

纳米TiO₂对豌豆萌发及生长的影响

郭莉, 王丹军, 王晓润, 赵峭梅, 李东升

(1. 延安大学化学与化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 陕西延安716000; 2. 延安大学生命科学学院, 陕西延安716000)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了纳米TiO₂粉体, 通过XRD、BET等技术对其进行了表征, 并以豌豆为植物探针, 研究了其对豌豆萌发及生长的影响规律。结果表明, 纳米TiO₂对豌豆萌发及生长的影响与其粒径及投放量有关, 投放量一定, 粒径越小, 其影响作用也越大; 当粒径为51 nm、投放量分别在1~40和1~20 g/L范围时, 纳米TiO₂依次对豌豆萌发及幼苗生长起促进作用, 表现出了较高的生物活性, 当投放量超出对应范围时纳米TiO₂对豌豆萌发及幼苗生长具有明显的抑制作用。

关键词 纳米TiO₂; 豌豆; 萌发与生长

中图分类号 S643.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)18-05352-02

Study on the Preparation of Nanometer TiO₂ and its Effects on Pea Germination and Growth

GUO Li et al (College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an University, Yanan, Shaanxi 716000)

Abstract Nano-TiO₂ was synthesized by Sol-Gel and characterized with XRD and BET technique. The effect of nano-TiO₂ on pea germination and growth under the different condition was investigated. The result indicated that the effect of TiO₂ nanoparticle was related to its size and concentration. Under the certain concentration, nano-TiO₂ could hasten the germination and growth of pea, while nano-TiO₂ had obvious restraining effects under higher concentration of nano-TiO₂.

Key words Nanometer TiO₂; Pea; Germination and growth

自20世纪70年代人们发现半导体材料具有光催化氧化活性以来, 纳米半导体材料在环保领域的应用受到人们的日益重视^[1-7]。纳米TiO₂因光催化活性高、化学性质稳定且对环境无危害, 在环境污染物治理等领域展现出广阔的应用前景, 已成为公认的理想光催化材料, 其制备、改性与应用研究一直是国际材料界的研究热点之一^[6-13]。目前, 人们又在积极探索纳米TiO₂在生物学等新领域的应用^[9-11, 14-18], 研究较多的是纳米TiO₂对多种微生物和低等植物生长的调控作用, 而关于纳米TiO₂对高等植物生长影响的研究尚少。为此, 笔者以钛酸四正丁酯为钛源, 通过溶胶-凝胶法合成了纳米TiO₂粉体, 并以广泛种植的农作物豌豆为植物探针, 研究了纳米TiO₂对豌豆萌发及生长的生物活性, 初步探讨了其影响机制, 为纳米TiO₂在新领域的应用提供了重要依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 豌豆。豌豆种子由延安市种子公司提供。

1.1.2 仪器。恒温双向磁力搅拌器, 真空干燥箱, 马弗炉, 电子天平, 微机差热天平, X射线粉末衍射仪(XRD 7000), 比表面积及孔径测定仪, 恒温培养箱, 超纯水机。

1.1.3 试剂。钛酸四正丁酯(化学纯), 无水乙醇(分析纯), 冰醋酸(分析纯), 去离子水自制。

1.1.4 纳米TiO₂粉体的制备。纳米TiO₂粉体采用溶胶-凝胶法制备。将一定体积比的钛酸四正丁酯和无水乙醇于常温下混合搅拌, 30 min后向混合溶液中缓慢滴加一定体积的冰醋酸, 继续搅拌30 min, 然后缓慢滴加去离子水, 可得半透明溶胶; 溶胶于室温下陈化1~2 d可得凝胶, 凝胶经真空干燥(80℃, 24 h)、研磨得淡黄色干凝胶粉, 然后根据凝胶粉的

热分析结果于500℃下焙烧2.5 h得白色纳米TiO₂粉体(其中酸水体积比分别为2/3、3/3、4/3和5/3, 对应所得纳米TiO₂粉体编号为S₁、S₂、S₃和S₄)。

1.2 方 法

1.2.1 浸种。用4种纳米TiO₂粉体的悬浮液浸泡豌豆种子, 粉体的投放量为10 g/L。选取颗粒饱满、大小均匀的豌豆种子5份, 每份100粒, 冲洗干净后分别用自来水(CK)和投放有不同纳米TiO₂粉体的自来水进行避光浸种, 培养箱温度为25℃, 48 h后用自来水冲洗干净, 吸水纸吸干表面水分后称重。用S₄纳米粉体的悬浮液浸泡豌豆种子, 粉体的投放量分别为1、10、20、40、60和80 g/L。选取颗粒饱满、大小均匀的豌豆种子7份, 每份100粒, 自来水冲洗干净后, 分别用自来水(1个对照组)和不同含量的S₄纳米粉体的自来水(6个试验组)进行避光浸种, 培养箱温度为25℃, 48 h后用自来水冲洗干净, 吸水纸吸干表面水分后称重。

