

文章编号: 0253-2239(2006)01-0141-6

不同溶剂中番茄红素的荧光光谱及其特性研究*

戴松晖¹ 李 萍^{1*} 杨晓占¹ 吴大诚² 李瑞霞² 杨建会¹ 肖海波¹

(¹ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)
(² 四川大学纺织学院, 成都 610065)

摘要: 用 970CRT 荧光光度计测定了番茄红素在正己烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、氯仿、丙酮和苯等 6 种溶剂中的荧光光谱以及番茄红素在四氢呋喃溶液中不同浓度下的荧光光谱。对所测光谱分析得出: 6 种溶剂中荧光光谱的最大峰值波长(λ_{\max})分别为 542.5 nm、548.2 nm、555.0 nm、555.7 nm、556.4 nm 和 565.7 nm, 由于溶剂效应, 随溶剂极性由小到大, 荧光光谱的最大峰值波长(λ_{\max})逐渐红移, 由这些峰值波长计算得出相应的番茄红素分子在 6 种溶剂中的跃迁能 E_T 分别为 220.5 kJ/mol、218.2 kJ/mol、215.6 kJ/mol、215.3 kJ/mol、214.9 kJ/mol 和 211.5 kJ/mol, 可见跃迁能 E_T 也随溶剂极性增大而降低; 当番茄红素在四氢呋喃溶液中的质量浓度低于 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 溶液的荧光强度随溶液浓度增加而增大, 当质量浓度高于 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 由于番茄红素的激发态分子与基态分子相互作用, 荧光强度反而减小; 在浓度低于 80 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液中, 番茄红素的荧光光谱除最大峰值外还有三个较小峰值, 据此计算得出相应的番茄红素分子的跃迁能分别为 $E_T^{(1)} = 278.2$ kJ/mol、 $E_T^{(2)} = 260.2$ kJ/mol 和 $E_T^{(3)} = 239.3$ kJ/mol。

关键词: 医用光学与生物技术; 荧光光谱; 番茄红素; 溶剂效应; 跃迁能

中图分类号: O436.12 文献标识码: A

Fluorescence Spectra of Lycopene in Different Solvents

Dai Songhui¹ Li Ping¹ Yang Xiaozhan¹ Wu Dacheng² Li Ruixia²
Yang Jianhui¹ Xiao Haibo¹

(¹ *Institution of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065*)
(² *Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract: The fluorescence spectra of lycopene in different solvents including hexane, ethyl acetate, tetrahydrofuran, chloroform, acetone, benzene and of lycopene-tetrahydrofuran solution with different concentrations are measured by a fluorescence spectrophotometer. It is found that the wavelength of fluorescence spectra maximum (λ_{\max}) change along with the variation of the polarity of solvent. The transition energies (E_T) of lycopene calculated in different solvents are 220.5 kJ/mol, 218.2 kJ/mol, 215.6 kJ/mol, 215.2 kJ/mol, 214.9 kJ/mol, 211.5 kJ/mol. When the concentration of lycopene-tetrahydrofuran solution is lower than 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, the intensity of fluorescence increases with the increase of solution concentration, when the concentration is higher than 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$, the intensity of fluorescence decreases with the increase of the concentration, which is caused by the interaction between molecules in the excited state and the ground state. Three weak peaks appear in the fluorescence spectra of solutions when the concentration of which is lower than 80 $\mu\text{g}/\text{ml}$. The corresponding transition energies can be calculated as below: $E_T^{(1)} = 278.2$ kJ/mol, $E_T^{(2)} = 260.2$ kJ/mol and $E_T^{(3)} = 239.3$ kJ/mol.

