

# 海底“建筑师”： 贻贝粘附的秘密与启发

作者：伏成玉；Email: 550074745@qq.com



## 1. 贻贝与海洋生物的生存智慧

浩瀚的海洋不仅是生命的摇篮，也是一座充满挑战的“竞技场”。从浅海到深渊，从热带珊瑚礁到极地冰水，海洋生物面对着强劲洋流、剧烈潮汐、盐度变化和缺氧等极端环境，它们必须进化出一系列精巧的适应策略才能生存下来。某些生物选择不断游动躲避危险，而另一些则选择“原地不动”却“站得稳当”。潮间带是这样一块特殊的生态区域，这里每天都会经历干湿交替的洗礼。生活在这里的生物，不能像鱼类那样自由游弋，也不能像植物那样根深土壤，它们要么死死抓住岩石，要么紧贴海底，以抵御巨浪和天敌。在这些“固守阵地”的生物中，贻贝可谓一位独具匠心的粘附大师。贻贝是一种软体动物，广泛分布在全球近海区域。它们通常成群结队附着在潮间带的岩石、码头桩、船体甚至其他贻贝上，形成密密麻麻的群落。与藤壶和海葵等依靠钙质外壳或吸盘固定的生物不同，贻贝使用的是一种独特的“粘合技术”——通过足丝将自己牢牢粘在各种材料表面<sup>[1]</sup>。正是这种粘附能力，使贻贝能够在风浪最猛烈的区域生存下来，并成为整个生态系统的重要组成部分。

贻贝的粘附行为不仅是它自



❶ 【图 1】贻贝在海洋中的附着<sup>[2]</sup>

身生存的需要，也在海洋生态和人类活动中造成了复杂影响。在自然环境中，贻贝通过粘附行为构建出复杂的群落结构，为其他小型生物提供庇护和栖息地，是许多鱼类、螃蟹和海胆等物种的“工程师”。但在人类社会的视角中，贻贝“哪里都能粘”的本领却是一种麻烦。它们经常附着在船体、水下管道、水闸、海上平台和海水淡化设备表面，形成厚重的“生物污损层”（图 1）<sup>[2]</sup>。这不仅增加了船舶的航行阻力、提高燃油消耗，还会导致设备堵塞和腐蚀，带来巨额的维护成本。传统的防污涂料往往依赖有毒物质，既不能彻底阻止贻贝附着，又容易对海洋生态造成污染。因此，破解贻贝粘附的机制，开发

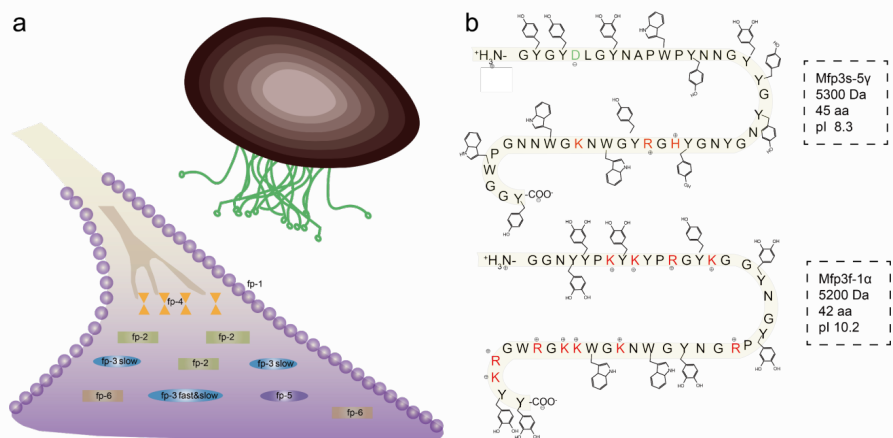
绿色防污技术，成为材料科学和海洋工程的重要研究方向<sup>[1-2]</sup>。

