

纳米二氧化钛喷液在空气净化过程中的抗菌抗病毒性能研究

余晓兰¹ 刘刚¹ 张鹏¹ 徐瑞芬² 黄秋婷² 叶晶磊² 白亚敏² 胡伟康²

1 北京化工大学生命科学与技术学院

2 北京化大天瑞纳米材料技术有限公司

摘要: 本文根据空气净化的特点, 考察了两种纳米二氧化钛喷液在净化空气过程中的抗菌、抗病毒以及降解有毒物质甲醛的作用。试验表明, A、B两类纳米TiO₂喷液对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的杀灭率均在99%以上, 对白色念珠菌、枯草芽孢杆菌和乙肝表面抗原具有破坏作用, 在8小时内, 能有效降解空气中的污染物甲醛, 并且抗菌净化效果持久

关键词: 纳米TiO₂ 喷液 抗菌 空气净化 抗病毒

Study on Antibacterial and Antivirus Property of TiO₂ Nanometer Spray in Air Cleaning

YU Xiaolan¹, LIU Gang¹, ZHANG Peng¹

XU Ruifen², HUANG Qiuting², YE Jinglei², BAI Yamin², HU Weikang²

1 College of Biotechnology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

2 Beijing H.D TechRay Nanomaterials Co., Ltd., Beijing 100089, China

Abstract: According to the character of air cleaning, this paper has discussed the antibacterial, antivirus and degradation property of TiO₂ nanometer spray in air cleaning. The results demonstrated that the killing rate of Staphylococcus aureus, Escherichia coli were over 99%. Bacillus subtilis var. niger, Candida albicans and hepatitis B antigen(HbsAg) were destroyed to a certain extent with the effect of them. They can be used for reducing and decomposing the formaldehyde in the indoor air.

Key words: TiO₂ nanometer; Spray; Air cleaning; Antibacterial; Antivirus

随着环境污染的日益严重, 室内空气卫生净化消毒得到人们的普遍关注。但是传统的空气净化消毒方法如过滤除菌、紫外线辐射消毒、臭氧消毒等处理方式因为存在或是投资较大难以普遍使用、或是对人体有害、或是实际效果不理想等缺陷, 已经不能满足现代空气净化的要求, 因此需要使用新的材料和方法。纳米TiO₂作为一种光催化半导体无机抗菌剂, 具有广谱抗菌功能, 能抑制和杀灭微生物及除臭、防霉、消毒的作用, 它不仅能消灭细菌而且攻击细菌的外层细胞壁穿透细胞膜结构, 彻底分解细菌, 去除内毒素排除二次污染。同时, 纳米TiO₂的催化作用能分解破坏空气中甲醛等绝大多数有害气体, 而其本身化学性质稳定且对人体和环境无害, 光催化作用持久, 因而越来越得到世人青睐^[1,2,3]。我们研制两种新型的纳米TiO₂喷液, 并在实验室对其在空气净化应用中的除菌、除甲醛效果进行了试验观察, 现将结果报告如下。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 喷液

A、B两种纳米TiO₂喷液(北京化大天瑞纳米材料技术有限公司提供)

1.1.2 抗菌实验

枯草芽孢黑色变种芽孢(ATCC9372株)、金黄色葡萄球菌(ATCC6538株)、大肠杆菌(ATCC8099株)、白色念珠菌(ATCC10231株);金黄色葡萄球菌和大肠杆菌菌悬液的制备参照中华人民共和国卫生部2002年(消毒技术规范)执行,制备成 1.0×10^5 - 1.0×10^6 cfu/ml菌悬液备用,将芽孢杆菌芽孢用PBS缓冲液稀释至一定浓度,工作浓度为 1.0×10^5 - 1.0×10^6 cfu/ml;营养琼脂培养基、营养肉汤培养基;磷酸盐缓冲液(PBS, 0.03mol/L, pH7.2~7.4)等

