

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.09.2015032201

邓祥元, 成婕, 高坤, 等. 防污剂 Irgarol 1051 在水环境中的生态效应[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1735-1740

DENG Xiangyuan, CHENG Jie, GAO Kun, et al. Ecological impacts of antifouling agent Irgarol 1051 in aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(9): 1735-1740

防污剂 Irgarol 1051 在水环境中的生态效应*

邓祥元^{1,2**} 成婕¹ 高坤¹ 王长海²

(1. 江苏科技大学生物技术学院, 镇江, 212018; 2. 南京农业大学江苏省海洋生物学重点实验室, 南京, 210095)

摘要 Irgarol 1051 是目前使用最多的海洋防污剂之一, 已在世界范围内的自然水体中检测到 Irgarol 1051 的存在, 并在新加坡海域检测到其在水环境中的最高浓度为 $4.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 它的存在严重影响着非目标生物的生存和生长, 且可改变生态群落的种群组成与丰度, 严重威胁水生生态系统的健康和安全. 本文对 Irgarol 1051 的主要性质、环境行为及其生态效应进行综述, 以期为进一步研究打下基础.

关键词 防污剂, Irgarol 1051, 环境分布, 生态效应.

Ecological impacts of antifouling agent Irgarol 1051 in aquatic environment

DENG Xiangyuan^{1,2**} CHENG Jie¹ GAO Kun¹ WANG Changhai²

(1. College of Biotechnology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, 212018, China;

2. Key Laboratory of Marine Biology, Jiangsu Province, Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210095, China)

Abstract: Irgarol 1051 is one of the most frequently used marine antifouling agents, which has been found in water environments worldwide, with the highest reported concentration of $4.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ found in Singapore. The existence of Irgarol 1051 in natural water has serious impact on the survival and growth of non-target organisms, and can change species composition and abundance of biological community. Thus, Irgarol 1051 may be a serious threat to aquatic ecosystem health and safety. This paper reviewed the main properties, environmental behavior and ecological effect of Irgarol 1051; and may provide a foundation to the further study.

Keywords: antifouling agent, Irgarol 1051, environmental distribution, ecological impacts.

海洋防污的历史可追溯到古罗马和古希腊文明时期出现的以铜钉固定在船体表面的铅涂层^[1], 但防污剂是在 19 世纪中期随着防污涂料(如油脂、焦油)的迅猛发展才出现的. 防污剂是指在海水中微溶、对海洋附着生物具有杀伤力的物质. 早在 19 世纪后期, 随着化学工业的发展, 铜、汞、铅、砷等重金属化合物被用作防污剂, 但由于汞、铅、砷等物质所引发的健康与安全问题, 铜化合物的防污剂才开始流行^[2]. 20 世纪 60 年代, 有机锡类物质因对海洋附着生物具有较强的毒性而被大规模地应用于船舶防污, 但 20 世纪 80 年代以来, 陆续的研究发现, 有机锡类防污剂可在鱼类、贝类、藻类等非目标生物体内积累, 导致遗传变异, 而且还有可能进入食物链, 对海洋生态环境造成严重危害^[3]. 因此, 在 2001 年 10 月, 国际海事组织(IMO)所属的海洋环境保护委员会(MEPC)提出: 从 2008 年 1 月 1 日起全面禁止有机锡类防污剂的使用^[4]. 因此, 铜基结合人工合成防污剂的复配使用成为了目前应用最广泛的防污剂.

Irgarol 1051 (2-叔丁氨基-4-环丙氨基-6-甲硫基-s-三嗪) 是一种三嗪类有机除草剂, 作为光合系统 II

2015 年 3 月 22 日收稿.

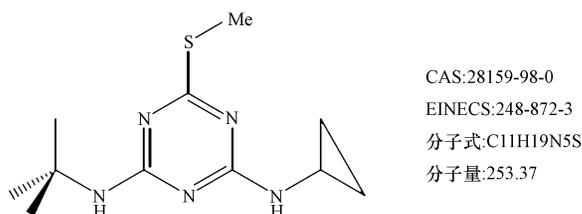
* 国家自然科学基金(31200381); 中国博士后科学基金(2013M531370, 2014T70532); 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室资助项目(201209)资助.