## 2. 粘附机制的生物化学奥秘：从蛋白质到分子工程

贻贝的粘附行为之所以引人关注，关键在于其在潮湿、盐水和动态水流环境中依然能实现强力而持久的附着，这是普通胶粘剂难以做到的。粘附的关键结构是“足丝”（Byssus）——一种由贻贝足分泌出的丝状蛋白结构。贻贝用足伸出一块柔软的“足盘”，像注射器一样将含有高浓度特殊蛋白的分泌物注入接触表面。这些蛋白随后迅速固化，形成富有弹性、结实且强粘性的足丝末端。每只贻贝可以分泌数十甚至上百根足丝，使其稳稳固定在目标表面上。研究表明，贻贝

足丝中含有一类被称为“贻贝足蛋白 (Mfps)”的功能性蛋白, 其中富含一种非标准氨基酸——3,4-二羟基苯丙氨酸 (DOPA)。DOPA 拥有强大的粘附性能, 它既可以通过其酚羟基与金属离子、矿物表面形成络合键, 也能参与氢键和  $\pi$ - $\pi$  堆叠等多重分子相互作用。这种多样的粘附机制, 赋予贻贝足丝“跨材质粘合”的能力, 无论是玻璃、塑料、金属还是防水聚合物, 它都能牢牢粘上。此外, 贻贝粘附过程是一种程序化分泌和化学调控过程。例如, 名为 Mfp-3 和 Mfp-5 的足蛋白首先分泌, 负责与基底接触并排斥水分; 随后其他蛋白如 Mfp-1 形成外层保护; 在过程中, 贻贝还会调节局部 pH 值和氧化还原状态, 控制 DOPA 的氧化状态, 从而平衡粘附力和交联度。这一复杂的分子策略, 远远超出人工胶粘剂的能力边界, 也为材料科学带来了巨大启示。

Mfps 是海洋贻贝产生的一类蛋白质家族, 使它们能够在潮湿环境中附着于不同表面。贻贝卓越的粘附特性早在 20 世纪 60 年代就已被注意到<sup>[3]</sup>, 但直到 20 世纪末, Mfps 才被识别出来, 其独特的生物粘附特性也才得到认可。从那时起, 它们一



【图2】紫贻贝的足丝斑块蛋白的示意图 (a)<sup>[5]</sup> 和结构式 (b)<sup>[9]</sup>

直是众多研究的焦点, 旨在了解其粘附机制并将其应用于实际场景<sup>[4]</sup>。在贻贝粘附的生物过程中, 蛋白质由腺体分泌并迅速聚合形成丝线结构。丝线接触基质的一端扩展形成扁平的粘附斑块 (图 2a)<sup>[5]</sup>。丝线由多种蛋白质组成, 这些蛋白质不仅提供机械强度, 还包含 Mfps, 后者负责粘附和保护作用<sup>[6-7]</sup>。据估计, 移除加州贻贝 (*Mytilus californianus*) 所需的平均力为 250~300 N/只, 每条丝线的平均脱离力为 5~6 N<sup>[8]</sup>。

