维普资讯 http://www.cqvip.com

第19卷6期
2004年11月

中国病毒学
VIROLOGICA SINICA

19（6）：639-641
November 2004

光催化纳米 TiO_2 抗乙型肝炎病毒效果的实验研究

冯晏萌[1]，霍细香[2]，肖红雨[2]，龚镇奎[2**]

（1.武汉大学生命科学学院，湖北武汉 430072；2.湖北省疾病控制中心传染病所病毒部，湖北武汉 430072）

Effect of Anti-HBV of The Thin Titanium Oxide Plate Photocatalyst

Feng Yan-meng[1]，Huo Xi-xiang[2]，Xiao Hong-yu[2]，Gong Zhen-kui[2**]

(1. College of Life Science,Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Hubei Institute for Infevtious Disease Control and Prevention, Wuhan 430079, China)

Abstract: In this essay the destructive rates of HBsAg, the surface antigen of HBV, exposed to different light sources and photocatalysed time on both TiO_2 ceramic plate and Ni net were investigated, the effect of anti-HBV of TiO_2 was discussed under different light condition.The result demonstrated that ceramic TiO_2 plate has 87.50% destructive rate under high Hg lamp irradiation(8μW/cm^2) after 4 hours, while the controlled normal ceramic almost had no influence to HBsAg. Also the result indicated that under indirect sunlight(20μW/cm^2) for 4 hours, plate with TiO_2 destroyed 93.75% of the HBsAg but the ordinary plate destroyed 87.50%.The Ni net with TiO_2, when placed under ultraviolet irradiation (480μW/cm^2)for 2,5,10 minutes destructive rates to HBsAg were 99.80%, 99.90%, and 100% respectively, but the controlled net without TiO_2 thin film showed only 93.75% even after 10 minutes under the same ultraviolet.

Key words: Titanium Oxide; Photocatalyst; HBsAg destruction

关键词：纳米 TiO_2；光催化；HBsAg 失活

中图分类号：R373　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1003-5125（2004）06-0639-03

纳米 TiO_2 在光催化下能产生活性羟基，超氧离子（$\cdot O_2^-$），过氧羟基（·OOH）和过氧化氢，这些产物具有很强的氧化性，因而具有广谱杀菌功能[1]。目前国内外已广泛用于陶瓷洁具、玻璃表面、瓷砖釉面、水处理、空气净化等[2~8]，但纳米 TiO_2 在光催化下是否具有抗病毒的作用，目前尚未见报道。本文以载有纳米 TiO_2 的陶瓷碟（以下简称纳米瓷碟）和发泡镍网（以下简称纳米镍网）为材料，对纳米 TiO_2 复合材料在不同光源照射下杀灭乙型肝炎病毒（HBV）的效果进行了实验研究，取得了令人满意的结果。

1 材料和方法

1.1 实验材料

纳米瓷碟和普通瓷碟由武汉大学化学及分子科学学院红外材料研究室昝凌博士提供，纳米瓷碟是在普通瓷碟的表面涂上纳米 TiO_2，经 800℃烧烤而成。纳米镍网和普通镍网由武汉吉星环保科技有限公司杨和平总工提供。纳米镍网是将纳米 TiO_2 粉末喷涂固定，在发泡镍网上制成。纯化的乙型肝炎病毒表面抗原（HBsAg），由武汉生物制品所提供，原液的 ELISA 效价为 1∶409600。HBsAg ELISA 检测试剂为本实验室制备。辐照计、紫外辐照计由北京师范大学光电仪器厂生产。

1.2 纳米瓷碟灭活 HBV

参照中华人民共和国卫生部《消毒技术规范》，用 HBsAg 破坏率间接反映对 HBV 的灭活效果。取纳米瓷碟 3 个，普通瓷碟 2 个，每个瓷碟上用记号笔画出 1 个 4×5 cm^2 的待染区；分别取 0.1mLHBsAg 稀释液（ELISA 效价为 1∶6400）均匀涂满 5 个瓷

收稿日期：2004-05-17，修回日期：2004-07-19
作者简介：冯晏萌（1983-），女，湖北省籍，大学本科生。
** 通讯作者：龚镇奎（1944-），男，湖北省籍，研究员，从事医学病毒学方面的研究。
Corresponding author. Tel:027- 87652009；Email: fengyanmeng@hotmail.com