Key words: medical optics and biotechnology; fluorescence spectrum; lycopene; solvent effects; transition energy

1 引 言

番茄红素是自然界中广泛存在的非常重要的一

种天然色素,它是类胡萝卜素的一种。可溶于脂肪、油脂、乙醚、石油醚、二硫化碳、苯等有机溶剂,不溶

* 高等学校博士点专项科研基金(2001060024)资助课题。

作者简介: 戴松晖(1970~),男,四川大学原子与分子物理研究所硕士研究生,主要从事原子分子和团簇结构及光谱研究。E-mail: daisonghui@tom.com

** 通信联系人。E-mail: lpscun@263.net

收稿日期: 2005-01-11; 收到修改稿日期: 2005-04-18

于水,难溶于甲醇、乙醇^[1]。分子式为 $C_{40}H_{56}$,由 11 个共轭碳碳双键和 2 个非共轭碳碳双键组成的非环状平面多共轭双键结构,纯的番茄红素易发生异构化和氧化降解,目前共发现 72 种异构体。

在避光避氧条件下,常温(30 °C)时番茄红素比较稳定,而在较高温度(大于 60 °C),日光或紫外光照射下,或氧化剂和还原剂作用下,番茄红素易发生异构化和降解^[2]。它在常见溶剂中是正溶解物质^[3]。在不同的有机溶剂中的吸收光谱具有相似的特征^[4],均存在三个吸收峰值,中间的峰值(波长 470~486 nm)强度最大,为特征吸收峰。番茄红素在不同溶液环境中可形成 H-型和 J-型聚集体,还可与 β -环糊精形成包结络合物^[5,6]。

Hideki 及其合作者^[7]采用飞秒激光时间分辨吸收光谱系统研究了番茄红素分子的激发态跃迁 $S_2(1^1Bu^+) - S^* - S_1(2^1Ag^-)$ 中的中间激发态 S^* 的能量及衰变时间,并获得激发态 2^1Ag^- 的振动弛豫过程的喇曼光谱。Ritsuko 等^[8]采用亚皮秒时间分辨吸收光谱研究类胡萝卜素分子能级的内部转变,表明类胡萝卜素分子能级的内部转变与其所包含的共轭碳碳双键的数目 n 有关,他们还采用荧光光谱仪测得番茄红素分子的两种跃迁 $1Bu^+(0) - 1Ag^-(\nu)$ 和 $2Ag^-(0) - 1Ag^-(\nu)$ 的波数^[9]。

番茄红素具有优异的抗氧化功能。番茄红素可猝灭单线态氧,清除自由基,防止脂质过氧化,具有抗癌、增强机体免疫力和抗衰老等重要作用。因此近年来国内外关于番茄红素的生理功能的研究越来越多。但大部分集中于纯番茄红素的提取和功能性研究方面,而对于涉及番茄红素的分子结构的光谱特性,尤其是荧光光谱方面的研究却很少见。要深入研究番茄红素的性质及生理功能,必须进一步研究其内部结构。近年已有应用荧光光谱分析有机物成分及结构的研究^[10,11]。本文研究了番茄红素在不同溶剂中的荧光光谱以及不同浓度的番茄红素-四氢呋喃溶液的荧光光谱的特性,对于了解番茄红素分子的结构,尤其是它的激发态和基态的能级结构具有重要意义。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

970CRT 荧光光度计(上海分析仪器总厂生产);样品池,标准光学玻璃比色皿(10 mm×10 mm×40 mm)。

番茄红素[四川大学纺织研究所实验室制,质量分数 $w(C_{40}H_{56}) > 98\%$]。

溶剂:正己烷(C_6H_{14}),乙酸乙酯($CH_3COOC_2H_5$),四氢呋喃(C_4H_8O),氯仿($CHCl_3$),丙酮(CH_3COCH_3)和苯(C_6H_6),以上 6 种溶剂均为分析纯。

2.2 实验方法

分别将番茄红素溶于 6 种溶剂中,配制成质量浓度为 40 $\mu\text{g/ml}$ 的溶液各一份。另外将番茄红素溶于四氢呋喃配制成质量浓度分别为 10 $\mu\text{g/ml}$ 、20 $\mu\text{g/ml}$ 、30 $\mu\text{g/ml}$ 、40 $\mu\text{g/ml}$ 、50 $\mu\text{g/ml}$ 、60 $\mu\text{g/ml}$ 、80 $\mu\text{g/ml}$ 的溶液各一份。

用 970CRT 荧光光度计在室温下测定溶液的荧光光谱,激发波长为 $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$,对发射荧光的扫描范围为 250~800 nm,激发狭缝宽为 $E_{\text{ex}} = 10 \text{ nm}$,发射狭缝宽为 $E_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$ 。