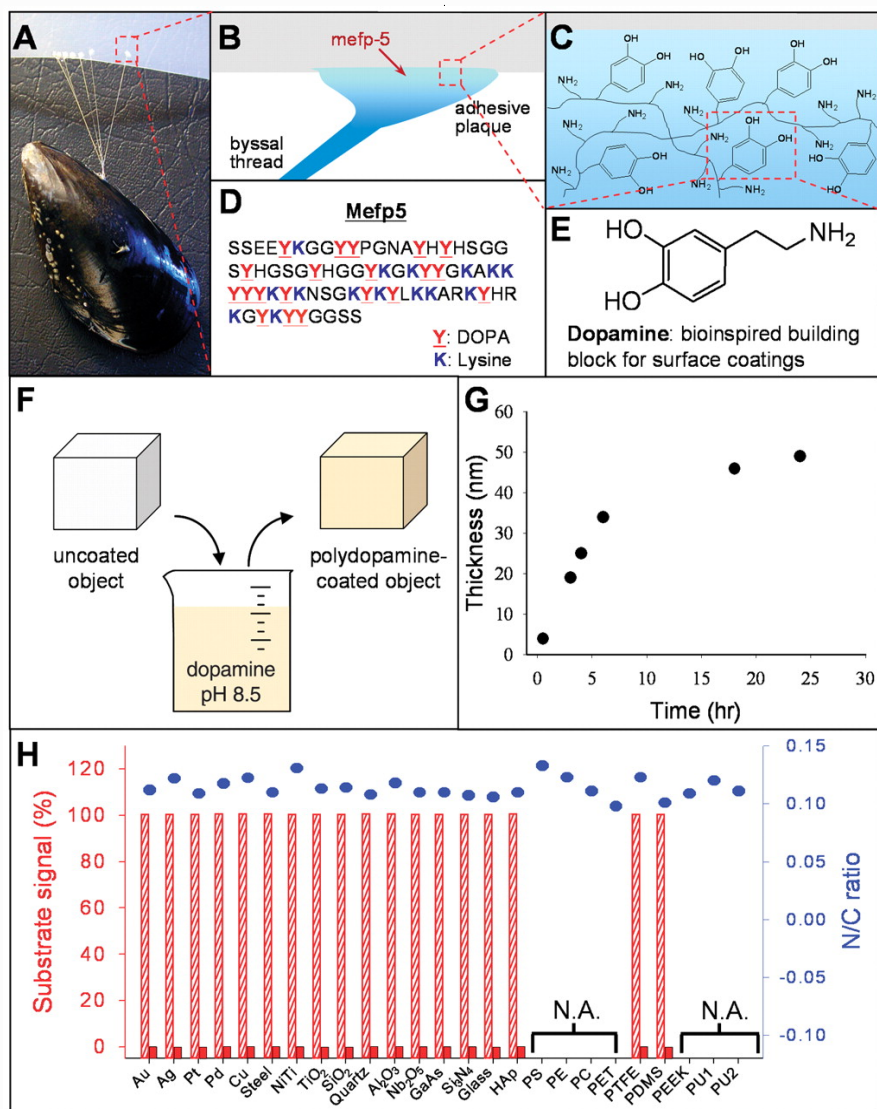
Mfps 粘附特性的主要成分是 DOPA 残基, 这是氨基酸酪氨酸的一种修饰形式<sup>[5]</sup>。由于共价和非共价相互作用的平衡, Mfps 中 DOPA 残基的粘附机制非常复杂。在 DOPA 的作用中, 非共价相互作用包括氢键、疏水 (斥水) 相互作用以及金属离子的配

位键。DOPA 中的羟基可与基质上的其他极性分子形成氢键。氢键虽比共价键弱, 但其在多个 DOPA 残基上的累积效应可显著提升整体粘附强度, 这有助于其吸附到黏膜组织<sup>[9]</sup>和羟基磷灰石 (HAP) 表面<sup>[10]</sup>。DOPA 的芳香环在粘附中也起着重要作用, 尤其是通过依赖  $\pi$ - $\pi$  键的相互作用 (图 2b)<sup>[11]</sup>。芳香环在分子平面上下含有离域  $\pi$  电子, 这些  $\pi$  电子可与另一个芳香环的  $\pi$  电子或表面可极化电子相互作用, 产生吸引力, 从而增强与芳香化合物<sup>[12]</sup> (如聚苯乙烯) 和金基质表面的内聚力<sup>[13]</sup>。DOPA 中的邻苯二酚基团可与金属离子 (尤其是水生环境中丰富的钙和铁离子) 形成配位键, 这种配位作用强且可逆, 有助于蛋白质交联并增强粘附斑块<sup>[14-15]</sup>。

这些疏水相互作用还涉及表面粘附, 因为疏水区域可与疏水性表面良好相互作用, 从而促进粘附。除了非共价相互作用外, 共价相互作用通常通过 DOPA 与基质上的官能团反应实现。例如, DOPA 可被氧化形成反应性醌中间体<sup>[16]</sup>, 随后与基质表面的亲核试剂 (如  $-NH_2$ 、 $-SH$ 、咪唑) 反应形成共价键<sup>[17]</sup>, 这一过程有助于粘附的长期稳定性。通过利用这些共价和非共价相互作用的平衡, 含 DOPA 的蛋白质能够牢固且持久地粘附于多种表面。这种双重机制也促成了基于 DOPA 粘附的多功能性, 使贻贝能够附着于水生环境中的各种基质。

