且有效的方法。由于像三丁基锡这类有机锡化合物在海洋环境中存在高持久性和对非目标生物的毒性,在被禁用之后,各种新型防污剂替代品,例如敌草隆、百菌清、DCOIT等被用于涂料中以阻止污损生物的侵染。然而,已有研究报道这些新型防污剂替代品对海洋生物的毒性。本综述,将从防污涂料类型、防污涂料对养殖环境影响和对海洋生物毒性三个方面进行综合分析探讨,旨在全面评估其在海洋领域的应用效果及潜在风险。

### 1 防污涂料概述

防污涂料通常是由树脂、填料、溶剂、辅料和防污剂五个部分组成<sup>[1]</sup>。其中,树脂和防污剂是最重要的成分,树脂作为防

污涂料的基体,起到提供力学强度、粘接性能、控制防污剂释放的功能作用,而防污剂则起到杀死或抑制海洋生物附着的作用。防污涂料主要用于船舶、水产养殖设施以及其他水下结构。目前,防污涂料主要可归纳为三种类型的涂料,即污损释放型防污涂料、新型仿生防污涂料以及含化学防污剂的防污涂料。

#### 1.1 污损释放型防污涂料

污损释放型防污涂料,又称低表面能防污涂料,它是利用涂料低表面能,不粘性的物理特性阻止海洋污损生物的附着从而达到防污的目的<sup>[2]</sup>。

#### 1.2 新型仿生防污涂料

对自然机制的研究和复制被称为“仿生”。研究人员正在越来越多地研究和采用仿生方法来控制生物污染。仿生涂料的启发性灵感主要来自海洋动植物的研究。诸如植物叶面、软体动物甲壳、鲨鱼和海豚的表皮等,能够很好地阻止或抑制生物附着。

#### 1.3 含化学防污剂的防污涂料

含化学防污剂的防污涂料的作用机理主要通过释放具有化学活性的防污剂以达到防污目的。一般而言,有一种主要的铜基或锌基杀生剂与一种或多种有机杀生剂同时存在时被称为增强防污剂<sup>[3]</sup>三丁基锡自抛光共聚物涂料(TBT-SPC),如三丁基氧化锡和三丁基氟化锡是最成功的抗生物污损化合物。但是,TBT-SPC涂料对环境产生了不利影响。由于其在极低浓度下对软体动物、鱼类繁殖和鱼类行为的高毒性,自20世纪90年代初以来,三丁基锡(TBT)的使用受到了限制,海洋涂料公司已经开发出TBT的替代品。目前用作生物杀灭剂的活性成分有25种,其中多达6种生物杀灭剂在所考察的制剂中同时使用。氧化亚铜、吡啶硫酮铜(copper pyrrhione)、吡啶硫酮锌(zinc pyrrhione)、代森锌、DCOIT和硫氰酸亚铜是最常见的防污剂。

## 2 防污剂对养殖环境的影响

### 2.1 防污剂的丰度及分布

由于防污作用是通过缓慢,有控制地从喷漆表面浸出杀生物剂来实现的,因此这些化学物质的环境浓度升高在半封闭式海洋系统(例如港口,船坞,码头和河口)中最为显著。例如,船舶在清洗维护过程中产生的废水富含防污漆颗粒(APPs)、金属和助推器杀生剂。Christina等人从英国普利姆河口沉积物样品中提取了724个疑似APPs的样品,约28%的疑似颗粒物通过XRF光谱法确认为APPs。防污剂和其他类型的金属,如Cu、Zn和Pb的被用作APP中杀生剂配方的成分。防污涂料的大量应用,致使水体中有机化合物残留量不断攀升,引发水环境遭受持久性有机物污染。一旦此类化合物的剂量达到一定程度,水域生态系统的稳定与安全将受到极为严峻的挑战。

### 2.2 防污剂对水质的影响

在养殖材料与水的相互作用下,防污涂料的漆膜可能在动力的作用下从材料表面向水中脱落或是渗出各种化学物质,从而影响水质的PH、溶解氧及浑浊度等水质参数。Schiff等研究发现加州圣迭戈地区码头避风岛游艇泊区中的溶解铜浓度为6.7~13.4  $\mu\text{g/L}$ ,超过国家规定的铜的水质标准。世界各地的海水中还有许多高铜含量(总铜和溶解态铜)的文献报道,有些超过了背景浓度或既定标准。过量的铜具有环境毒性。水的pH、硬度、有机物含量和盐度在铜的毒性中起着重要作用。化学物质对生物体的亲和力通常用实验测试来确定在鱼类中的生物富集系数BCF表示,也可以通过环境样品中的浓度测定(其中还可以通过摄食吸收)表示。微藻(Microalgae)是水生食物链基础上的主要生产者。它们是最早受到化合物污染影响的群体之一,因此它们为预测环境污染的影响提供了重要信息。金属吡啶硫酮类化合物在光照较少的海水中不易降解,因此会对水体造成持续性污染,而海洋生物会通过摄食或呼吸的途径使得这类化合物在自身体内富集。最后会因为污染物在体内积累过多而死亡或者通过食物链的传播从而对整个生态系统造成伤害。