3 结果与分析

3.1 不同溶剂的番茄红素溶液的荧光光谱

番茄红素分子具有共轭结构,存在共轭的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,即存在 K 带强吸收。同时它还具有长链的平面刚性结构,因此番茄红素的荧光较强,且发射波长将红移。实验测得的番茄红素在 6 种溶剂中的荧光光谱见图 1。

6 种溶液的荧光光谱均在 $\lambda_1 = 355 \text{ nm}$ 和 $\lambda_2 = 710 \text{ nm}$ 附近出现两个峰值,实验所用激发波长为 $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ 。由于溶剂分子的相互作用,在溶液中很难观测到与激发光具有相同波长的共振荧光。溶液中溶质分子的运动引起溶质浓度的涨落,在局部会形成分子聚集的小区域。这些小区域可视为独立的质点。当质点的尺寸小于入射光波长的二十分之一时,在入射光照射下被诱导成振动偶极子,即成为二次光源。入射光子与质点中的分子发生弹性碰撞,不发生能量交换,只是改变光子运动方向,此时释放出的与入射光相同波长的光,称为瑞利(Rayleigh)散射光。当质点的尺寸大于入射光波长的四分之一时,形成胶体颗粒,质点对入射光的散射不能用瑞利散射理论描述,从不同角度能观测到散射光的极大和极小值,这种散射称为廷德尔(Tyndall)散射。番茄红素是有机大分子,它溶于有机溶剂易于形成较大的质点,因此番茄红素溶液对入射光的散射较强。 $\lambda_1 = 355 \text{ nm}$ 附近的峰值是瑞利散射光和廷德尔散射光;而 $\lambda_2 = 710 \text{ nm}$ 附近的峰值是二级瑞利散射光和廷德尔散射光。由瑞利散射定律,散射光强度与波长的四次方成反比, $\lambda_1 =$

355 nm附近的峰值的相对强度大于 $\lambda_2 = 710$ nm附近的峰值的相对强度。由上述分析可知,几种番茄

红素溶液的荧光光谱范围应在380~680 nm之间。范围在380~690 nm的荧光光谱见图1(b)。

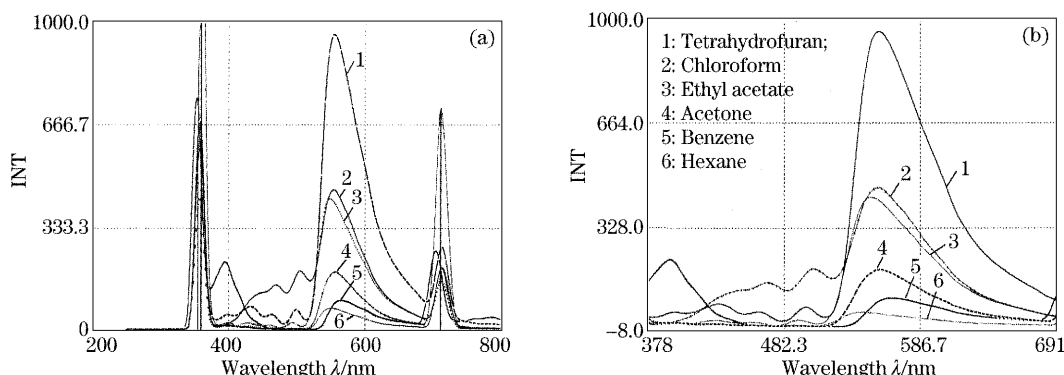


图1 不同溶剂中番茄红素的荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of lycopene in different solvents

由图1(b)可得6种溶液的荧光光谱的最大峰值波长值 λ_{\max} ,见表1。

表1 不同溶剂中荧光光谱的最大峰值的波长

Table 1 The wavelengths of the maximum peaks of fluorescence spectra of lycopene in different solvents

Solvents	Hexane	Ethyl acetate	Tetrahydrofuran	Chloroform	Acetone	Benzene
λ_{\max}/nm	542.5	548.2	555.0	555.7	556.4	565.7

