

文章编号: 1004-1656(2007)07-0784-03

# Fe<sup>3+</sup> /TiO<sub>2</sub> 光催化降解溴化乙锭的研究

黄菊<sup>1,2</sup>, 向蓉<sup>1,2</sup>, 刘晔<sup>1,2</sup>, 李东辉<sup>2\*</sup>

(1. 厦门大学生命科学学院, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学医学院抗癌研究中心, 福建 厦门 361005)

关键词: 锐钛型二氧化钛; 光催化; 溴化乙锭

中图分类号: O614.411 文献标识码: A

溴化乙锭 (Ethidium Bromide, EB), 是一种常见的阳离子荧光染料, 能与双链核酸发生嵌入作用, 使荧光强度显著增强<sup>[1]</sup>, 因此被广泛应用于生命科学尤其是分子生物学领域中核酸的定性、定量分析。但 EB 是一种强烈的诱变剂, 具有中度毒性<sup>[2]</sup>, 且易逸入空气中, 增加了危害性。

半导体超细微粒如 TiO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>、CdS<sup>[4]</sup>等在紫外光或者可见光光照下产生强烈的氧化作用, 能把许多难分解有毒污染物氧化为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等无毒物质。其中 TiO<sub>2</sub> 已被广泛用于光催化法处理各种染料以及难分解的污染物<sup>[5,6]</sup>。当用波长小于或等于 388nm 的紫外光照射锐钛型 TiO<sub>2</sub> 时, 可将电子从价带激发到导带上形成高活性的电子 e<sup>-</sup>, 并在价带上留下带正电荷的空穴 h<sup>+</sup>, 从而在半导体 TiO<sub>2</sub> 中产生光生电子-空穴对 (e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup>)。空穴 h<sup>+</sup> 和电子 e<sup>-</sup> 与吸附于其表面的 OH<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub>, 形成活性很强的 OH· 自由基和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 基团<sup>[6]</sup>。OH· 自由基几乎能够降解所有的有机物和很多难分解的污染物以及染料。本文利用 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能, 用其降解 EB, 通过 EB 的荧光行为的变化来判断其降解情况。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

锐钛型 TiO<sub>2</sub> (厦门凯美特公司), 溴化乙锭

(sigma), 鲑鱼精 DNA (TaKaRa)。其他试剂均为分析纯, 实验用水均为三次水。

LS-55 型荧光分光光度计 (美国, PE 公司), IKA 磁力搅拌器 (德国), 紫外灯 (自制, 双盏 6 瓦 254nm 紫外线灯), Genesis-5 紫外分光光度计 (美国热电公司)。

### 1.2 实验方法

称取锐钛型 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 放入初始浓度为 50mg/L 的 EB 溶液中, 并加入一定量的 Fe<sup>3+</sup>。紫外光照射, 距离约为 6cm, 或太阳光垂直照射。磁力搅拌反应一定时间后离心, 取上清液进行荧光测定。激发波长为 480nm, 发射波长为 620nm。激发及发射狭缝均为 5nm。读取荧光值  $f_2$ 。溶液初始荧光强度为  $f_1$ , 则降解率  $A = (1 - f_2/f_1) \times 100\%$ 。

## 2 结果及讨论

### 2.1 不同光源对 EB 降解率的影响

考察了在太阳光以及紫外光照射下 EB 降解的行为。降解情况列于表 1。可以看出, 以紫外灯照射时, EB 的降解率最高。同样条件下避光反应, EB 的荧光强度几乎没有变化, 说明光照是必备的条件。从表中还可以看出, Fe<sup>3+</sup> 在催化反应中有着重要的作用。不加 TiO<sub>2</sub> 只加 Fe<sup>3+</sup>, EB 的荧光值也会降低, 但是降解率很低, 说明 Fe<sup>3+</sup> 也有

收稿日期: 2007-01-22; 修回日期: 2007-04-26

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目 (90206016) 资助; 福建省科技重点项目 (2001H045) 资助; 厦门大学新世纪优秀人才支持计划项目资助

联系人简介: 李东辉 (1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向生物医学分子光谱学。Email: Lidh@xum.edu.cn

一定的光催化作用。当 Fe<sup>3+</sup> 与 TiO<sub>2</sub> 同时作用时, EB 降解率显著提高。

表 1 不同光源对 EB 降解率的影响

Table 1 Effect of different illuminants on the degradation of ethidium bromide

光源	太阳光 (有 Fe <sup>3+</sup> )	太阳光 (无 Fe <sup>3+</sup> )	紫外灯 (有 Fe <sup>3+</sup> )	紫外灯 (无 Fe <sup>3+</sup> )	避光 (有 Fe <sup>3+</sup> )	避光 (无 Fe <sup>3+</sup> )
降解率	43.72	33.93	90.00	48.12	0.07	0.01