** 通讯联系人, E-mail: dengxy2009@126.com

(Photosystem II, PS II) 抑制剂可有效抑制海洋附着藻类的生长,常与氧化亚铜一起形成复合防污剂,实现对海洋污损生物的防除^[5].目前,Irgarol 1051 结合铜化合物的新型防污剂已成为海洋防污涂料市场的主要产品之一^[6].通过研究发现,Irgarol 1051 广泛分布于全球水体,其在近岸水域的浓度已达到 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级,且不易降解;它不仅对环境生物产生毒性效应,还可作为选择压力改变环境中生物群落的组成与丰度.本文在简要介绍 Irgarol 1051 主要性质的基础上,对其在环境中的分布、迁移、转化及生态效应进行综述,以期为进一步研究工作的顺利开展提供参考.

1 防污剂 Irgarol 1051 及其主要理化特性

Irgarol 1051 的化学结构如下所示:



Irgarol 1051 在水中的溶解度为 $7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但由于其分子量小,使其极易分散、溶解到水环境中^[7],研究发现,Irgarol 1051 主要溶于水中,在沉积物中的含量很少,这是由于 Irgarol 1051 对固体颗粒具有较低结合能力($\lg K_{oc} = 3.0$; $\lg K_{ow} = 3.9$)^[1].此外,Irgarol 1051 降解缓慢,难以被生物或非生物过程降解,半衰期一般在 100—350 d^[8].目前,Irgarol 1051 已成为使用最多的防污剂,也是环境中最容易检测到的、半衰期较长的防污剂之一^[1,9].

2 Irgarol 1051 在环境中的分布

在海洋防污过程中,Irgarol 1051 以 $2.5\text{—}16\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 的速率被释放到周围水体中^[10],这是其进入水体的主要途径.1993 年,Readman 等^[11]首次提出 Irgarol 1051 为水体环境污染物,并在法国里维拉港码头的海水中检测到 Irgarol 1051,浓度为 $0.11\text{—}1.70\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.随后,有关 Irgarol 1051 在环境中分布的报道大量出现,涉及到欧洲、北美、东亚、东南亚、澳大利亚等地区和国家(图 1).



图 1 Irgarol 1051 在水环境中的分布情况

Fig.1 The distribution of Irgarol 1051 in aquatic environment

在欧洲,地中海和英国沿海地区的 Irgarol 1051 污染较为严重,分别达到 $0.64\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.20\text{—}1.42\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[2];Cardinali 等^[12-13]证实 Irgarol 1051 普遍存在于美国佛罗里达群岛,其浓度高达 $0.18\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;在亚洲,Okamura 等^[14]在日本南部海域的不同地点均检测到 Irgarol 1051,最高浓度为 $0.26\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而且在新加坡沿海水域发现了最高浓度的 Irgarol 1051,达到 $4.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[15].同时,在内河流域也检测到了 Irgarol 1051,最高检测浓度为 $2.43\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[16].根据美国环境保护局(Environmental protection agency, EPA)的预测报告,Irgarol 1051 的未来环境浓度可能达到 $5.59\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.而由于 Irgarol 1051 对固体颗粒具有较低结合能力($\lg K_{oc} = 3.0$; $\lg K_{ow} = 3.9$),导致其在沉积物中的含量很低,有关其在

沉积物中分布情况只有少量报道,最高浓度出现在英国奥威尔河口区,浓度为 10—1011 ng·g⁻¹[17]。因此,可以推测 Irgarol 1051 在全球水体中均有分布,研究其对水生生态系统的影响已迫在眉睫。