### 3. 贻贝粘附研究的实际应用：从水下修复到生物医用

贻贝在潮湿的海洋环境中展现出的顽强“抓地力”, 源自其足丝中富含的一种特殊氨基酸——DOPA。这一分子具备强大的粘附能力, 即使在水下、油膜或光滑金属等复杂表面, 也能牢牢固定。科学家从中获得启发, 发展出一种名为“聚多巴胺 (Polydopamine, PDA)”的仿生材料<sup>[18]</sup>。令人惊讶的是, 这种材料只需在碱性条件下轻松聚合, 就能在玻璃、金属和塑料等多种材料表面自发形成一层极薄而稳定的功能涂层 (图 3)。更

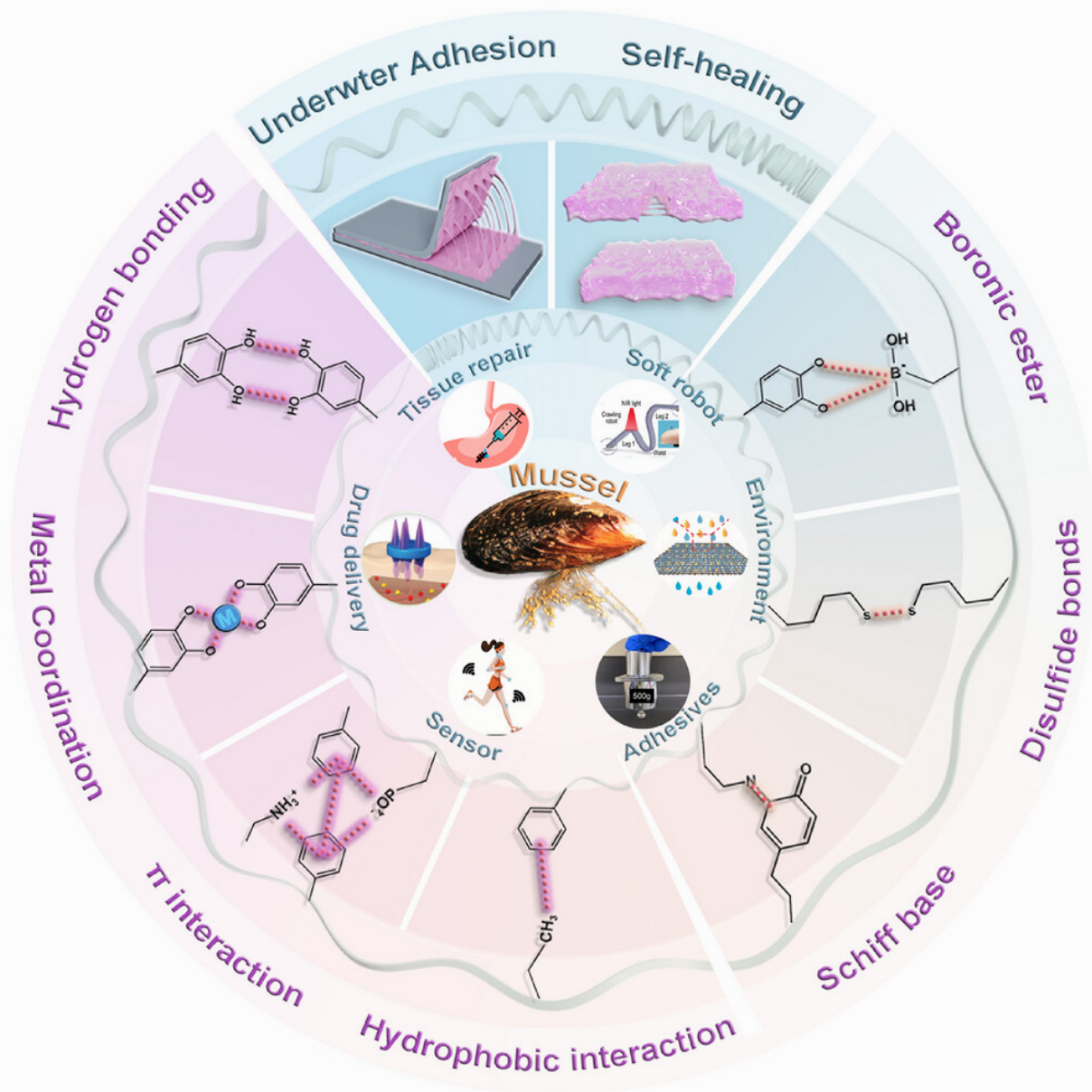


【图 3】贻贝粘附蛋白为灵感开发的表面功能化策略, 多巴胺 (DOPA) 及其衍生物在多功能涂层中的应用<sup>[18]</sup>

重要的是, 这一涂层不仅能单独存在, 还能作为平台与其他功能分子结合, 实现防污、抗腐蚀、生物相容和导电等多种性能的集成, 几乎就像给材料穿上一件“多功能外套”。这种受贻贝启发的表面化学, 不仅在材料科学和工程领域掀起研究热潮, 也为绿色制造和智能材料设计提供了新思路<sup>[19]</sup>。

贻贝的粘附机制不仅被用于解释自然现象, 更直接启发了多种新型材料的开发, 尤其是在潮湿环境下需要高粘附性能的领域。最引人注目的应用之一是医用生物粘合剂。传统外科手术缝合在某些组织部位难以操作, 如肺、心脏和眼角膜等潮湿、易活动的器官。贻贝仿生胶则能在