1.2.2 培养豌豆幼苗。用S₄纳米粉体的悬浮液培养豌豆幼苗, 粉体的投放量分别为1、10、20、40、60和80 g/L。选取颗粒饱满、大小均匀的豌豆种子7份, 每份100粒, 各组豌豆均用自来水进行避光浸种, 培养箱温度为25℃, 48 h后用自来水冲洗干净, 再分别用自来水(1个对照组)和含有不同量的S₄纳米粉体的自来水(6个试验组)于光照条件下[光照10 h/d, 光照幅度63.44 mol/(m²·s)]培养豌豆幼苗, 培养箱温度为25℃, 8 d后测幼苗主根长、茎长、根重及茎重等形态指标。以上试验均重复3次, 数据取其平均值。

2 结 果 与 分 析

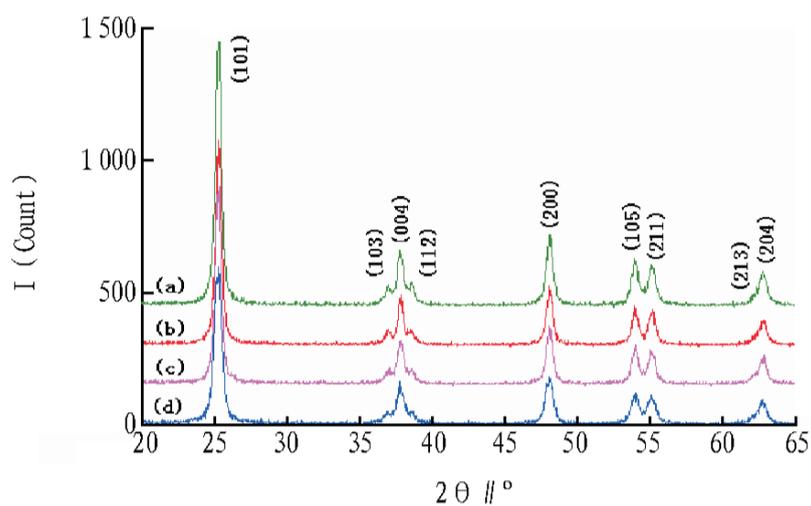
2.1 纳米TiO₂粉体的XRD与BET分析 图1为不同酸水比下合成的纳米TiO₂粒子的XRD图谱。可见, 合成的纳米粒子均为单一锐钛矿相, 且纯度较高; 此外, 随酸水比的增大所得纳米粒子的衍射峰强度逐渐变弱、峰宽变大, 说明其粒径随酸水比的增大而减小。Sugimoto等^[22-23]研究发现在溶胶-凝胶法合成纳米粒子的反应体系中加入的酸较多时, 凝胶中可形成较为理想的网状结构, 这种结构有利于前驱物的

基金项目 陕西省自然科学基金(2006E08); 陕西省教育厅专项科研基金(06JK156); 陕西省重点实验室重点科研基金(03JS014、05JS038)资助项目。

作者简介 郭莉(1976-), 女, 陕西丹凤人, 硕士, 讲师, 从事纳米催化剂的合成及性能研究。

收稿日期 2007-03-10

分散,从而可形成粒径较小的纳米粒子。根据TiO₂(101)晶面衍射峰(对应 2θ 为25.4°)半高宽,采用Scherrer^[24]公式估算出样品S₁、S₂、S₃和S₄的平均晶粒尺寸 d_{XRD} 分别为97、75、68和51 nm。BET法测得样品S₁、S₂、S₃和S₄的比表面积 F_0 ,根据公式 $d_{BET} = 6 / (\rho \cdot A_g)$,其中 ρ 表示密度, A_g 表示比表面积,计算样品的当量粒径分别为119、104、98和86 nm,略大于经XRD法估算出的平均晶粒尺寸,表明TiO₂纳米粒子有轻微团聚。



注:(a)S₁2 3;(b)S₂3 3;(c)S₃4 3;(d)S₄5 3。

图1 纳米TiO₂的XRD图

2.2 纳米TiO₂对豌豆萌发的影响 表1为纳米TiO₂粒子的投放量均为10 g/L时豌豆种子浸种后的重量。由表1知,浸种后试验组豌豆增重均大于对照组,其中投放S₄纳米粒子的豌豆种子增重最明显,相比干种子增重121.6%,而对照组较干种子增重87.5%。试验结果表明,当投放量相同时,4种不同粒径的纳米TiO₂粒子对豌豆的萌发均具有一定的催化活性,且活性随着粉体粒径的减小而增大,即纳米TiO₂粒子对豌豆萌发的生物活性与其粒径有关。

