“偷师”大自然: 仿生海洋防污技术

靳会超¹, 田丽梅^{1,2*}, 赵杰¹, 任露泉¹

1. 吉林大学工程仿生教育部重点实验室, 长春 130022;

2. 吉林大学威海仿生研究院, 威海 264207

* 联系人, E-mail: lmtian@jlu.edu.cn

Learning from nature: Bioinspired marine antifouling techniques

Huichao Jin¹, Limei Tian^{1,2*}, Jie Zhao¹ & Luquan Ren¹

¹ Key Laboratory of Bionic Engineering (Ministry of Education), Jilin University, Changchun 130022, China;

² Weihai Institute for Bionics, Jilin University, Weihai 264207, China

* Corresponding author, E-mail: lmtian@jlu.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2021-1188](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1188)

海洋生物污损指的是海洋中的细菌、藻类、藤壶等在水下表面附着和生长的一种现象^[1]. 生物污损会增加船体阻力、加速表面腐蚀、破坏螺旋桨, 导致额外的油耗和过高的维护成本. 额外的油耗加剧了CO₂、SO₂等气体的过量排放, 影响各国政府对“碳中和”目标的实现. 海洋生物污损还对跨海大桥、钻井平台、养殖网箱、海底管道等多种水下设施具有负面影响^[2]. 据统计, 海洋生物污损每年给全球海洋工业造成的损失超过150亿美元^[3]. 传统的防污涂层一般通过释放有毒物质(例如氧化铜、三丁基锡等)杀死污损生物来达到防污效果. 然而, 研究发现这些有毒物质对非污损生物也具有毒性^[4], 并通过食物链影响更多物种, 甚至包括人类. 为了保护海洋生态环境, 多个国家相继颁布了法律来禁止舰船使用这些有毒防污涂层^[5]. 2001年, 国际海事组织(International Maritime Organization, IMO)通过禁令, 要求从2008年起禁止在船舶表面使用三丁基锡涂层. 因此, 开发绿色、环保、高效的防污涂层具有非常迫切的需求.

自然界的生物在长期进化过程中, 已经进化出了各自的防污策略来减少生存压力. 例如, 海洋中的海豚可以依靠其柔软的皮肤和高速的游动, 使得污损生物难以附着. 深入理解这些生物的防污机制, 并制备相应的防污涂层应用于水下表面具有十分重要的工程意义. 任露泉团队^[5]对当前的仿生防污技术进行了系统的总结分类, 讨论了不同仿生技术的优缺点以及未来的发展方向, 针对实际应用中单一仿生技术的局限性, 提出了多功能仿生防污涂层概念, 讨论了目前多功能仿生防污涂层的研究进展, 于*Progress in Materials Science*

发表了题为“Bioinspired marine antifouling coatings: Status, prospects, and future”的综述文章.

当前主流的仿生海洋防污技术主要有以下6大类(图1).

(1) 仿生微纳表面. 微纳结构的存在可以减少污损生物和表面之间的附着力, 起到防污的功能. 当前的应用挑战在于微纳结构的机械性能差, 极小的外力都会在微纳结构上造成应力的过度集中, 导致微纳结构的损坏, 最终丧失防污性能. 因此, 开发健壮的微纳表面是重要的发展方向^[6].

(2) 天然防污剂. 珊瑚、藻类、辣椒等会分泌天然防污剂驱赶、毒杀或抑制细菌和其他生物的生长. 提取这些化学物质, 或者人工合成类似物用于防污涂层是一种有效的防污策略^[7]. 需要注意的是, 这些天然化学物质对海洋环境的潜在风险需要充分评估.

(3) 仿生水凝胶. 鱼类和两栖动物表皮黏液的主要成分是一种天然的水凝胶, 柔软且具有亲水性. 氢键和静电作用在表面诱导形成水化层, 这一水化层对污损生物形成了一个物理屏障, 从而起到抗黏附的功能. 然而, 水凝胶力学性能差、与基底结合强度低、长期使用效果差是其应用的障碍^[8].