3 Irgarol 1051 在环境中的迁移与转化

在水环境中,吸附作用可降低水中 Irgarol 1051 的浓度和毒性,也是沉积物中积累 Irgarol 1051 的主要途径。然而许多研究发现,Irgarol 1051 主要溶解在海水中,沉积物中的含量很低。Rogers 等[18]根据麦凯逸度模型,估计 95%的 Irgarol 1051 存在于海水中,只有 4.4%进入到沉积物中。此外,Irgarol 1051 的挥发量微小,且降解速率非常缓慢,在自然海水中很难被生物降解,它的半衰期在 100—350 d 之间;在沉积物中,Irgarol 1051 更不易被降解,即使在有氧条件下降解速率也很低,厌氧环境下则更缓慢[19]。Okamura 等[20]研究发现,Irgarol 1051 在纯水、河水、海水以及 pH 值为 5、7、9 的溶液中,50 °C 的条件下 1 周内未发生降解,并认为 Irgarol 1051 不易被水解。但 Liu 等[21]发现,当以 HgCl₂ 为催化剂时,Irgarol 1051 可被水解为 M1/GS26575(2-叔丁氨基-4-氨基-6-甲硫基-s-三嗪)。Lam 等[22]认为,Irgarol 1051 的主要降解途径是通过开环和去甲基化作用进行的,形成相对稳定的降解产物 M1/GS26575;次要降解途径则是通过氧化和砷基团裂解作用进行的,但在环境中尚未检测到次要途径的降解产物。此外,Lam 等[10]在 HgCl₂ 为催化剂的条件下,发现了 Irgarol 1051 的其他水解产物 M2(3-[2-叔丁氨基-4-氨基-6-甲硫基-s-三嗪]-丙醛)和 M3(N,N'-二叔丁基-2,4-二氨基-6-甲硫基-s-三嗪)。但在自然环境中,M2 和 M3 并不是通过上述 2 种途径降解生成的,而是由其他未知途径产生的[22],说明 Irgarol 1051 在水环境中的降解过程非常复杂,所产生的降解产物也丰富多样。因此,研究 Irgarol 1051 在环境中迁移、转化的机制及其降解产物将是未来研究的热点之一。

4 Irgarol 1051 对水生生态系统的影响

目前,国内外有关 Irgarol 1051 对水生生态系统影响的研究主要集中在它对海洋植物和动物等的生长抑制效应上(表 1)。研究显示,Irgarol 1051 可抑制水生植物 PS II 中电子的传递,阻断光合作用,进而影响水生植物生存和生长[23];低浓度 Irgarol 1051 可通过抑制电子传递影响珊瑚生长,进而破坏海岸生态系统健康[24];而有关 Irgarol 1051 对水生动物产生毒性效应的机理尚未见到报道,对高等动物影响的相关研究则更少。目前部分研究已经开始关注淡水中的 Irgarol 1051,它在淡水生态系统中同样会对非目标水生植物造成毒性效应[25]。本文总结了 2003 年以来有关 Irgarol 1051 对水生生物影响的部分研究工作(表 1),从中可以看出,Irgarol 1051 对水生生态系统影响的有关研究主要集中于其对海洋植物和动物的生长抑制效应上,且对海洋植物的毒性效应远高于海洋动物,现已对其影响水生植物的毒性效应机理较为清晰,主要有 3 种途径:(1)与 PS II 中的 D1 蛋白结合,干扰 PS II 的电子传递,从而降低 ATP、NADPH 等的产量;(2)促使细胞体内积累活性氧自由基(Reactive oxygen species, ROS),增加对 PS II 的氧化应激压力;(3)阻碍 D1 蛋白的周转[25-26]。因此,未来应加强对 Irgarol 1051 影响水生动物的相关机理进行研究,逐步揭示其对水生生态系统的影响机制。