表1 不同纳米TiO₂粒子对豌豆浸种后重量的影响 g

纳米TiO ₂	干种子重	浸泡48 h后种子重
S ₁	0.136 8	0.270 3
S ₂	0.136 3	0.284 4
S ₃	0.136 1	0.299 6
S ₄	0.136 4	0.302 3
清水CK	0.136 5	0.255 9

表2为纳米TiO₂(S₄)的投放量不同时豌豆种子浸种后的重量。由表2可知,当纳米TiO₂粒子投放量为1~40 g/L时,浸种后豌豆增重均高于对照组,且增重随投放量的增加而增加,投放量为40 g/L时,豌豆种子增重最明显;当投放量大于40 g/L时,豌豆增重均低于对照组,且增重随投放量的增加而减小,投放量达80 g/L时,该组豌豆种子增重明显低于对照组。试验结果表明,纳米TiO₂粒子对豌豆萌发的影响与其投放量有关。在1~40 g/L范围内,随着投放量的增加,纳米TiO₂粒子对豌豆萌发的促进作用越明显,表现出较高的催化活性;当投放量超出该范围时,纳米TiO₂粒子对豌豆萌发则表现出较强的抑制作用。

2.3 纳米TiO₂对豌豆幼苗生长的影响 表3表明,与对照组相比,当纳米TiO₂粒子投放量为10~20 g/L时,豌豆幼苗表现出较好的长势,其中投放量为20 g/L时,该组豌豆幼苗主根长、根重、茎长及茎重等指标分别比对照组增加47.5%、

36.7%、64.7%及44.4%;当投放量超过20 g/L时,豌豆幼苗各项形态指标均低于对照组。说明,纳米TiO₂粒子对豌豆幼苗生长的影响也与投放量有关,与浸种试验结论一致。

表2 纳米TiO₂投放量对豌豆浸种后重量的影响 g

投放量 g/L	种子重量	浸泡48 h后种子重
1	0.136 4	0.259 3
10	0.136 8	0.302 9
20	0.136 6	0.310 4
40	0.136 2	0.329 8
60	0.136 4	0.224 6
80	0.136 0	0.202 1
清水CK	0.136 1	0.254 7

表3 见光培养8 d后豌豆幼苗的形态指标

投放量 g/L	主根长 cm	茎长 cm	根重 g	茎重 g
CK	10.1	13.3	0.114 7	0.228 7
1	10.4	13.9	0.118 6	0.230 3
10	12.4	17.5	0.139 0	0.277 6
20	14.9	21.9	0.156 8	0.330 2
40	9.4	12.8	0.112 0	0.219 8
60	8.5	10.1	0.092 3	0.192 2
80	7.0	8.6	0.086 7	0.170 2

3 结论

纳米TiO₂是一种公认的高效无毒光催化材料,当受到波长小于或等于其禁带激发波长的光照射时会产生电子-空穴对,而光生电子-空穴可结合水及氧气等在粉体表面产生羟自由基和超氧阴离子,已有研究证实^[9-11]羟自由基可氧化分解细胞壁的主要物质葡萄糖,也可氧化细胞内的蛋白质、脂类、糖苷、辅酶等物质,发生脂质过氧化等一系列反应,从而抑制细胞的生长,纳米TiO₂粒子的抑菌除藻就是利用羟自由基的强氧化性。对于高等植物而言,一定条件下纳米TiO₂粒子可促进高等植物生长^[19-21],但有关作用机理尚无定论,陆长梅等^[21]认为,当植物处于适度的自由基胁迫作用下时,体内的抗氧化酶活性也随之提高,这就会促进植物的生长,而当环境中自由基过多时,即胁迫作用过大时,抗氧化酶活性也随之降低,致使生物体内自由基不断积累而抑制植物的生长。该试验结果表明,纳米TiO₂粒子对豌豆的萌发及幼苗生长都有影响,且影响作用与其粒径和投放量有关;粒径一定,当投放量分别在1~40和1~20 g/L范围内时,纳米TiO₂粒子可依次促进豌豆种子的吸水和幼苗根系的生长,对豌豆的萌发和幼苗生长都具有促进作用,表现出了较高的生物活性;而当投放量超出对应范围时,纳米TiO₂粒子对豌豆的萌发和幼苗生长则表现出了抑制作用。这说明纳米TiO₂粒子对豌豆萌发及幼苗生长的影响可能与其所产生自由基的量有关,即与自由基的胁迫作用大小有关,详细机理有待于进一步探索。

参考文献

- [1] FUJIHARA M, SATOH Y, OSA T. Heterogeneous photocatalytic reactions on semiconductor materials(III): Effect of pH and Cu²⁺ ions on photoelectron type reactor[J]. Bull Chem Soc, 1982, 55: 666-673.