最大峰值的波长在540~570 nm之间。番茄红素受激发时发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁。激发态 π^* 比基态 π 的极性大,激发态 π^* 与极性溶剂的相互作用强,使激发态 π^* 的能量下降较大;基态 π 与极性溶剂的相互作用弱,能量下降较小,使激发态与基态的能量差减小。番茄红素分子由激发态跃迁至基态所发射的荧光光谱的峰位随溶剂的极性增大而向长波方向移动。

不同溶剂中番茄红素的荧光光谱的最大峰值的波长不同,主要是番茄红素分子与溶剂分子相互作用产生的,这种溶质-溶剂相互作用又称为溶剂效应。溶剂效应可分为一般(非专一)的溶剂效应和特殊(专一)的溶剂效应。

一般的溶剂效应是普遍存在的,由荧光体与溶剂分子间的一般相互作用(库仑力、取向力、诱导力、色散力和排斥力)引起的,包括极化和可极化效应可用介电常量 ϵ 和折射率 n 的函数表示,溶剂和荧光体之间的相互作用影响了荧光体的基态与激发态之间的能量差,这一能量差的一级近似值可用李坡特(Lippert)方程式描述如下^[12]:

$$\nu_a - \nu_f = \frac{2}{hc} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu^* - \mu)^2}{a^3} + C, \quad (1)$$

ν_a 和 ν_f 分别为荧光体吸收和发射的波数, h 为普朗克常量, c 为光速, ϵ 和 n 分别为溶剂的介电常量和折射率, μ^* 和 μ 分别为荧光体电子在激发态和基态的偶

极矩, a 为荧光体的有效分子半径, C 为常量。方程式中 $\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2}{2n^2 + 1}$ 称为定向极化率。其中 $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$ 是极化项,它说明了由溶剂偶极的重新定向和溶剂分子中电子重排这两种因素所引起的光谱移动;而 $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ 是可极化项,只说明电子重排所引起的光谱移动。定向极化率 Δf 说明了溶剂分子重新定向所引起的光谱移动。对于番茄红素分子, $(\mu^* - \mu)^2$ 的数值为常量,定向极化率 Δf 的大小决定了番茄红素在不同溶剂中荧光光谱的预期的斯托克斯(Stokes)位移的大小。斯托克斯位移越大则荧光光谱峰位的波长越大。

由6种溶剂的介电常量 ϵ 和折射率 n 的值可计算其定向极化率 Δf ,见表2。

由 Δf 预期的荧光光谱峰位的波长 λ_{\max} 从小到大的顺序为正己烷、苯、氯仿、乙酸乙酯、四氢呋喃和丙酮,而由表1实测的 λ_{\max} 从小到大的顺序为正己烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、氯仿、丙酮和苯。其中氯仿和苯的 λ_{\max} 大小顺序与预期不同。这主要是由于特殊的溶剂效应引起的。由于特殊的溶剂效应引起的荧光光谱峰位波长 λ_{\max} 的移动值,常常大于由一般的溶剂效应引起的移动值,因此氯仿和苯的 λ_{\max} 比由 Δf 预期的要大。

表 2 6 种溶剂的定向极化率

Table 2 The orientation polarizabilities of 6 solvents

Solvents	ϵ	n	Δf
Hexane	1.89	1.3723	0.00091
Ethyl acetate	6.00	1.3698	0.20023
Tetrahydrofuran	7.40	1.4040	0.20783
Chloroform	4.70	1.4455	0.14540
Acetone	20.5	1.3561	0.28494
Benzene	2.27	1.4979	0.00259

特殊的溶剂效应指荧光体与溶剂分子间的特殊的化学作用,如氢键的生成和配合作用,电荷的转移即荧光体与溶剂之间给予-接受电子的作用等。一种溶剂可起刘易斯(Lewis)碱(电子给予体)的作用,它具有亲电溶剂化的能力;或者起刘易斯酸(电子受体)的作用,它具有亲核溶剂化的能力^[14]。根据刘易斯的酸碱定义,碱性物质是具有未配对的电子,需用另外的分子(酸)来满足其稳定的基团。酸性物质能够从另外的分子(碱)上得到未配对的电子来满足其本身稳定的基团。如果溶剂分子有低填充的未饱和轨道,这对电子有强的亲和力。当溶剂分子从荧光体接受电子,就形成了一个电荷转移到溶剂分子的络合物,该络合物填补了弱的范德瓦尔斯(Van der Waals)络合物与有强键力键合分子二者之间的间隙,使之更稳定。激发态的能级比基态高,激发态的荧光体分子的给电子能力比基态分子强,更易形成稳定的电荷转移络合物,使激发态能级下降比基态更多,使谱线峰值红移。当荧光体的激发态分子与溶剂分子间形成氢键时,可使电荷转移络合物的稳定性提高,激发态的能级进一步降低,使激发态与基态的能级差进一步减小,因此谱线将有更大的红移。电荷转移络合物电荷分布范围较大,故具有较大的永久偶极矩,特殊的溶剂效应对激发态能级的降低作用比一般溶剂效应更大,谱线红移也更大。