【图 4】用于设计具有水下粘附和自修复特性的先进功能材料的典型贻贝仿生分子相互作用示意图，及其在各个领域的应用<sup>[20]</sup>

血液和体液环境中实现快速粘合，不依赖缝线，具有优异的生物相容性和可降解性，已在动物实验和临床前研究中显示出良好效果。此外，在牙科、组织修复、可降解敷料和慢性伤口闭合等方

面，贻贝蛋白衍生胶体材料正逐步被应用。在材料工业方面，贻贝粘附机制被用于开发绿色防污涂层、水下修补胶和智能响应型材料等（图 4）。例如，在桥梁、水坝、管道等海洋工程设

施中，这些仿生材料有望替代有毒防污漆，实现环保与高效兼顾。甚至在能源领域，一些研究团队尝试将 DOPA 结构模块引入到锂电池粘结剂和柔性电子材料中，以提升其机械强度和稳定性，

展现出跨领域的应用潜力<sup>[20]</sup>。

贻贝粘附机制的研究，不仅推动了生物材料、化学工程、环境科学和临床医学的交叉发展，也为我们提供了理解自然界中“湿润界面粘附”的新范式。首先，它提醒我们材料性能不能只在理想条件下测试，而要关注极端环境中的表现。贻贝的“水下粘合”提示我们：最强韧的材料不一定是最硬的，而是最能适应环境的。其次，它推动了可持续材料开发。贻贝使用的蛋白质原料天然、可降解、对环境无害，提供了一

种“绿色工程”的思路：模仿自然而非对抗自然。最后，它激发了科学家在分子级别工程调控方面的灵感。贻贝足丝的构建过程就像一个微型的“施工现场”，不同蛋白像工种分工一样精准协调，这种思维已影响到合成生物学和分子制造的设计理念。贻贝这种小小的海洋生物，让我们意识到，许多重大科技突破的灵感，可能就藏在那些看似平凡的自然现象之中。