此外,研究发现,作为环境污染物 Irgarol 1051 在对水生生态系统产生毒性效应的同时,还可通过诱导生物耐受来改变环境生物群落的组成与丰度[26]。2002 年,Nyström 等[36]在研究 Irgarol 1051 对浮游植物和大型海藻的毒性效应时,首次发现 Irgarol 1051 在环境中的浓度为 126—253 ng·L⁻¹时,即可作为选择压力诱导浮游植物和大型海藻产生耐受。随后,Bérard 等[37]和 Dorigo 等[38]也报道了 Irgarol 1051 诱导生物耐受,并指出 Irgarol 1051 作为环境选择压力,不仅对环境生物具有毒性效应,还可改变环境生物群落的组成及丰度等,提出应通过加强实验研究来解析 Irgarol 1051 诱导生物耐受的机制。Blanck 等[39]利用污染物诱导群落耐受(Pollution induced community tolerance, PICT)的方法研究了附着生物群落对 Irgarol 1051 耐受能力的变化,结果表明在 Irgarol 1051 诱导下耐受型生物明显增加,而敏感型生物则减少。Eriksson 等[26]研究了 Irgarol 1051 诱导下海洋附着群落的 *psbA* 基因序列、种群丰度及污染物诱导的群落耐受,结果发现在 Irgarol 1051 诱导下,海洋附着生物群落的种群组成及丰度发生了改变,其中舟形藻(*Navicula* sp.)的丰度由 0.1%增加到 4%,说明 *Navicula* sp. 对 Irgarol 1051 具有一定的耐受能力;而且群落 *psbA* 基因的组成及多样性均随 Irgarol 1051 浓度的升高发生显著变化,调节 D1 蛋白降解速率的非

保守氨基酸也发生了改变,并推测 Irgarol 1051 诱导的群落耐受可能是由于 D1 蛋白周转率的提高,而非是单个氨基酸的突变或替代引起的.Wendt 等^[5]研究了 Irgarol 1051 对孔石莼(*Ulva lactuca* L.)游动孢子附着和生长发育的影响,研究发现即使 Irgarol 1051 的浓度高达 $507 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,游动孢子的附着和生长未受到影响,说明孔石莼游动孢子对 Irgarol 1051 具有较强的耐受能力,并推测这种耐受能力可能是由于以谷胱甘肽 S 转移酶为主的酶促解毒体系引起的.综上所述,Irgarol 1051 诱导生物耐受的机理可能是:(1)类似于陆地植物,PS II 反应中心 D1 蛋白发生突变(Ser₂₆₄变成 Gly);(2)藻细胞中存在以谷胱甘肽 S 转移酶为活性酶的酶促解毒体系,可通过脱烷基作用(Dealkylation)和羟基化作用(Hydroxylation)将 Irgarol 1051 降解为无毒化合物;(3)藻细胞中 D1 蛋白周转率的提高.但目前对 Irgarol 1051 诱导生物耐受的机理,尤其是分子机理,至今没有相关报道,需通过进一步研究来解析 Irgarol 1051 诱导生物耐受的机理.

表 1 Irgarol 1051 对水生生物的生长抑制效应(2003—2014 年)

Table 1 Inhibition effects of Irgarol 1051 on aquatic organisms (2003—2014)