特殊的溶剂效应在不同的溶剂中没有普遍规律。这类荧光体与溶剂分子间的相互作用比较复杂,常采用经验性的溶剂参量来处理。将一般溶剂效应和特殊溶剂效应综合起来考虑,可以得到荧光体在不同溶剂中的荧光光谱峰值波数 ν 与跃迁能 E_T 的关系^[15]:

$$E_T = h\nu N, \quad (2)$$

其中 h 为普朗克常量, c 为光速, ν 为荧光体的荧光光谱峰值波数, N 为阿伏伽德罗常量。将常量代入上式可得

$$E_T = 1.196 \times 10^{-2} \nu \quad (\text{kJ/mol}), \quad (3)$$

根据上式,由实验测得的荧光光谱峰值波长 λ_{\max} 可计算番茄红素在不同溶剂中的跃迁能 E_T 的值,见表3。

表 3 番茄红素在不同溶剂中的跃迁能 E_T Table 3 The transition energies (E_T) of lycopene in different solvents

Solvents	λ_{\max}/nm	$\nu/(10^4 \text{ m}^{-1})$	$E_T/(\text{kJ/mol})$
Hexane	542.5	1.843	220.5
Ethyl acetate	548.2	1.824	218.2
Tetrahydrofuran	555.0	1.802	215.6
Chloroform	555.7	1.800	215.3
Acetone	556.4	1.797	214.9
Benzene	565.7	1.768	211.5

荧光光谱的最大峰值是由番茄红素分子从第一激发单重态 $S_1(2A_g^-)$ 的最低振动能级跃迁至基态 $S_0(1A_g^-)$ 的振动量子数为 $\nu=3$ 的振动能级所发射的荧光。番茄红素激发态的极性态比基态大,极性溶剂与激发态分子相互作用比基态强,激发态的能量下降较多,由激发态跃迁到基态发射的荧光光谱的峰位随溶剂极性增大而向长波方向移动。由表3数据分析可知,溶剂极性增大,使第一激发态 S_1 的能量下降,跃迁能 E_T 降低,峰值波长随之红移。实验所测得的数据证明了理论分析的正确性,进一步了解番茄红素分子激发态和基态的能级结构。

3.2 番茄红素在四氢呋喃溶液中不同质量浓度的荧光光谱

番茄红素溶于四氢呋喃溶液中质量浓度分别为 $10 \mu\text{g/ml}$ 、 $20 \mu\text{g/ml}$ 、 $30 \mu\text{g/ml}$ 、 $40 \mu\text{g/ml}$ 、 $50 \mu\text{g/ml}$ 、 $60 \mu\text{g/ml}$ 、 $80 \mu\text{g/ml}$ 的荧光光谱见图2。

不同质量浓度溶液的荧光光谱的最大峰值的波长 λ_{\max} 和相对强度 INT ,见表4。

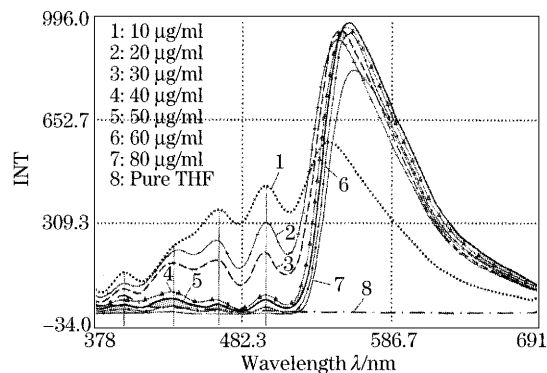


图 2 番茄红素在四氢呋喃溶液中不同质量浓度的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of lycopene in different mass concentration