#### 4. 结论

贻贝作为一种生活在潮间带的海洋生物，其非凡的水下

粘附能力展现了自然界在极端环境中所进化出的复杂而高效的适应机制。通过对贻贝足丝和贻贝足蛋白等粘附成分的深入研究，科学家揭示了DOPA介导的多模态粘附机制，拓展了传统材料科学对水下胶粘剂的理解边界。这一研究不仅促进了绿色防污、智能材料和生物医用胶等领域的发展，也为科学家提供了以自然为师、从分子层级设计功能材料的灵感。贻贝的“水下建筑术”提醒我们，在科研与工程设计中，应更加重视与自然环境的协调共生，追求安全、高效和可持续的技术路径。

#### 参考文献：

- [1] Sivasundarampillai J, Youssef L, Priemel T, et al. A strong quick-release biointerface in mussels mediated by serotonergic cilia-based adhesion[J]. *Science*, 2023, 382(6672): 829-834.
- [2] Roberts E A, Newcomb L A, McCartha M M, et al. Resource allocation to a structural biomaterial: Induced production of byssal threads decreases growth of a marine mussel[J]. *Funct Ecol*, 2021, 35: 1222-1239.
- [3] Yonge C M. On the primitive significance of the byssus in the bivalvia and its effects in evolution[J]. *J Marine Biologic Assoc U K*, 1962, 42: 113-125.
- [4] Kord Forooshani P, Lee B P. Recent approaches in designing bioadhesive materials inspired by mussel adhesive protein[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2017, 55: 9-33.
- [5] Wei W, Yu J, Broomell C, et al. Hydrophobic enhancement of dopa-mediated adhesion in a mussel foot protein[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 135: 377-383.
- [6] Harrington W J H. Mussel beards: A coming of age[J]. *Chem Ind*, 1991, 17: 607-611.
- [7] Harrington W J H. Reverse engineering of bioadhesion in marine mussels[J]. *Annals New York Acad Sci*, 1999, 875: 301-309.

- [8] Bell G J M, Carrington E C. Mechanical design of mussel byssus: Material yield enhances attachment strength[J]. J Exp Biol, 1996, 199: 1005-1017.
- [9] Catron L H, Messersmith P B. Enhancement of poly(ethylene glycol) mucoadsorption by biomimetic end group functionalization[J]. Biointerphases, 2006, 1: 134-141.
- [10] OzhukilKollath V, Mullens S, Luyten J, et al. Effect of dopa and dopamine coupling on protein loading of hydroxyapatite[J]. Mater Technol, 2016, 31: 241-245.
- [11] Fu C, Wang Z, Zhou X, et al. Protein-based bioactive coatings: From nanoarchitectonics to applications[J]. Chem Soc Rev, 2024, 53: 1514-1551.
- [12] Li Y, Qin M, Li Y, et al. Single molecule evidence for the adaptive binding of dopa to different wet surfaces[J]. Langmuir, 2014, 30: 4358-4366.
- [13] Weinhold S S, Temirov R, Temirov R, et al. Structure and bonding of the multifunctional amino acid L-DOPA on Au(110)[J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 23756-23769.
- [14] Degtyar E, Harrington M J, Politi Y, et al. The mechanical role of metal ions in biogenic protein-based materials[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53: 12026-12044.
- [15] Heidarian P, Kouzani A Z, Kaynak A, et al. Rational design of mussel-inspired hydrogels with dynamic catecholato-metal coordination bonds[J]. Macromol Rapid Commun, 2020, 41: 2000215.
- [16] Yang P, Zhu F, Zhang Z, et al. Stimuli-responsive polydopamine-based smart materials[J]. Chem Soc Rev, 2021, 50: 8319-8343.
- [17] Lee S N F, Messersmith P B. Single-molecule mechanics of mussel adhesion[J]. Proc National Acad Sci, 2006, 103: 12999-13003.
- [18] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318: 426-430.
- [19] 王贵学, 兰华林, 王溢, 等. 贻贝粘蛋白的粘附成膜机理及应用研究进展[J]. 功能材料, 2014, 45(14): 14013-14020.
- [20] Huang P, Zhang H, Zeng H. Mussel-inspired molecular strategies for fabricating functional materials with underwater adhesion and self-healing properties[J]. Adv Mater, 2023, 35: 2501542.