(上接第5353页)

- [2] ASHOKKUMAR M, MARUTHAMUTHUP. Preparation and characterization of doped WO_3 photocatalyst powders[J]. *J Mater Sci Lett*, 1989, 24: 2135 - 2139.
- [3] GERICHER H, HELLER A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecular on semiconductor particles[J]. *J Phys Chem*, 1991, 95: 5261 - 5267.
- [4] CARRAWAY E R, HOFFMAN A J, HOFFMANN M R. Photocatalytic oxidation of organic acid on quantum-sized semiconductor colloids[J]. *Environ Sci & Technol*, 1994, 28: 786 - 793.
- [5] HOFFMANN M F, MARIN S T, CHOI W, et al. Application environmental semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 69 - 96.
- [6] BYRNEJ A, EGGINS B R, BROWN N M D, et al. Immobilization of TiO_2 powder for the treatment of polluted water[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, 17: 25 - 36.
- [7] GOUVEA C A K, WYPYCH F, MORAES S G, et al. Semiconductor assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 433 - 440.
- [8] CHEN J, CLUIS D F, RULKENS W H, et al. Photocatalyzed oxidation of dyes and organochlorides in the presence of native TiO_2 and metalized TiO_2 suspensions(II): Photocatalytic mechanisms[J]. *Wat Res*, 1999, 33: 669 - 676.
- [9] WAITS R J, KONG S, ORR M P. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent[J]. *Wat Res*, 1994, 28: 95 - 100.
- [10] FITZ A J, WAITE T D, JONES G, et al. Photocatalytic degradation of the blue green algal toxin microcystin-LR in a natural organic aqueous matrix[J]. *Environ Sci & Technol*, 1999, 33: 243 - 249.
- [11] HINKOUS C A, CARTER G, LOCUSON D B, et al. Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO_2 , WO_3 , and catalyst modifications[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 4754 - 4758.
- [12] KANG M G, HAN H E, KIM K J. Enhanced Photodecomposition of 4-Chlorophenol in aqueous solution by deposition of GdS on TiO_2 [J]. *J Photochem Photobiol, A: Chem*, 1999, 125: 119 - 125.
- [13] KONSTANTINOOU I K, SAKELLARIDES T M, SAKKAS V A, et al. Photocatalytic degradation of selected Striazine herbicides and organophosphorus insecticides over aqueous TiO_2 suspensions[J]. *Environ Sci & Technol*, 2001, 35: 398 - 405.
- [14] 杨维虎, 李玉宝, 吴兰, 等. 常温制备抗菌不锈钢的研究[J]. *功能材料*, 2006, 37(3): 408 - 410.
- [15] 卢维奇, 刘金云. 铈或钕掺杂 TiO_2 光催化陶瓷及其自洁净抗菌性能研究[J]. *稀土*, 2006, 27(1): 4 - 7.
- [16] 杨俊玲. 纳米 TiO_2 在织物后整理中的应用[J]. *纺织学报*, 2006, 27(1): 99 - 102.
- [17] 尹海川, 林强, 涂学炎, 等. 纳米 TiO_2 复合半导体光催化抑制蓝藻生长[J]. *昆明理工大学学报: 理工版*, 2005, 30(1): 52 - 56.
- [18] 陆长梅, 张超英, 吴国荣, 等. 纳米 TiO_2 抑制微囊藻生长的实验研究[J]. *城市环境与城市生态*, 2002, 15(4): 13 - 15, 18.
- [19] 李大力, 李丹, 汪信. 无机纳米粒子对人类细胞培养及植物组培苗影响的研究[J]. *徐州师范大学学报: 自然科学版*, 2002, 20(2): 51 - 53.
- [20] 涂庆华, 李娘辉, 李玲, 等. 纳米化的二氧化钛促进绿豆下胚轴不定根形成[J]. *植物生理学通讯*, 2005, 41(3): 313 - 315.
- [21] 陆长梅, 张超英, 温俊强, 等. 纳米材料促进大豆萌芽、生长的影响及其机理研究[J]. *大豆科学*, 2002, 21(3): 168 - 171.