

研究与开发

杉木负载二氧化钛薄膜的抗菌性能

黄素涌¹, 李凯夫²

(1. 西南林学院, 云南昆明 650224; 2. 华南农业大学, 广东广州 510642)

摘要: 采用微波辅助液相沉积法(MWLPD)制备二氧化钛(TiO_2)薄膜,并将此 TiO_2 薄膜负载于杉木表面。微生物抗菌测试结果证明,负载 TiO_2 薄膜的杉木,在一年内具有显著而广谱、稳定而持久的抗菌性能,而且其抗菌性能受光源和温度的影响。

关键词: 微波辅助液相沉积(MWLPD)法; 杉木; TiO_2 ; 抗菌率; 抗菌性能

中图分类号: S782.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2010)05-0014-03

Antibacterial Property of a Titanium-Dioxide Coated Chinese Fir

HUANG Su-yong¹, LI Kai-fu²

(1. Southwest Forestry College, Kunming 650224, Yunnan, China;

2. South China Agricultural University, Guangzhou 510642, Guangdong, China)

Abstract: The microwave liquid phase deposition(MWLPD) method is widely used to make films in the glass, ceramic, and metal industries. The authors applied this method to coat TiO_2 on solid Chinese Fir after which the antibacterial performance of the resulting composite was evaluated. Results showed that during a one year test this TiO_2 coated Chinese Fir sample exhibited prominent, broad-spectrum and long-lasting antibacterial performance, but was also influenced by light exposure and temperature.

Key words: microwave liquid phase deposition(MWLPD) method; Chinese Fir; titanium dioxide (TiO_2); antibacterial rate; antibacterial property

液相沉积法(Liquid phase deposition, LPD)是1988年发现的一种湿化学制备法^[1],近年来得到快速发展。液相沉积法的基本原理是从过饱和溶液中自发析出晶体,通过溶液中的配位体置换,驱动反应液中金属氟化物的水解平衡移动,使析出的金属氧化物不拘表面积、表面形状,均一地沉积在与溶液接触的基体表面。液相沉积法只能在有一-OH的基体表面上成膜^[2-7],在玻璃、陶瓷、金属等材料的功能性薄膜制备中已有应用,但在木材工业中尚未见相关应用报道。

微波辅助液相沉积法(Microwave liquid phase

deposition, MWLPD)是在进行液相沉积反应时,给整个体系加以微波辐照,以加快沉积反应速率,促使 TiO_2 薄膜在沉积过程中直接晶化而无需高温热处理,实现在木材等不耐热材料上负载 TiO_2 薄膜。

木材及其制品大量用于公共环境,往往成为微生物和细菌繁殖的温床,因此,用抗菌剂增强木材表面的抗菌性能,对延长木材使用寿命、提高木材利用价值,具有重要的现实意义^[8]。 TiO_2 是目前最常见的光催化性抗菌剂,毒性低,对人体安全,具有即效和持久的抗菌性能,成为抗菌材料研究的热点^[9-11],但在木材工业中的应用极少。

杉木(*Cunninghamia lanceolata*)是我国南方主要人工速生林树种,但目前利用水平不高,加工增值较低。引进纳米技术,可以改善和增加杉木的功能,为杉木产业增值利用开辟新径。

收稿日期: 2009-10-23; 修改日期: 2010-07-17

基金项目: 云南省自然科学基金(2009CD067); 西南林学院木材科学与技术省级重点学科(XKZ200903)。

作者简介: 黄素涌(1973—),女,西南林学院讲师。

笔者尝试将采用微波辅助液相沉积法制备的 TiO_2 薄膜,负载于杉木表面,并对该载膜杉木的抗菌性能进行了测评,旨在改进和增加杉木的功能,拓展杉木的利用途径。

1 材料与方法

1.1 材料

1) 菌种、培养基及洗脱液:大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*) NICBPB 44113-5、鼠伤寒沙门氏菌(*Salmonella*) NICBPB50115,购自中国药品和生物制品检定所;金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*) 26003,购自中国医学细菌保藏管理中心;枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*),华南农业大学农学院微生物实验室提供。

采用LB培养基和LB培养液。菌悬液初始pH值为7.0~7.2,选取0.1 mol/L的NaOH溶液或0.1 mol/L的HCL溶液灭菌后调节。洗脱液为0.8%生理盐水。