物种	种属	时间	指标	剂量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	参考文献	
海草	大叶藻(<i>Zostera marina</i>)	10 d	EC ₅₀	1.1	[27]	
褐藻	墨角藻(<i>Hormosira banksii</i>)	6 h	EC ₅₀ (PS II)	0.17	[28]	
绿藻	杜氏盐藻(<i>Dunaliella tertiolecta</i>)	96 h	EC ₅₀	1.1	[29]	
	四片藻(<i>Tetraselmis</i> sp.)	72 h	EC ₅₀ (PS II)	0.230	[30]	
		72 h	EC ₅₀ (GR)	0.116	[30]	
	一种绿藻(<i>Chlorophytes</i>)	135 d	EC ₅₀	0.34	[31]	
硅藻	钳状舟形藻(<i>Navicula forcipata</i>)	96 h	EC ₅₀	0.6	[29]	
	中肋骨条藻(<i>Skeletonema costatum</i>)	96 h	EC ₅₀	0.41	[32]	
	假微型海链藻(<i>Thalassiosira pseudonana</i>)	96 h	EC ₅₀	0.29	[32]	
	窗纹藻(<i>Epithemia adnata</i>)	58 d	EC ₅₀	0.09	[31]	
	中肋骨条藻(<i>Skeletonema costatum</i>)	96 h	EC ₅₀	0.57	[33]	
	假微型海链藻(<i>Thalassiosira pseudonana</i>)	96 h	EC ₅₀	0.38	[33]	
	威氏海链藻(<i>Thalassiosira weissflogii</i>)	72 h	EC ₅₀ (PS II)	0.327	[30]	
		72 h	EC ₅₀ (GR)	0.303	[30]	
蓝藻	小型色球藻(<i>Chroococcus minor</i>)	7 d	EC ₅₀	5.7	[33]	
	聚球藻(<i>Synechococcus</i> sp.)	96 h	EC ₅₀	23	[33]	
	极大节旋藻(<i>Arthrospira maxima</i>)	1 h	EC ₅₀	12.72	[34]	
	聚球藻 7942(<i>Synechococcus</i> sp. PCC7942)	96 h	EC ₅₀	7.09	[25]	
针胞藻	针胞藻(<i>Fibrocapsa japonica</i>)	72 h	EC ₅₀ (PS II)	0.110	[30]	
		72 h	EC ₅₀ (GR)	0.618	[30]	
浮游植物	海洋颗石藻(<i>Emiliania huxleyi</i>)	72 h	EC ₅₀ (PS II)	0.604	[30]	
		72 h	EC ₅₀ (GR)	0.406	[30]	
浮游动物	一种剑蚤(<i>Cyclopoid copepodits</i>)	78 d	EC ₅₀	0.09	[31]	
	草绿刺剑水蚤(<i>Megacyclops viridis</i>)	92 d	EC ₅₀	0.33	[31]	
	枝角类甲壳动物(<i>Cladocerans</i>)	148 d	EC ₅₀	1.21	[31]	
	介形类(<i>Ostracods</i>)	148 d	EC ₅₀	0.11	[31]	
环节动物	华美盘管虫(<i>Hydroides elegans</i>)	幼虫	48 h	LC ₅₀	2600	[33]
甲壳类动物	纹藤壶(<i>Balanus amphitrite</i>)	幼虫	24 h	LC ₅₀	2200	[33]
	日本虎斑猛水蚤(<i>Tigriopus japonicus</i>)	成体	96 h	LC ₅₀	2400	[33]
尾索动物	玻璃海鞘(<i>Ciona intestinalis</i>)	胚胎	48 h	EC ₅₀	6486	[35]
		幼虫	48 h	EC ₅₀	2115	[35]
棘皮动物	球海胆(<i>Paracentrotus lividus</i>)	胚胎	48 h	EC ₅₀	4021	[35]
		幼虫	48 h	EC ₅₀	6032	[35]
腔肠动物	隆起鹿角珊瑚(<i>Acropora tumida</i>)	幼虫	24 h	LC ₁₀	440	[33]
鱼类	黑点青鳉(<i>Oryzias melastigma</i>)	幼体	96 h	LC ₅₀	1000	[33]

注:EC₅₀为半数最大效应浓度,其中 EC₅₀(PS II)和 EC₅₀(GR)分别表示 Irgarol 1051 引起生物体光合效率和生长速率降低 50%时的最大效应浓度.

5 展望

近年来,随着海洋运输、海水养殖、海洋工程及海滨电厂等海洋相关产业的迅速发展,致使海洋防污剂的使用越来越频繁.目前,在世界范围内的水体中均检测到了海洋防污剂 Irgarol 1051,其在近岸水域的浓度已达到 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级,且不易降解,半衰期在 100 d 以上.Irgarol 1051 的存在不仅对环境生物产生毒性效应,还可作为选择压力改变环境中生物群落的组成与丰度,严重威胁水生生态系统的健康.而这种可能造成严重环境污染问题且大量应用的化学污染物在我国沿海监测数据中尚未见到公开报道,且研究 Irgarol 1051 对水生生态系统影响的相关数据更是匮乏.因此,进一步的研究应集中在以下几个方面:(1) 进一步监测港口、航道等重点水域中防污剂 Irgarol 1051 的浓度变化趋势;(2) 研究防污剂 Irgarol 1051 在水体中的迁移转化途径;(3) 研究 Irgarol 1051 对水生生态系统的影响机理,包括毒性效应机制和耐受效应机制;(4) 新型绿色海洋环保防污剂的研制,用于替代 Irgarol 1051.