表 4 不同质量浓度的番茄红素-四氢呋喃溶液的
荧光光谱的峰位波长 λ_{\max} 和相对强度 INT

Table 4 The wavelengths of the maximum peaks (λ_{\max}) and relative intensity (INT) of fluorescence spectra of lycopene in different mass concentrations

Concentration / ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	λ_{\max}/nm	INT
10	542.7	574.9
20	548.8	917.7
30	552.8	946.3
40	555.0	960.7
50	556.7	975.1
60	558.1	928.7
80	560.3	816.2

荧光强度随溶液质量浓度变化的曲线见图 3。

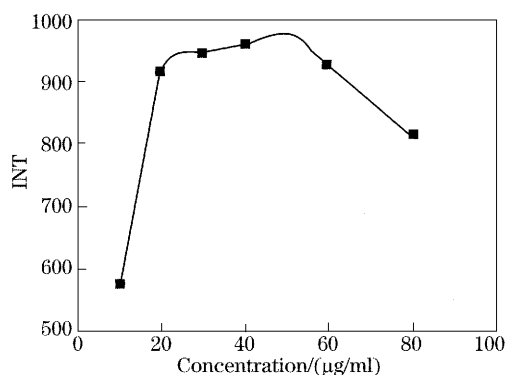


图 3 荧光强度随溶液质量浓度变化的曲线

Fig. 3 Relation of fluorescence intensity and solution mass concentration

当溶液质量浓度从 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 增加到 $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ 时,相对荧光强度随浓度增加而增大;浓度低于 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 时,荧光强度随质量浓度增加而线性增加。当溶液质量浓度从 $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ 增加到 $80 \mu\text{g}/\text{ml}$ 时,相对荧光强度反而降低,即发生浓度猝灭。

荧光体相对荧光强度 I 可用下式表示:

$$I = K\phi_f I_e [1 - \exp(-abC)], \quad (4)$$

其中 K 为仪器常量, ϕ_f 为荧光体的量子产率, I_e 为激发光强度, a 为摩尔吸收系数, b 为样品池厚度, C 为样品质量浓度。当溶液浓度很小 $abC < 0.05$ 时, $\exp(-abC)$ 近似等于 $1 - abC$, 因此有

$$I = K\phi_f I_e abC, \quad (5)$$

此时溶液的相对荧光强度与溶液质量浓度成正比。溶液质量浓度低于 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 时,荧光强度随溶液质量浓度增加而线性增加。当溶液质量浓度较大, $abC > 0.05$ 时,相对荧光强度与溶液质量浓度不呈线性关系,当溶液浓度 C 很大时, $\exp(-abC)$ 趋近于零,相对荧光强度趋近于极限值 $I = K\phi_f I_e$ 。当溶液质量浓度为 $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ 时,荧光强度最大。番茄红

素-四氢呋喃溶液的吸收光谱与发射光谱有较大的重叠。番茄红素分子发射的荧光,有一部分被基态的番茄红素分子吸收,即自吸收。随质量浓度增加,番茄红素分子间的碰撞增加,自吸收加剧,基态分子吸收荧光后又重新发出荧光,但荧光量子产率小于 1。发出的荧光强度小于吸收的荧光强度,相对荧光强度降低。产生浓度猝灭还有另一个重要原因,即番茄红素的激发态分子与基态分子碰撞形成激-基缔合物,比番茄红素单体的荧光强度弱,随溶液浓度增大,激-基缔合物增多,溶液的相对荧光强度降低。