菌种的保藏、活化,菌悬液的配制、培养,均按微生物学常规方法进行。

2) 杉木:采自广东江门,30~35年生,伐倒后直接截断剖成小木方,取边材制成20 mm×20 mm×0.2 mm的小试样。

1.2 设备

1) 微生物试验:恒温培养箱,光照培养箱,冷藏箱,振荡培养箱,光电比色计,超净工作台,压力蒸汽灭菌器,电热干燥箱,荧光高压汞灯,自滤色紫外线灯等。

2) TiO_2 微粒晶相与粒度分析:D/Max-A型X射线多晶衍射仪(日本产)。

1.3 方法

1.3.1 负载 TiO_2 薄膜杉木试样的制备

以氟钛酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 和硼酸 H_3BO_3 为原料,按一定配比制成溶液。将木材样品浸入溶液中,并辅以超声波振荡和微波加热,溶液温度保持在80℃以下,形成并析出的 TiO_2 晶体附着于木材样品表面,再经微波处理,制得载膜杉木试样。经X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试计算,膜层上 TiO_2 晶体微粒的粒径平均值为28.3 nm。

1.3.2 试验条件的设定

1) 菌种选择:通常,典型的革兰氏阳性细菌(金黄色葡萄球菌)可以作为细菌繁殖体中化脓菌的代表,典型的革兰氏阴性细菌(大肠埃希氏菌)可以作为

细菌繁殖体中肠道菌的代表,枯草杆菌可以作为细菌芽孢的代表,沙门氏菌是典型的伤寒致病菌。菌种的试验结果基本可以反映材料的广谱抗菌性。

2) 光照条件:纳米 TiO_2 的抗菌机理是基于光催化反应,光催化作用和效果与光源紧密相关。故本试验考察了紫外光灯、高压汞灯、自然光(自然状态,不使用任何光源)、日光灯以及微光(用半透明深色布遮盖培养箱门,不使用光源)等条件下,载膜试样对大肠埃希氏菌的抗菌性能。试验中未特别说明光源种类处,为自然光或日光灯条件。

3) 温度条件:37℃是细菌最适宜的生长温度,随温度降低,细菌活性会逐渐减弱。本试验设定了10、20、30、37℃等条件,测试载膜试样对大肠埃希氏菌的抗菌性能。

1.3.3 试样抗菌性能的评价

由于目前尚无木材抗菌性检测和评价的相关国家标准,本试验借鉴塑料、陶瓷的抗菌标准,参考相关文献^[12-14],采用两种方法评价试样的抗菌性。

1) 菌悬液光密度值(optical density, OD)测定:在同等条件下,OD值降低,表示微生物总量减少,即抗菌性增强。

具体操作为:

① 将对照杉木和载膜杉木的试样灭菌,并在紫外灯下照射0.5 h后,放入灭菌锥形瓶中;

② 加入菌悬液和培养液,置于振荡培养箱中,在 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下,振荡培养(开启箱内日光灯);

③ 培养时间达12 h和24 h时,测定溶液的OD值,比较菌悬液浓度变化。

增加一组空白对照试验,即瓶内不放任何试样,只加入菌悬液和培养液。重复3次试验,计算测试结果的平均值。

2) 平板培养活菌计数:参考GB/T 4789.2-2003《食品卫生微生物学检验菌落总数测定》,测定微生物菌落总数,并以抗菌率为指标,评价载膜杉木相对于杉木自身的抗菌性能。

抗菌率(%)=(对照杉木组菌落数-载膜杉木组菌落数)/对照杉木组菌落数×100%

具体操作为:

① 将对照杉木和载膜杉木的试样灭菌,并在紫外灯下照射0.5 h后,放入灭菌平皿中;分别移取15 mL菌悬液加入平皿与样品充分接触,20 min后取出试样,放在干净的灭菌平皿中,置于恒温恒湿培养箱中培养。两种杉木材料各做3个试样。

② 24 h 后取出培养皿,分别移取 10 mL 洗脱液对每个培养皿中的试样进行洗脱;对洗脱后的菌液 10 倍递增稀释 2 次,制成不同浓度梯度的稀释液;各取 0.2 mL 涂于预先制好的平板培养基中,每个稀释度同时做 3 个样品。

③ 将培养皿置于恒温恒湿培养箱中培养 24 h,然后按 GB/T 4789. 2-2003 活菌计数。

重复试验 3 次,每种材料有 9 个试样,两种材料共计 18 个试样、162 个平板培养活菌计数,取平均值计算载膜杉木的抗菌率。

2 结果与讨论

2.1 载膜杉木对菌悬液的抗菌性能

在菌悬液中浸泡对照杉木和载膜杉木,培养 12、24 h 后测定其 OD 值,结果见表 1。

表 1 菌悬液培养 12 和 24 h 后的 OD 值
Tab. 1 OD values after 12 and 24 hours

培养时间/h	空白样	对照杉木	载膜杉木
12	0. 159	0. 155	0. 012
24	0. 145	0. 143	0. 012

表 1 显示,载膜杉木菌悬液的 OD 值较对照杉木大大降低,表明 TiO₂ 对大肠埃希氏菌等四种菌悬液有明显的抵抗作用;而对照杉木自身的 OD 值与空白样基本一致,说明在本试验条件下,杉木自身未表现出抗菌作用。