(4) 超光滑表面. 猪笼草捕虫瓶瓶口的边缘始终处于润湿状态, 润湿的瓶口十分光滑, 昆虫很容易滑落瓶中被其消化吸收. 这种超光滑表面形成的关键在于其捕虫瓶瓶口的多孔网状微纳结构, 这种结构能够在锁住液体润滑层的同时, 赋予液体润滑层在多孔结构中流动的特性. 蚯蚓通过皮肤分泌润滑液, 在土壤中以低阻力穿行, 同时减少污染物的附着. 模仿这种超光滑特性制备的海洋防污表面, 几乎可以抵御任何

图 1 (网络版彩色)6种主要的仿生防污策略^[5]. Copyright©2021, Elsevier
Figure 1 (Color online) Six major bioinspired antifouling strategies^[5]. Copyright©2021, Elsevier

污损生物的附着^[9]。然而在流体环境下, 润滑液的易失性是一大挑战。模仿蚯蚓的分泌功能, 研制可以分泌润滑液的新型材料, 可能是解决这一难题的有效途径。

(5) 仿生动态表面. 海洋中的一些藻类会采用蜕皮的方式来清洁表面的污损生物; 海豚、软珊瑚等具有柔软表面的生物, 在流体作用下, 其表面一直发生变形, 形成一种不稳定的表面, 这增加了污损生物定居的难度, 即使污损生物附着在其表面, 也会在形变作用下从表面脱附^[10]。因此, 采用可控降解的表面来模仿藻类的蜕皮效果, 或者采用柔软的材料模仿海豚、软珊瑚的皮肤结构, 可以起到防污功能。

(6) 两性离子聚合物. 磷脂酰胆碱(phosphatidylcholine)存在于人体的所有细胞中, 是细胞脂质双分子层的重要组成部分。磷脂酰胆碱头部基团是带有等量异种电荷的两性离子, 可以降低血小板和蛋白质的黏附, 具有抗血液凝结的作用。由于海洋中的细菌和硅藻通过分泌胞外聚合物(主要成分是

蛋白质、多糖等)来促进黏附, 贻贝和藤壶依靠自身分泌的蛋白质在固体表面定居, 因此两性离子聚合物可以减少这些污损生物的附着^[11]。当前应用的挑战在于其长期防污效果差, 开发长效的此类防污涂层已经取得初步的进展。

在实际的海洋环境中, 上述单一的仿生防污策略可能缺乏广谱防污性能, 并且可能由于复杂的海洋环境或物理破坏而失效。本课题组的研究发现, 海洋生物通常使用多种防污策略来减少生物污损^[10]。例如, 软珊瑚至少具有4种防污策略, 包括柔软的皮肤、天然防污剂、触手的摆动和蜕皮效应等, 这些协同作用赋予涂层多种防污功能, 包括杀菌、抗附着等功能。多功能仿生防污技术有望解决单一仿生防污策略的局限性。该策略结合了多种仿生防污策略的协同优势, 有助于提高涂层的防污性能和使用寿命。有理由相信, 在不久的将来, 仿生海洋防污技术将迎来一个蓬勃发展的时期。

推荐阅读文献

- 1 Jin H, Tian L, Bing W, et al. Toward the application of graphene for combating marine biofouling. *Adv Sustain Syst*, 2021, 5: 2000076
- 2 Xie Q, Pan J, Ma C, et al. Dynamic surface antifouling: Mechanism and systems. *Soft Matter*, 2019, 15: 1087–1107
- 3 Selim M S, Shenashen M A, El-Safty S A, et al. Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings. *Prog Mater Sci*, 2017, 87: 1–32
- 4 Amara I, Miled W, Slama R B, et al. Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2018, 57: 115–130
- 5 Jin H, Tian L, Bing W, et al. Bioinspired marine antifouling coatings: Status, prospects, and future. *Prog Mater Sci*, 2022, 124: 100889
- 6 Wang D, Sun Q, Hokkanen M J, et al. Design of robust superhydrophobic surfaces. *Nature*, 2020, 582: 55–59
- 7 Chen L, Qian P Y. Review on molecular mechanisms of antifouling compounds: An update since 2012. *Mar Drugs*, 2017, 15: 264
- 8 Tian S, Jiang D, Pu J, et al. A new hybrid silicone-based antifouling coating with nanocomposite hydrogel for durable antifouling properties. *Chem Eng J*, 2019, 370: 1–9
- 9 Amini S, Kolle S, Petrone L, et al. Preventing mussel adhesion using lubricant-infused materials. *Science*, 2017, 357: 668–673
- 10 Tian L, Yin Y, Jin H, et al. Novel marine antifouling coatings inspired by corals. *Mater Today Chem*, 2020, 17: 100294
- 11 Koc J, Schardt L, Nolte K, et al. Effect of dipole orientation in mixed, charge-equilibrated self-assembled monolayers on protein adsorption and marine biofouling. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 50953–50961