随溶液质量浓度增大,荧光光谱的最大峰位的波长逐渐向长波方向移动,这也可用激-基缔合物来说明。番茄红素的激发态分子与基态分子碰撞形成激-基缔合物的过程中每个分子有两个电子参与电子重排。两个分子中有三个电子能量降低,只有一个电子能量升高,结果激-基缔合物总的能量降低了,其势能比激发态分子低,与基态分子的能量差也比激发态分子与基态分子的能量差小,因此激-基缔合物跃迁回基态所辐射的波长比激发态单体辐射的波长要长。随溶液浓度增大,激-基缔合物的数量也增加,发射强度 I_E 与单体的发射强度 I_M 的比值 I_E/I_M 也随浓度增大而增大。而激-基缔合物发射的波长较长,因此荧光光谱的最大峰位发生红移。由于激-基缔合物回到基态时处于势能较高的状态,稳定性较差,不具有精细的振动能级,发射光谱是一个无精细结构的宽峰。由图 2 可见,质量浓度为 $80 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液的荧光光谱中精细结构变得模糊,几乎消失,只有一个宽的峰。

在质量浓度为 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $30 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $40 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ 和 $60 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液的荧光光谱中,在波长为 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 左右的小峰值是由溶剂四氢呋喃引起的,而在 $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$ 、 $\lambda_2 = 460 \text{ nm}$ 和 $\lambda_3 = 500 \text{ nm}$ 左右出现几个强度较小的峰值,呈现出荧光光谱的精细结构,表现出基态的番茄红素分子的振动能级的精细结构。番茄红素分子吸收激发光后被激发到激发态,然后通过振动弛豫和内部转换等无辐射过程最终将到达第一激发单重态的最低振动能级。再由此能级向基态的不同振动能级跃迁而发射出波长不同的荧光。荧光光谱的精细结构反映了番茄红素分子基态的振动能级的结构。对于荧光光谱中 $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$ 、 $\lambda_2 = 460 \text{ nm}$ 和 $\lambda_3 = 500 \text{ nm}$ 的三个峰值,分别是番茄红素分子由第一激发态 S_1 ($2A_g^-$) 的最低振动能级跃迁至基态 S_0 ($1A_g^-$) 的振动量子数 $v = 0, 1, 2$ 的振动能级所发射的荧光。

由(3)式可计算出发射这三种波长的荧光的跃迁能为 $E_T(1)=278.2$ kJ/mol, $E_T(2)=260.2$ kJ/mol 和 $E_T(3)=239.3$ kJ/mol。

4 结 论

番茄红素在不同溶剂中的荧光光谱范围为 380~680 nm。番茄红素溶于正己烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、氯仿、丙酮和苯等 6 种溶剂的荧光光谱的最大峰位波长随溶剂极性增大而逐渐红移。由最大峰值波长可计算出番茄红素分子在上述 6 种溶剂中的跃迁能 E_T 分别为 220.5 kJ/mol、218.2 kJ/mol、215.6 kJ/mol、215.3 kJ/mol、214.9 kJ/mol 和 211.5 kJ/mol。番茄红素-四氢呋喃溶液的质量浓度低于 50 $\mu\text{g/ml}$ 时, 荧光强度随质量浓度增大而增强, 质量浓度高于 50 $\mu\text{g/ml}$ 时, 因形成番茄红素分子的激-基缔合物使荧光强度降低; 质量浓度低于 80 $\mu\text{g/ml}$ 的番茄红素-四氢呋喃溶液的荧光光谱中呈现精细结构, 在 $\lambda_1=430$ nm, $\lambda_2=460$ nm 和 $\lambda_3=500$ nm 附近出现几个较小的峰值, 可计算出相应的三种跃迁的跃迁能分别为 $E_T(1)=278.2$ kJ/mol, $E_T(2)=260.2$ kJ/mol 和 $E_T(3)=239.3$ kJ/mol。这三个峰值是由番茄红素分子从第一激发态 S_1 的最低振动能级跃迁到基态 S_0 的振动量子数 $v=0, 1, 2$ 的振动能级所发射的荧光。

对番茄红素的荧光光谱进行了测定和初步分析, 得出了番茄红素溶于不同溶剂以及在同种溶剂的不同质量浓度的溶液中的荧光光谱的变化规律, 并计算了其跃迁能。这些结果对了解番茄红素的结构以及它与其它物质的相互作用提供了实验依据。对于各种环境条件下番茄红素的荧光光谱以及顺式异构体与全反式异构体的荧光光谱的测定, 同时结合吸收光谱, 进一步深入研究番茄红素的有效作用范围和它与其它因素协同作用效果的工作, 正在进行当中。