参 考 文 献

- [1] 周晓见,董夏伟,缪莉,等.海洋防污损涂料添加剂 Irgarol 1051 环境科学研究进展[J].环境科技,2011,24(3):64-68
- [2] Readman J W. Development, occurrence and regulation of antifouling paint biocides: Historical review and future trends [M]. Konstantinou IK (ed). Antifouling Paint Biocides, Berlin: Springer-Verlag, 2006, 1-15
- [3] Alzieu C. Tributyltin: Case study of a chronic contaminant in the coastal environment[J]. Ocean and Coastal Management, 1998, 40(1): 23-36
- [4] Turner A. Marine pollution from antifouling paint particles[J]. Mar Pollut Bull, 2010, 60(2): 159-171
- [5] Wendt I, Arrhenius A, Backhaus T, et al. Extreme Irgarol tolerance in an *Ulva lactuca* L. population on the Swedish west coast[J]. Mar Pollut Bull, 2013, 76(1-2): 360-364
- [6] 许凤玲, 蔺存国, 于泓先, 等. 海洋防污剂及其缓控释技术进展[J]. 材料开发与应用, 2013, 28(3): 119-122
- [7] Zhao W W, Wang X L. Antifouling based on biocides: From toxic to green//Zhou F (Ed). Antifouling Surfaces and Materials [M]. Berlin: Springer publisher, 2014, 105-135
- [8] Kim N S, Shim W J, Yim U H, et al. Assessment of TBT and organic booster biocide contamination in seawater from coastal areas of South Korea[J]. Mar Pollut Bull, 2014, 78(1-2): 201-208
- [9] Thomas K V, Brooks S. The environmental fate and effects of antifouling paint biocides[J]. Biofouling, 2010, 26(1): 73-88
- [10] Lam K H, Lam M H W, Lam P K S, et al. Identification and characterization of a new degradation product of Irgarol-1051 in mercuric chloride-catalyzed hydrolysis reaction and in coastal waters[J]. Mar Pollut Bull, 2004, 49: 361-367
- [11] Readman J W, Liang L W K, Grondin D, et al. Coastal waters contamination from a triazine herbicide used in antifouling paints[J]. Environ Sci Technol, 1993, 27: 1940-1942
- [12] Gardinali P R, Plasencia M, Mack S, et al. Occurrence of Irgarol 1051 in coastal waters from Biscayne bay, Florida, USA[J]. Mar Pollut Bull, 2002, 44: 781-788
- [13] Gardinali P R, Plasencia M D, Maxey C. Occurrence and transport of irgarol 1051 and its major metabolite in coastal water from South Florida[J]. Mar Pollut Bull, 2004, 49: 1072-1083
- [14] Okamura H, Aoyama I, Ono Y, et al. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan[J]. Mar Pollut Bull, 2003, 47: 59-67
- [15] Basheer C, Tan K S, Lee H K. Organotin and Irgarol 1051 contamination in Singapore coastal waters[J]. Mar Pollut Bull, 2002, 44(7): 697-703
- [16] Lambert S J, Thomas K V, Davy A J. Assessment of the risk posed by the antifouling booster biocides Irgarol 1051 and diuron to freshwater macrophytes[J]. Chemosphere, 2006, 63: 734
- [17] Boxall A B A. Environmental risk assessment of antifouling biocides[J]. Chimica Oggi, 2004, 22(6): 46-48
- [18] Rogers H R, Watts C D, Johnson I. Comparative predictions of Irgarol 1051 and atrazine fate and toxicity[J]. Environ Technol, 1996, 17: 553-557
- [19] Tóth S, Becker-van Slooten K, Spack L, et al. Irgarol 1051, an antifouling compound in freshwater, sediment, and biota of Lake Geneva [J]. Bull Environ Toxicol Chem, 1996, 57: 426-433
- [20] Okamura H, Aoyama I, Liu D, et al. Photodegradation of Irgarol 1051 in water[J]. J Environ Sci Health B, 1999, 34: 225-238
- [21] Liu D, Pacepavicius G J, Maguire R J, et al. Mercuric chloride-catalyzed hydrolysis of the new antifouling compound Irgarol 1051[J]. Water Res, 1999, 33: 155-163
- [22] Lam K H, Lei N Y, Tsang V W, et al. A mechanistic study on the photodegradation of Irgarol-1051 in natural seawater[J]. Mar Pollut Bull, 2009, 58(2): 272-279
- [23] Arrhenius A, Backhaus T, Gronvall F, et al. Effects of three antifouling agents on algal communities and algal reproduction: Mixture toxicity studies with TBT, Irgarol, and Sea-Nine[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2006, 50(3): 335-345
- [24] Shaw C M, Lam P K, Mueller J F. Photosystem II herbicide pollution in Hong Kong and its potential photosynthetic effects on corals[J].