### 2.2 催化剂的用量及光照时间对 EB 降解率的影响

在 20mL 浓度为 50mg/L 的 EB 溶液中,分别加入 10mg~80mg 的锐钛型 TiO<sub>2</sub> 固体,紫外灯下照射 2.5h,取样分析。结果如图 1 所示,TiO<sub>2</sub> 的最佳用量为 20mg~40mg,加大用量并不能提高其降解速率。本实验中 TiO<sub>2</sub> 的用量为 30mg。

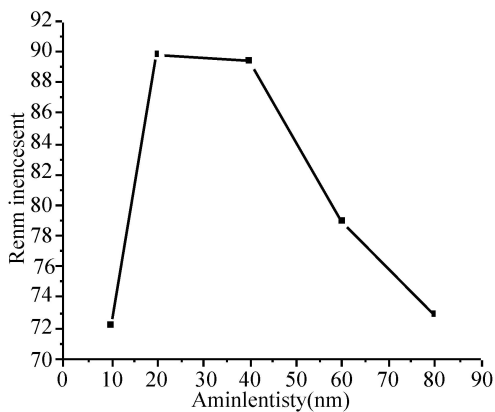


图 1 不同 TiO<sub>2</sub> 的量对催化速率的影响

Fig 1 Effect of different usage of TiO<sub>2</sub> on the degraion efficiency of EB

以紫外光作为光源,催化降解 EB,每隔半小时离心测其荧光强度,结果如图 2 所示,EB 的荧光强度随着光照时间的增加而逐渐减小,2h 后变化不明显,2.5h 后几乎没有很大的变化。所以本实验中光照时间选择 2.5h。EB 以及降解后的紫外-可见吸收光谱图(图 3)显示,降解前 EB 在 480nm 处有强烈的吸收,降解后产物则没有,进一步说明 EB 已经被降解。

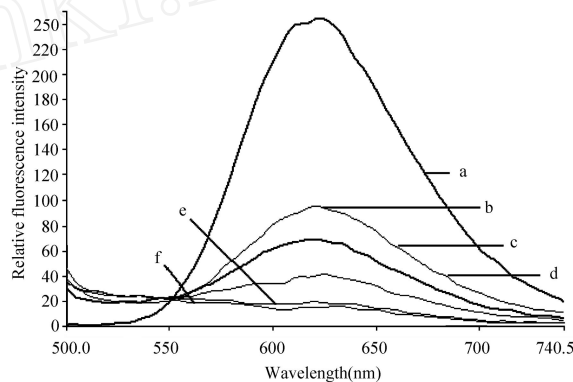


图 2 TiO<sub>2</sub> 光催化下 EB 的相对荧光强度随时间变化的曲线

Fig 2 Effect of irradiation time on relative fluorescence intensity of EB in the presence of TiO<sub>2</sub> a, b, c, d, e, f 分别为初始, 30m in, 60m in, 90m in, 120m in, 150m in 时溶液的荧光强度

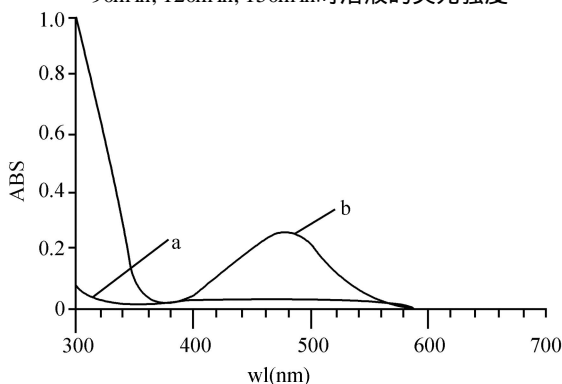


图 3 EB 降解前后紫外-可见吸收光谱

Fig 3 Absorption spectra of EB obtained before and after UV - irradiation a after UV - irradiation; b before UV - irradiation

### 2.3 溶液酸度对 EB 降解率的影响

溶液的酸度是光催化反应的重要影响因素,对光催化剂的表面电荷有直接影响。以紫外光作为光源,考察 EB 在 pH3.0~pH11.0 的一系列溶液中的降解情况。光照 2.5h 后,酸度对 EB 降解率的影响见表 2。可见,体系的 pH 对 EB 的降解有着显著影响,在 pH9.6 左右时降解率最高。TiO<sub>2</sub>

在光照条件下产生的电子-空穴对与溶解氧和水作用,产生具有高度催化活性的  $\text{OH}\cdot$ ,溶液中的 pH 会影响  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  生成,从而影响到与之相伴的  $\text{OH}\cdot$  自由基的数目,最终影响催化反应的效果。同时考察了 EB 在 pH9.6 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$  缓冲液,甘氨酸 -  $\text{NaOH}$  缓冲液以及巴比妥钠 - 盐酸缓冲液中的降解情况,比较发现其在 0.05 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$  缓冲液中降解效果最佳,降解率达到 90%。故本文选择 pH9.6 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$  缓冲体系。