2.2 载膜杉木对不同菌种的抗菌性能

载膜杉木放置 1 月、6 月和 1 年后,分别检测其对 4 个不同菌种的抗菌作用,结果见表 2。

表 2 载膜杉木随时间变化的抗菌率
Tab. 2 Antibacterial effect of sample exposure to different bacterial

试样放置时间	抗菌率/%			
	大肠埃希氏菌	金黄色葡萄球菌	鼠伤寒沙门氏菌	枯草杆菌
1 月	97. 78	93. 04	90. 81	97. 80
6 月	98. 60	90. 42	90. 76	97. 65
1 年	96. 60	90. 31	91. 36	96. 57

由表 2 可见,载膜杉木对 4 种菌种的抗菌率均在 90% 以上,并且,其抗菌率未随放置时间延长而明显减弱。说明载膜杉木的抗菌性能显著,而且具有广谱性和稳定性。

2.3 光源对载膜杉木抗菌性能的影响

在 5 种光源条件下,载膜杉木对大肠埃希氏菌的抗菌作用列于表 3。

表 3 载膜杉木在不同光源下的抗菌率
Tab. 3 Antibacterial rate of composite samples under different lights

光源	抗菌率/%
紫外光	99. 99
高压汞灯	99. 99
自然光	92. 82
日光灯	91. 56
微光	80. 44

表 3 结果表明,紫外光和高压汞灯条件下,载膜杉木的抗菌率高达 99. 99% 以上;自然光和日光灯条件下,载膜杉木的抗菌率略有降低;微光条件下的抗菌率只有 80%。

不同光源条件下,载膜杉木抗菌性能的差异,由光源特质对 TiO₂ 光催化能力的影响所决定。紫外光和高压汞灯本身具有杀菌作用,并且这两种光源下 TiO₂ 的光催化活性较强,两种因素的叠加,导致载膜杉木表现出极强的抗菌作用。

2.4 温度对载膜杉木抗菌性能的影响

由表 4 可见,在相对低温(10 ℃)时,载膜杉木的抗菌率>85%;随着温度由 10 ℃ 升至 37 ℃,载膜杉木的抗菌作用增强。

表 4 载膜杉木在不同温度下的抗菌率
Tab. 4 Antibacterial rate of composite samples under different temperatures

环境温度/℃	抗菌率/%
10	86. 43
20	92. 65
30	93. 75
37	95. 23

不同温度条件下,载膜杉木的抗菌率存在差异,可能由温度对细菌的生长繁殖,及对 TiO₂ 光催化活性的影响所致。

3 结论

- 1) 杉木木材本身不具有抗菌性能,负载 TiO₂ 薄膜可显著增强杉木的抗菌性能,且载膜杉木的抗菌性能呈现一定稳定性和持久性。
- 2) 不同光源和温度条件的测试结果显示,载膜杉木的抗菌性能受光源和温度影响。
- 3) 本试验样品为实验室常规制备的小样,有关大样本以及产品开发时的配方、工艺、设备、成本等问题,有待进一步的研究。

(下转第 19 页)

超过试验室的室温 180 ℃,可作为防火门隔热性能的判定依据。由此,根据 GB/T 7633-2008 和相关理论知识^[2-3],以防火门背火面温度作为判断指标,推导防火门隔热性能的理论计算公式。

$$T_w = \frac{T_1 - T_2}{a_2 \times \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} \right)} + T_2 \quad (1)$$

式中: T_w —门背火面温度,℃; T_1 、 T_2 —炉内烟气温度、炉外空气温度,℃; a_1 、 a_2 —门扇内、外表面的传热系数, $W/(m^2 \cdot k)$; λ —材料的导热系数, $W/(m \cdot k)$; δ —材料厚度, m ; n —材料层数。

3 试验结果

3.1 耐火试验结果

按 GB/T 7633-2008 进行耐火试验,当时间经历 1.5 h 时,木门背火面的平均温度约 108 ℃,最高温度约 130 ℃,达到了 A 类防火门隔热性能的要求。