1.1.3 乙肝表面抗原破坏性实验

HbsAg贮存液用超纯水稀释至0.1mg/ml,使其工作浓度为试剂盒灵敏度的10000倍,满足测定要求;Bio-RAD 550酶标仪等

1.1.4 甲醛降解率测定实验

分析纯甲醛溶液;自制600mm × 600mm × 600mm环境气候舱;空气采样器;吸收瓶;722分光光度计;灌装机等

1.2 试验方法

1.2.1 抗菌实验

参照中华人民共和国卫生部2002年《消毒技术规范》,即在5 × 5cm的玻璃片上涂布0.15ml的纳米TiO₂喷液待其自然干燥后取0.1ml菌液涂布其上,作用24小时后洗菌进行菌落计数培养。对照组样本为不加纳米TiO₂喷液的菌悬液,试验组和对照组样本稀释后采用倾注法活菌培养计数并计算杀灭率:

杀灭率(%) = (对照组活菌浓度 - 试验组活菌浓度) / 对照组活菌浓度 × 100%

1.2.2 乙肝表面抗原破坏性实验

参照中华人民共和国卫生部1999年《消毒技术规范》执行,将纳米TiO₂喷液均匀涂布在玻璃板上干燥,取0.1mg/ml乙肝表面抗原溶液0.1ml均匀涂布在盖玻片上,均匀涂开,放置在培养箱内日光灯光照24h后,于1ml缓冲液中洗涤,取上清液,采用双抗夹心二步法上酶标仪测定OD值。对照组样品为不加纳米TiO₂喷液的HbsAg悬液。以所测得的平均OD值计算S/N值,比值≥2.1者为HbsAg阳性。当对照组样品为阳性而试验组样品为阴性时,我们认为纳米TiO₂喷液对HbsAg有破坏作用。

S/N = 试验组样本平均OD值 / 阴性对照样本平均OD值

1.2.3 甲醛降解率测定实验

参照GB/T15516-1995《空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》执行,将均匀涂布纳米TiO₂喷液的试验样板置于温度为23 ± 2℃,湿度为50 ± 5%的封闭环境气候舱内,通过加热气化仪将1 μl甲醛溶液气化后注入环境气候舱并充分混合均匀(约30min),每隔1小时抽取环境气候舱的气体检测其中甲醛的含量,对照组为不加纳米TiO₂喷液的样板。

甲醛降解率_n(%) = (对照组甲醛含量₀ - 试验组甲醛含量_n) / 对照组甲醛含量₀ × 100%

式中:n=0、1、2、3、4……为抽取时间,本实验取定前8小时测降解率

2 试验结果及分析

2.1 抗菌实验结果

对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、白色念珠菌及枯草芽孢黑色变种芽孢的杀灭效果如表1, 2所示,由表1, 2的数据可以看出,该纳米TiO₂喷液在可见光及常温下均具有很强的抗菌抑菌能力,并且纳米TiO₂喷液A对大肠杆菌,金黄色葡萄球菌及白色念珠菌的杀灭率均在99%以上

表1 纳米TiO₂喷液A杀菌效果测定

微生物菌株	空白菌落数 (cfu/ml)	24h存活菌落数 (cfu/ml)	杀菌率 (%)
大肠杆菌ATCC8099	5.39 × 10 ⁵	2.70 × 10 ³	99.5
金黄色葡萄球菌 ATCC6538	3.28 × 10 ⁵	0	100
白色念珠菌 ATCC10231	2.01 × 10 ⁵	0	100
枯草杆菌黑色变种芽孢 ATCC9372	2.76 × 10 ⁵	1.06 × 10 ⁵	61.8

注：取菌液在玻璃片上涂膜作用24小时，空白为不涂膜玻璃片24小时

表2 纳米TiO₂喷液B杀菌效果测定

微生物菌株	空白菌落数 (cfu/ml)	24h存活菌落数 (cfu/ml)	杀菌率 (%)
大肠杆菌 ATCC8099	3.76 × 10 ³	0	100
金黄色葡萄球菌 ATCC6538	6.285 × 10 ²	1.7	99.7
白色念珠菌 ATCC10231	1.02 × 10 ²	22.3	78.1

注：取菌液在玻璃片上涂膜作用24小时，空白为不涂膜玻璃片24小时

2.2 乙肝表面抗原破坏性实验结果

以HbsAg为对象研究了纳米TiO₂喷液的抗病毒性能，结果如表3所示，发现在可见光条件，与对照相比，纳米TiO₂喷液A、B对HbsAg具有很好的破坏作用，并且纳米TiO₂喷液B能使HbsAg由阳性转为阴性，效果明显。