参 考 文 献

- Cheng Jian, Zeng Qingxiao. The Chemical Properties and Physiological-function of Lycopene[J]. *Food and Fermentation Industries*, 1999, **26**(2): 75~79 (in Chinese)
成 坚, 曾庆孝. 番茄红素的性质及生理功能研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 1999, **26**(2): 75~79
- Feng Xiaomei, Han Yuqian, Sui xiao *et al.*. Studies on the stability of lycopene[J]. *J. Ocean University of Qingdao*, 2003, **33**(6): 875~880 (in Chinese)
冯晓梅, 韩玉谦, 隋 晓 等. 番茄红素稳定性的研究[J]. *青岛海洋大学学报*, 2003, **33**(6): 875~880 (in Chinese)
- Li Wei, Sun Xinhua, Ding Xiaolin. Determination of lycopene crystal solubility[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2002, **28**(8): 54~56 (in Chinese)
李 伟, 孙新虎, 丁霄霖. 番茄红素溶解度的测定[J]. *食品与发酵工业*, 2002, **28**(8): 54~56
- Zhang Lianfu, Ding Xiaolin. Establishment of a new lycopene determination method[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2001, **27**(3): 51~55 (in Chinese)
张连富, 丁霄霖. 番茄红素简便测定方法的建立[J]. *食品与发酵工业*, 2001, **27**(3): 51~55
- Louxin Wang, Zongliang Du, Ruixia Li *et al.*. Supramolecular aggregates of lycopene[J]. *Dyes and Pigments*, 2005, **65**(1): 15~19
- Wang Luoxin, Lu Jun, Du Zongliang *et al.*. UV-Vis spectroscopic characterization of inclusion compounds of β cyclodextrin with lycopene [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, **24**(2): 183~186 (in Chinese)
王罗新, 吕 军, 杜宗良 等. 番茄红素与 β 环糊精包结物的紫外-可见吸收光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(2): 183~186
- Hideki Hashimoto, Kazuhiro Yanagi, Masayuki Yoshizawa *et al.*. The very early events following photoexcitation of carotenoids[J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2004, **430**(1): 61~69
- Ritsuko Fujii, Toru Inanba, Yasutaka Watatanabe *et al.*. Two different pathway of internal conversion in carotenoids depending on length of the conjugate chain[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **369**(1~2): 165~172
- Ritsuko Fujii, Kengo Onaka, Hiroyoshi Nagae *et al.*. Fluorescence spectroscopy of all-trans-lycopene; comparison of the potential displacements of its $2Ag^-$ state with those of neurosporene and spheroidene [J]. *J. Luminescence*, 2001, **92**(3): 213~222
- Shen Jinyuan, Han Yingze, Chang Shengjiang *et al.*. Neural network analysis and application of nonlinear fluorescence spectra [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(7): 1000~1003 (in Chinese)
申金媛, 韩应执, 常胜江 等. 非线性荧光光谱的神经网络分析及其应用[J]. *光学学报*, 2004, **24**(7): 1000~1003
- Wang Guangbin, Gan Fuxi, Wang Jianguang *et al.*. Luminescence spectral properties of azo dye-doped polymer thin film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(4): 495~497 (in Chinese)
王光斌, 干福熹, 王建岗 等. 偶氮染料掺杂高分子薄膜的荧光光谱特性[J]. *光学学报*, 2001, **21**(4): 495~497
- Chen Guozhen, Huang Xianzhi, Xu Jinguo *et al.*. *Analysis Method of Fluorescence* [M]. Beijing: Science Press, 2000. 75~81 (in Chinese)
陈国珍, 黄贤智, 许金钧 等. 荧光分析法[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 75~81
- Wang Yanji, Song Zengfu. *Spectrum Analysis and Chromatogram Analysis* [M]. Beijing: Beijing University Press, 1995. 109~120 (in Chinese)
王彦吉, 宋增福. 光谱分析与色谱分析[M]. 北京: 北京大学出版社, 1995. 109~120
- John Shorter. *Correlation Analysis in Organic Chemistry: An Introduction to Linear Free-Energy Relationships* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1973. 91~110
- Wu Shikang. *Introduction of Macromolecules Photochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2003. 247~255 (in Chinese)
吴世康. 高分子光化学导论——基础和应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 247~255