表 2 溶液酸度对 EB 降解率的影响

Table2 Effect of pH on the degradation efficiency of EB (D%)						
pH	2.2	4	6	8	9.6	10.65
降解率	89.32%	57.48%	69.53%	78.91%	90%	20.47%

#### 2.4 实际样品的处理

以液色微红 (EB 浓度约为 1mg/L) 的电泳液作为样品,加入光催化剂及  $\text{Fe}^{3+}$  使其对溶液中的 EB 进行催化降解。两个小时后取上清液离心,在荧光分光光度计上测其荧光值的大小。结果表明,采用 10mg 的  $\text{TiO}_2$  即可降解 20mL 左右的电泳液,上清液荧光几乎没有荧光。说明当溶液中 EB 浓度较低时,处理效果会更好。

#### 参考文献:

- [1] John O Imsted, David R Keams. Mechanism of Ethidium Bromide Fluorescence Enhancement on Binding to Nucleic Acid[J]. *Biochemistry*, 1977, 16(16): 3647-3654
- [2] 曹阳,张林,刘雁雨. 22种化学物和紫外线对 DNA 的遗传毒性分析[J]. *中国环境科学*, 1994, 14(2), 139-142
- [3] Matthews R W. Photo-oxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide[J]. *Wat Rev*, 1990, 20(5): 569-573
- [4] David A P, Huang C P. The Removal of Substituted Phenols By a Photocatalytic Oxidation Process with Cadmium

一块以 EB 配制的琼脂糖电泳胶,放入加有  $\text{TiO}_2$  以及  $\text{Fe}^{3+}$  的溶液中,放入紫外灯下照射,2h~3h 后取出胶,与配好的未经任何处理的电泳胶一起,放入电泳槽中。将鲱鱼精 DNA 点入点样孔中,尽量使每孔 DNA 的量一致。80V 电压下电泳 45min~60min。结束后取出胶,拍照,得到图 4 所示的结果。可以看出,未经处理的电泳胶中,有很明显的 DNA 的条带,而处理过的电泳胶则只有模糊暗淡的痕迹。以上结果表明  $\text{TiO}_2$  同样能降解琼脂糖凝胶中的 EB。

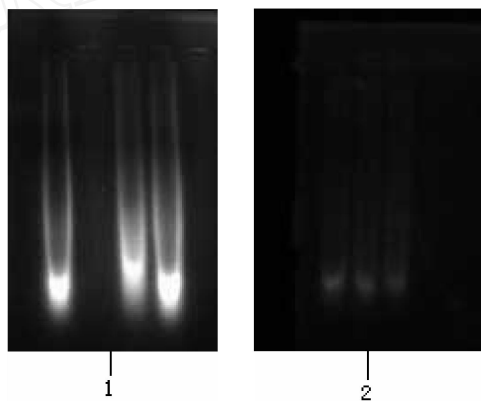


图 4 处理前和处理后的琼脂糖凝胶电泳图

Fig 4 Results of agarose gel electrophoresis  
1 为处理前的凝胶,2 为处理后的凝胶

- Sulfide[J]. *Wat Rev*, 1990, 24(5): 543-550
- [5] J. Hegyi, Horvath O. Photocatalytic reduction of mercury (II) and simultaneous oxidative degradation of surfactants in titanium dioxide suspensions[J]. *Progress in colloid and Polymer Science*, 2004, 12(5): 10-16
- [6] 刘勋,栾亚兰,刘恒. 纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化活性及应用[J]. *矿产综合利用*, 2002, 12(6): 37-41.
- [7] Litter M I, Navio J A. Photocatalytic properties of iron doped titania semiconductors[J]. *J. Photochem. Photobiol A: Chem*, 1996, 98(3): 171-181.

## Investigation on the degradation of ethidium bromide photo-catalyzed by $\text{TiO}_2 / \text{Fe}^{3+}$

HUANG Ju<sup>1, 2</sup>, XIANG Rong<sup>1, 2</sup>, LU Ye<sup>1, 2</sup>, LI Dong-hui<sup>2\*</sup>

(1. School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Cancer Research Center, Medical College, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The possibility using anatase titanium dioxide as a photocatalyst for the degradation of EB was investigated in this article. Factors including light sources, pH, irradiation time and the usage of catalyst that influenced the process were investigated. The technique established has been employed for the treatment of EB present in discharged water and electrophoresis gel with satisfied result, indicating that this method is not only simple, but also effective, and can be possibly applied in practice.

**Key words:** Anatase titanium dioxide; Photocatalysis; Ethidium Bromide

(责任编辑 李方)