- Mar Pollut Bull, 2008, 57(6-12): 473-478
- [25] Deng X Y, Gao K, Sun J L. Physiological and biochemical responses of *Synechococcus* sp. PCC7942 to Irgarol 1051 and diuron[J]. Aquat Toxicol, 2012, 122-123: 113-119
- [26] Eriksson K M, Clarke A K, Franzen L G, et al. Community-level analysis of *psbA* gene sequences and Irgarol tolerance in marine periphyton[J]. Appl Environ Microb, 2009, 75(4):897-906
- [27] Chesworth J C, Donkin M E, Brown M T. The interactive effects of the antifouling herbicides Irgarol 1051 and diuron on the seagrass *Zostera marina* (L.) [J]. Aquat Toxicol, 2004, 66: 293-305
- [28] Seery C R, Gunthorpe L, Ralph P J. Herbicide impact on *Hormosira Banksii* gametes measured by fluorescence and germination bioassays [J]. Environ Pollut, 2006, 140: 43-51
- [29] Gatidou G, Thomaidis N S. Evaluation of single and joint toxic effects of two antifouling biocides, their main metabolites and copper using phytoplankton bioassays[J]. Aquat Toxicol, 2007, 85:184-191
- [30] Buma A G J, Sjollem S B, van de Poll W H, et al. Impact of the antifouling agent Irgarol 1051 on marine phytoplankton species[J]. J Sea Res, 2009, 61(3): 133-139
- [31] Mohr S, Schröder H, Feibicke M, et al. Long-term effects of the antifouling booster biocide Irgarol 1051 on periphyton, plankton and ecosystem function in freshwater pond mesocosms[J]. Aquat Toxicol, 2008, 90(2): 109-120
- [32] Zhang A Q, Leung K M Y, Kwok K W H, et al. Toxicities of antifouling biocide Irgarol 1051 and its major degraded product to marine primary producers[J]. Mar Pollut Bull, 2008, 57: 575-586
- [33] Bao V W W, Leung K M Y, Qiu J W, et al. Acute toxicities of five commonly used antifouling booster biocides to selected subtropical and cosmopolitan marine species[J]. Mar Pollut Bull, 2011, 62(5): 1147-1151
- [34] Kottuparambil S, Lee S, Han T. Single and interactive effects of the antifouling booster herbicides diuron and Irgarol 1051 on photosynthesis in the marine cyanobacterium, *Arthrospira maxima*[J]. Toxicol Environ Health Sci, 2013, 5(2): 71-81
- [35] Bellas J. Comparative toxicity of alternative antifouling biocides on embryos and larvae of marine invertebrates[J]. Sci Total Environ, 2006, 367: 573-585
- [36] Nyström B, Becker-van Slooten K, Bérard A, et al. Toxic effects of Irgarol 1051 on phytoplankton and macrophytes in Lake Geneva[J]. Water Res, 2002, 36(8): 2020-2028
- [37] Bérard A, Dorigo U, Mercier I, et al. Comparison of the ecotoxicological impact of the triazines Irgarol 1051 and atrazine on microalgal cultures and natural microalgal communities in Lake Geneva[J]. Chemosphere, 2003, 53(8): 935-944
- [38] Dorigo U, Bourrain X, Bérard A, et al. Seasonal changes in the sensitivity of river microalgae to atrazine and isoproturon along a contamination gradient[J]. Sci Total Environ, 2004, 318(1/3): 101-114
- [39] Blanck H, Eriksson K M, Grönvall F, et al. A retrospective analysis of contamination and periphyton PICT patterns for the antifouling Irgarol 1051, around a small marina on the Swedish west coast[J]. Mar Pollut Bull, 2009, 58(2): 230-237