表3 纳米TiO₂喷液A乙肝表面抗原破坏性实验结果

	标准阴性对照物	标准阳性对照物	实验对照1 (抗原悬液)	实验对照2 (玻璃+抗原)	喷液A	喷液B
OD	0.021(-)	2.561(+)	2.900(+)	0.861(+)	0.525 (+)	0.037(-)
S/N			138.1(+)	41(+)	25 (+)	1.76(-)

备注：+表示阳性，-表示阴性。

2.3 甲醛降解实验结果

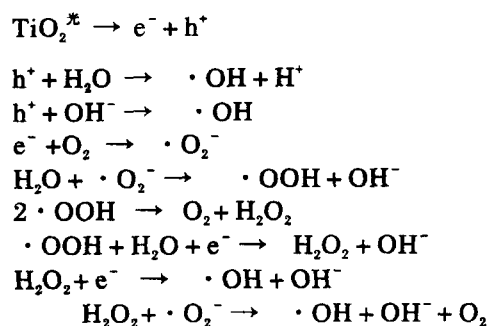
以甲醛为对象考察纳米TiO₂喷液对空气中有毒物质的降解性能，结果如表4所示，可以看出在室温条件下，两种纳米TiO₂喷液均能有效降解甲醛并且作用相对稳定持久

表4 纳米TiO₂喷液A对甲醛的降解实验结果

时间 (h)	1	2	3	4	5	6	7	8
喷液A降解率 (%)	94.9	93.3	93.7	94.2	93.3	91.7	91.7	92.6
喷液B降解率 (%)	94.5	96.1	94.3	96.1	95.5	95.0	95.4	95.3

2.4 纳米TiO₂光催化机理

纳米TiO₂是基于光催化反应使有机物分解而具有抗菌、抗病毒及净化效果的，超细微的TiO₂在水和空气体系中，在太阳光尤其是紫外线的照射下，被激活产生带负电的电子(e⁻)和带正电的空穴(h⁺)发生下面系列反应，形成空穴-电子对



这些空穴-电子对与其表面吸附的H₂O或OH⁻和O₂作用生成羟基自由基·OH和超氧阴离子自由基·O₂⁻，新生成的这两种自由基具有很强的化学活性，能与多数有机物反应（氧化），因而能有效分解破坏空气中多种有毒气体，当遇到细菌时可直接攻击细菌的细胞壁、细胞膜或细胞内的组成成分^[4, 5]。另外，这些活性氧类还可以导致DNA链中的碱基之间的磷酸二酯键的断裂，引起DNA分子的单股或双股断裂，破坏DNA双螺旋结构，从而破坏微生物细胞的DNA复制而紊乱细胞的代谢。

3 结论

A、B两种纳米TiO₂喷液作为新型的空气净化抗菌剂，在可见光及室温下对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌的杀灭率均在99%以上，对枯草芽孢杆菌、白色念珠菌和乙肝表面抗原具有破坏作用，在8小时内，能有效降解空气中的污染物甲醛，具有广谱抗菌功能，能抑制和杀灭微生物及除臭、防霉、消毒的作用，具杀菌彻底性和抗菌长效性。

该纳米TiO₂粉体经中国预防医学科学院消毒检测中心检测：急性经口毒性试验，对雌、雄性小鼠经口LD50均大于10000mg/kg体重，属于实际无毒级；皮肤刺激试验，一次接触动物未引起动物皮肤刺激反应，属于无刺激性；眼刺激试验，对家兔眼睛未呈现刺激反应，属于无刺激性；蓄积毒性试验-剂量递增蓄积系数法，对动物蓄积系数K5，属于弱蓄积毒性；小鼠骨髓嗜多染红细胞微核试验，对小鼠骨髓染色体未呈现致畸变作用。

一般纳米TiO₂需紫外光照射时方具有较明显的杀菌效果，该纳米TiO₂喷液将光催化的光源宽化到可见光区域，在可见光区便具有良好的抗菌性能，从而避免使用成本高、能耗大的人造光源进行反应，降低了运行费用，同时也可降低工业化的设计难度，在空气净化领域具有巨大的发展潜力和应用前景。

（参考文献略）