维普资讯 http://www.cqvip.co

碟的待染区；将其中1个纳米瓷碟避光放置，另外4个瓷碟分为两组（1个纳米瓷碟和1个普通瓷碟为一组）。1组放在高压汞灯下（碟面平均辐照度为165μw/cm^2,紫外线强度为8μw/cm^2）照射，另1组放在非直射阳光下（平均辐照度481μw/cm^2，紫外线强度为20 μw/cm^2）照射，4h后，分别用1mLPBS(0.01mol/L, pH7.2)充分擦洗5个瓷碟待染区，收集洗液，用HBsAg ELISA检测试剂检测每份洗涤液的HBsAg效价，并按下述公式计算HBsAg的破坏率：

$$非破坏率（\%）=\frac{N_0-N_t}{N_0}\times 100\%$$

（N_0：非照射纳米瓷碟洗液中的HBsAg效价，N_t：光照后纳米瓷碟洗液中的HBsAg效价，N_c：光照后普通瓷碟洗液中的HBsAg效价）

1.3 纳米镍网灭活HBV

将纳米镍网和普通镍网裁剪成2×2cm^{2}的方块，在4块纳米镍网和1块普通镍网上分别均匀涂染50μL HBsAg原液（ELISA效价为1∶409600）。将1块纳米镍网置遮光处放置10mins，另外4块镍网悬吊在2只8w的紫外灯之间，网面的紫外线强度为480μw/cm^2，分别在照射2、5、10mins后取下3块纳米镍网，在10mins后取下普通镍网，将5块镍网分别浸泡在5mL的PBS中，振荡洗脱10mins，用HBsAg ELISA试剂分别检测各洗液中HBsAg效价，然后按上述公式计算在紫外线照射下不同时间对HBsAg的破坏率。

2 结果

2.1 纳米瓷碟在高汞灯照射下对HBV的灭活效果

非光照下纳米瓷碟洗液（N_0），光照4h后纳米瓷碟洗液（N_t）和光照4h后普通瓷碟洗液（Nc）中HBsAg的效价分别为1∶3200、1∶400、1∶3200（见表1）。纳米瓷碟在高汞灯照射下（紫外线强度8μw/cm^2）4h对HBsAg的破坏率为87.50%，普通瓷碟在同样条件下HBsAg几乎不被破坏。

表1 纳米瓷碟在高压汞灯下照射4h对HBsAg的破坏情况

Table1 Destruction effect of HBsAg after 4h under high Hg lamp on TiO_2 ceramic plate

Eluate	Eluate dilute degree（×）								Eluate (PBS) contrast	HBsAg titer
	100	200	400	800	1600	3200	6400	12800		
N_0	+	+	+	+	+	+	±	-	-	1∶3200
N_t	+	+	+	±	-	-	-	-	-	1∶400
N_c	+	+	+	+	+	+	-	-	-	1∶3200

Note: N_0, HBsAg titer in TiO_2 ceramic plate eluate dilution without light exposure; N_t, HBsAg titer in TiO_2 ceramic plate eluate dilution after light exposure; N_c, HBsAg titer in normal plate eluate dilution after light exposure.

2.2 纳米瓷碟在非直射阳光下对HBV的灭活效果

非光照下纳米瓷碟对HBsAg几乎无破坏作用，光照4h后破坏率为93.75%，普通瓷碟在同样条件下的破坏率为87.50%（见表2）。

表2 纳米瓷碟在非直射阳光下照射4h对HBsAg的破坏情况

Table 2 Destruction effect of HBsAg after 4h under indirect sunlight on TiO_2 ceramic plate

Eluate	Eluate dilute degree（×）								Eluate (PBS) contrast	HBsAg titer
	100	200	400	800	1600	3200	6400	12800		
N_0	+	+	+	+	+	+	-	-	-	3200
N_t	+	+	±	-	-	-	-	-	-	1∶200
N_c	+	+	+	±	-	-	-	-	-	1∶400

Note: N_0, HBsAg titer in TiO_2 ceramic plate eluate dilution without light exposure; N_t, HBsAg titer in TiO_2 ceramic plate eluate dilution after light exposure; N_c, HBsAg titer in normal plate eluate dilution after light exposure.

2.3 纳米镍网在紫外灯照射下对HBV灭活效果

涂染HBsAg的纳米镍网在紫外线照射下，2、5、10mins后洗脱液中HBsAg的效价分别为1∶800、1∶400和<1∶100；非照射下的洗脱液（N_0）HBsAg的效价为1∶409600；普通镍网在紫外线照射10mins后洗脱液中HBsAg的效价为1∶102400(见表3)。经计算，纳米镍网在紫外线照射下对HBsAg的破坏率：2mins为99.80%，5min为99.90 %，10mins约为100%；普通镍网在紫外线照射10mins后的破坏率为93.75%。