## 3 防污剂对海洋生物毒性影响

在毒性测试中,根据受试生物接触的污染物的剂量和暴露时间,可分为急性毒性、亚急性毒性和亚慢性毒性、慢性毒性试

验。毒性测试的终点包括致死、抑制活动、抑制生长、胚胎毒性、发育毒性、繁殖毒性、遗传毒性、神经毒性、行为习性的改变、种群密度和结构的改变和物种多样性的改变等。

### 3.1 防污剂对海洋生物的急性毒性影响

鱼是水生毒性测试中描述最多的脊椎动物类群,几乎所有杀菌剂都需要经过鱼类的急性毒性(AFT)测试<sup>[4]</sup>过鱼类急性毒性确定防污剂的致死剂量,可用于评估杀生剂对水生物种的毒性。此外,急性毒性数据可为亚慢性、慢性毒性的染毒剂量设计和观测指标选择提供依据,并为致毒机理研究提供参考<sup>[5]</sup>。

#### 3.1.1 防污剂对海洋生物的急性毒性

研究发现吡啶硫酮铜对凡纳滨对虾肝胰腺能量利用、脂质过氧化及抗氧化和凋亡相关基因表达产生影响<sup>[6]</sup>韦晓慧等<sup>[7]</sup>在研究吡啶硫酮铜和吡啶硫酮锌分别对日本虎斑猛水蚤(Tigriopus japonicus)的急性毒性实验中测得两种防污剂对日本虎斑水蚤的96h-LC50分别为30和170  $\mu\text{g/L}$ ,24h-LC50分别为23和280  $\mu\text{g/L}$ 。还观察到TBT对鱼类生命早期的极端毒性。例如,鱼苗对这种防污剂非常敏感,往往在低浓度下就表现出效果。

#### 3.1.2 防污剂对海洋生物的行为和生长变化影响

大量研究表明,鱼类暴露于各类防污剂会影响鱼类的行为和生长。敌草隆是一种常用的除草剂和防污杀菌剂,经常在海水中被检测到。Zhou等人将海洋青鳉(Oryzias melastigma)从受精卵阶段到成虫阶段持续暴露于环境现实水平的敌草隆。结果表明,暴露于敌草隆的海洋青鳉成鱼会增加明暗测试中的焦虑并增加对捕食者的回避,显著降低了攻击性、社交互动、浅滩以及学习和记忆能力。Falcão等人发现暴露于高浓度ZnPT的东部食蚊鱼(Gambusia holbrooki)组比对照组摄入食物的时间更长,并且也影响该生物的游泳活动和进食动机。

#### 3.1.3 防污剂对海洋生物的生理生化水平影响

机体在外界环境因子胁迫下,可能会导致内源性和外源性ROS之间的不平衡,进而对生物体造成氧化应激和氧化损伤。抗氧化酶如SOD, CAT在保护机体免受氧化损伤方面发挥重要的作用,并且诱导的氧化应激已经在评估环境化学品中被广泛地用作生物标志物<sup>[8]</sup>。防污剂对生物引发的上述生理生化影响,往往通过调节酶的活性来产生相应作用。Thaker, J等人通过铬对弹涂鱼(Periophthalmus dipses)的毒性试验,表明了铬通过抑制其鳃、肾、肠道的ATP酶的活性,使其渗透调节机制受损以及损害细胞膜的通透性。

### 3.2 防污剂对海洋生物的慢性毒性影响

在实际生产中,涂料释放到水环境的防污剂的环境浓度可能远没有达到急性实验致死浓度,特别是对于持久性防污化合物,其水体中的含量通常是比较低的,对鱼类的影响也是长期的。

#### 3.2.1 防污剂对海洋生物生长影响

生物体长和体重的变化能够直观反映毒物毒性和机体中毒情况,因此在慢性毒性实验中它们发挥着重要的指示作用。另外,体重的变化与毒物毒性作用和摄食量的变化有关。有研究表明,

海洋青鳉暴露于2.88mg/L、14.38mg/L的E-DFFD会减轻海洋青鳉体重,且具有时间-剂量效应。水生生物长期在充满防污涂料释放的环境暴露下,可能会引起生物机体中DNA损伤、蛋白组学及基因表达的变化。Tralopyril (TP)被认为是线粒体氧化磷酸化的解联剂,干扰线粒体膜内外质子平衡,最终影响三磷酸腺苷(adenosinetriphosphate, ATP)的生成。