3.2 理论计算结果

图 1 所示的木质单扇防火门,膨胀珍珠岩板厚度 $\delta=35$ mm,防火板厚度 $\delta=5$ mm,饰面胶合板厚度 $\delta=2.5$ mm;膨胀珍珠岩板导热系数 $\lambda \leq 0.085$ $W/(m \cdot k)$,饰面胶合板传热系数 a 介于 20~30 $W/(m^2 \cdot k)$ ^[4]。经导热系数测试仪测定,防火板和胶合板的导热系数取 0.2 $W/(m \cdot k)$ 。由于材料的导热系数或传热系数越高,其隔热性能越差,因此,膨胀珍珠岩导热系数 λ 、门扇内外表面的饰面胶合板传热系数 a_1 、

a_2 ,均取最高值进行验算,即 $\lambda=0.085$ $W/(m \cdot k)$, $a_1=a_2=30$ $W/(m^2 \cdot k)$,另取室外空气温度 $T_2=25$ ℃,代入公式 1:

1) 当 $T_1=1000$ ℃时,计算得出 $T_w=79.1$ ℃;

2) 当 $T_1=950$ ℃时,计算得出 $T_w=76.4$ ℃。

理论计算结果表明,背火面温度 T_w 均未超过 GB/T 7633-2008 规定背火面最高温度 180 ℃的极限值。所测防火门属于 A 类隔热防火门,理论公式的计算结果与实际耐火试验的结果相吻合。

4 结语

以一款 A 类木质单扇防火门为例,运用理论公式对其隔热性能进行了评价,计算结果与耐火试验结果相符。该理论计算公式为防火门隔热性能评价提供了方法,尤其适用于企业开发防火门新产品时。理论上的评价结果,为防火门结构调整和材料选择提供依据,有效地保证产品质量,有助于提高产品的合格率,确保开发产品的隔热性能达到预期效果。

参考文献:

- [1] GB/T 7633-2008, 门和卷帘的耐火试验方法[S].
- [2] 何清浩. 金属壳体木材干燥窑热损失分析. 木材工业, 2002, 16(3): 33-36.
- [3] 王补宣. 工程传热传质学(上)[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [4] 成俊卿. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1985.

(责任编辑 向琴)

(上接第 16 页)

参考文献:

- [1] Nagayama H, Honda H, Kawahara H. A new process for silica coating[J]. Electrochemistry Society, 1988, 135(8): 2013-2016.
- [2] Torimoto T, Shigeryoshi I T O, Kuwabata S, et al. Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propylamide[J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(4): 1275-1281.
- [3] Herrmann J M, Tahiri H, Guillard C, et al. Photocatalytic degradation of aqueous hydroxyl-butandioic acid(malic acid) in contact with powdered and supported titania in water[J]. Catalysis Today, 1999, 54(1): 131-141.
- [4] Chou JS, Lee SC. The initial growth mechanism of silicon oxide by Liquid-Phase Deposition[J]. Electrochemical Society, 1994, 141(11): 3214-3218.
- [5] Raul O B, Daniel L. Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulfide thin films in the ammonia-thiourea system[J]. Electrochemical Society, 1998, 140(12): 3464-3473.
- [6] 赵文宽, 周磊, 刘昌, 等. 液相沉积法制备光催化活性 TiO_2 薄膜和纳米粉体[J]. 化学学报, 2003, 61(5): 699-704.
- [7] 丁希楼, 张国栋. 液相沉积法制备 TiO_2 薄膜的动力学研究[J]. 安徽工业大学学报, 2003, 20(3): 195-199.
- [8] 龙玲, 万祥龙, 王金陵. 抗菌型饰面人造板的研究[J]. 林业科学, 2006, 42(12): 114-119.
- [9] 徐瑞芬, 许秀艳, 付国柱. 纳米二氧化钛在抗菌塑料中的应用性能研究[J]. 塑料, 2002(3): 26-29.
- [10] 任成军, 钟本和, 刘恒, 等. 纳米二氧化钛薄膜光催化剂的合成与特性[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(1): 57-61.
- [11] 郑怀礼, 张峻华, 熊文强. 纳米 TiO_2 光催化降解有机污染物研究与应用新进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2004(8): 1003-1008.
- [12] 董晓旭. 抗菌高分子材料抗菌性检验方法的研究[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(2): 27-29.
- [13] 俞豪杰, 王立, 江山. 抗菌高分子的研究与应用[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(4): 496-502.
- [14] 李连春, 李光吉, 丁锐, 等. 抗菌功能塑料的制备与性能评价[J]. 塑料工业, 2005, 33(4): 43-46.

(责任编辑 向琴)