表3 纳米镍网在紫外灯照射下对HBsAg的破坏情况

Table3 Destruction effect of HBsAg under ultra-violet on Ni net with TiO_2

Eluate	Eluate dilute degree (×)														HBsAg titer
	100	200	400	800	1600	3200	6400	12800	25600	52100	102400	204800	409600	819200	
N_0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	1∶409600
N_{t-2}	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1∶800
N_{t-5}	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1∶400
N_{t-10}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1∶100
N_c	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	1∶25600

Note: N_0, HBsAg titer in Ni net with TiO_2 eluate dilution without light exposure; N_{t-2}, HBsAg titer in Ni net with TiO_2 eluate dilution after light exposure for 2 minutes; N_{t-5}, HBsAg titer in Ni net with TiO_2 eluate dilution after light exposure for 5 minutes; N_{t-10}, HbsAg titer in Ni net with TiO_2 eluate dilution after light exposure for 10 minutes; N_c, HBsAg titer in normal Ni net eluate dilution after light exposure。

维普资讯 http://www.cqvip.com

3 讨论

TiO_2 被光照射后产生电子（e^-）一空穴（h+）对，与表面吸附的 OH^- 和 O_2 作用生成的活性羟基（·OH）、超氧离子（$\cdot O_2^-$）、过氧羟基（·OOH）和过氧化氢（H_2O_2），具很强的氧化性，因而具有氧化、杀灭微生物的功效。纳米级的 TiO_2 粉末，依表面积增大，其杀灭作用也随之增强。我国卫生部颁发的《消毒技术规范》指出："对于无法人工培养也无适宜易感动物的微生物，有时可用抗原破坏试验间接进行消毒效果观察。目前，我国使用最多的是以乙型肝炎表面抗原（HBsAg）抗原性破坏试验间接反映对该肝炎病毒的灭活效果。"纳米 TiO_2 在光催化下抗菌效果的研究报道较多。但到目前为止尚未见抗病毒效果的报道。本文参照卫生部《消毒技术规范》，设计了检测 TiO_2 纳米材料在不同光源和不同照射时间破坏 HBsAg 效果的实验程序。考虑到 TiO_2 纳米材料对蛋白质（HBsAg）可能存在一定的非选择性吸附作用，因而在设立对照组时，除非 TiO_2 纳米材料在相同光照下的对照（Nc）外，还设立了纳米材料在非光照条件下（遮光）的对照（N_0），并以其洗脱液中 HBsAg 的效价作为基数来进行破坏率的计算，以排除因吸附产生的误差。从本试验结果来看，TiO_2 纳米材料在高汞灯照射（紫外线强度 8μw/cm^2）、非直射阳光（紫外线强度 20μw/cm^2）和紫外灯（紫外线强度 480μw/cm^2）照射下，对 HBsAg 具有良好的破坏作用，特别是在强紫外线照射下，2mins 破坏率达 99.80%，5mins 达 99.90%，10mins 几乎达 100%。而非 TiO_2 纳米材料在同样强度的紫外线照射 10mins 后破坏率只有 93.75%(主要是紫外线的杀灭作用)。市场上已有用纳米 TiO_2 光催化复合材料制作的陶瓷餐具、室内装修材料等产品，纳米 TiO_2 复合材料在污水处理、环境保护方面也有广泛用途。用载纳米 TiO_2 镍网和紫外灯为主要元件的空气净化装置也已用于公共场所和医院的室内空气消毒。本项研究结果表明，这类产品不仅在防止细菌性疾病的传播中起作用，而且在防止病毒性疾病的传播方面也将发挥重要作用。

参考文献

[1] 李凤生，杨 毅，马振叶，等. 纳米功能复合材料及应用[M]. 第一版. 北京:国防工业出版社. 2003.

[2] Chang W, Lin W Y. Bactericidal Activity of TiO_2 photocatalyst in aqueous media: a solar-assisted water disinfection system [J]. Environ Sci Techol, 1994, 28(5): 934-938.

[3] kayano S, Yoshihiko K. Bactericidal and detoxification effects of TiO_2 thin film photocatalysts[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(5): 726-728.

[4] 徐 瑛，杨增新，李志华，等. 二氧化钛复合微粉的抗药性能研究[J]. 功能材料, 2002, 33(6): 682-683.

[5] 于向阳. TiO_2 光催化抗菌材料[J]. 玻璃与陶瓷, 2000, 28(4):42-47.

[6] 邱星林，徐安武. 纳米级 TiO_2 光催化净化大气的环保涂料研制[J]. 新型建筑材料, 2001, 5：1.

[7] 王光辉. 纳米 TiO_2 光催化技术及其在环境污染治理中的应用[J]. 环境科学技术，2001, 6：8-20.

[8] 黄惠莉，黄妙良.TiO_2光催化薄膜在陶瓷器具上抗菌效果的研究[J]. 应用化学, 2002, 19(1)：48-52.