### 3.2.2防污剂对海洋生物致畸作用

研究表明,暴露于CuPT的鱼出现了形态异常,如脊椎畸形和外侧肌肉炎性肿块的形成。斑马鱼胚胎在受精后1h内暴露于12和64  $\mu$ g/L的CuPT,在受精后96h(hpf)观察到脊索和肌肉结构的形态学异常<sup>[9]</sup>。Moon等人研究比目鱼(*Paralichthys olivaceus*)暴露于三种防污杀菌剂敌草隆、Irgarol 1051和Sea-Nine 211,会对其产生毒性发育影响,包括尾鳍褶皱缺陷和背体轴弯曲。相应的,基因标志物的上调进一步表明了吡啶硫酮锌引起骨骼发育畸形的原因。研究发现甲基硫菌灵通过调节与脊索相关的col2a-shha和tbxta基因表达水平来影响斑马鱼幼鱼的脊索发育和尾部形态

### 3.2.3防污剂对海洋生物致癌作用

哺乳动物肝脏是主要的药物解毒器官,负责代谢和消除有毒化学物质。许多在肝脏中代谢的化学物质也会导致肝损伤,并增加肝细胞癌(HCC)的风险。苏玉洁<sup>[10]</sup>等人研究罗非鱼肝胰腺28天暴露于各浓度DCOIT会引起不同程度的大泡性脂肪变性、严重的核固缩。这说明了,暴露时间越长,浓度越高,毒性越强,肝脏损伤越严重,可能导致肝硬化,促使肝癌发生的可能。

### 3.2.4防污剂在海洋生物体内的积累与代谢

研究表明,吡啶硫酮锌在银鲫体内对肝脏积累的亲和力大于肾脏,这与吡啶硫酮锌诱导两个组织内P-糖蛋白的表达量相关。郭文静等<sup>[11]</sup>人在三苯基锡(TPT)在4种海洋硬骨鱼类的组织分布的研究中得出,肝脏中TPT浓度最高,脑、背、心脏和胃也是污染物蓄积的主要组织。而TPT在肌肉组织的积累量在整个鱼体中占比最大,主要是因为肌肉组织占整个鱼体的比重最大。

## 4 总结

长时间暴露于受防污剂污染的海洋环境中,对于海洋生物无论是从体内还是体外均会造成免疫系统、生殖系统、代谢功能的损伤。防污涂料中的防污剂是一种对海洋生物具有较强毒性的化学物质。对于鱼类,污染物通过鱼鳃的呼吸和摄食的途径

进入体内并分布在各组织中,其中鳃、肝脏、肌肉和消化肠道是污染物潜在积累的器官。虽然肝脏作为解毒的主要器官,但它也是污染物蓄积和产生毒性的主要靶器官。当污染物的蓄积超过它所能解毒的负荷时,肝脏必然会受到损伤。肝脏解毒能力的下降使得污染物更多的富集在体内,最终导致鱼类的死亡或是污染整条食物链。

### [参考文献]

- [1]张海春,胡建坤,孙宝库,等.海洋防污涂料生物评价方法研究进展[J].上海涂料,2018,56(3):28-33.
- [2]张东亚,李树尧,张世龙,等.污损释放型防污涂料研究进展[J].上海涂料,2023,61(05):29-36.
- [3]赵晶.漆酚基防污涂料的制备及海洋防污性能[D].福建师范大学,2023.
- [4]袁思亮.典型环境污染对大型溞游泳行为的毒性效应和机制探究[D].华中农业大学,2021.
- [5]刘旺.2,4-二叔丁基苯酚对斑马鱼的免疫毒性效应及其作用机制研究[D].内蒙古大学,2021.
- [6]李舒泓,陈天赐,赵永鹏,等.吡啶硫酮铜胁迫对凡纳滨对虾肝胰腺能量利用、脂质过氧化指标和基因表达的影响[J].四川动物,2023,42(06):609-617.
- [7]韦晓慧,慕芳红,孙艳桃,等.海洋酸化条件下铜、镉对日本虎斑猛水蚤的急性毒性效应[J].生态学报,2014,34(014):3879-3884.
- [8]杜佳玉,吴晗,孟照勇,等.盐度胁迫对细鳞鲑幼鱼呼吸代谢和抗氧化酶活性的影响[J].安徽农业科学,2021,49(22):114-116+121.
- [9]商群.华美盘管虫(Hydroides elegans)暴露于吡啶硫酮金属的生态毒理学研究[D].海南大学,2015.
- [10]苏玉洁.海洋防污剂DCOIT对尼罗罗非鱼和凡纳滨对虾毒性效应的研究[D].华东师范大学,2019.
- [11]郭文静,王天玉,王国栋,等.芝麻素对氟暴露斑马鱼生长性能及肠组织形态学的影响[J].中国畜牧兽医,2019,46(8):8.

### 作者简介:

林芄宏(1998--),男,汉族,浙江温州人,宁波大学海洋学院,研究方向:环境生物毒理学。