

文章编号: 0253-2239(2008)08-1579-05

# 淀粉自由基弛豫发光

顾恩东<sup>1</sup> 朱拓<sup>2</sup> 史爱敏<sup>1</sup> 刘周忆<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 江南大学信控学院, 江苏 无锡 214122; <sup>2</sup> 江南大学理学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要** 为了研究淀粉自由基的变化规律,以生物光子辐射理论为基础,根据化学发光的动力学模型,建立了淀粉自由基的发光动力学方程,并根据自由基发光强度与自由基浓度的关系,通过分析得到了淀粉自由基的湮没方程,得到了光强随时间的变化函数。通过拟合发现,函数在不同温度下随时间的变化曲线与实验曲线的相关系数都在 0.98 以上,能很精确地刻画自由基的弛豫发光规律。

**关键词** 医用光学与生物技术; 生物光子学; 自由基湮灭; 弛豫; 拟合

**中图分类号** Q632      **文献标识码** A      **doi:** 10.3788/AOS20082808.1579

## Relaxation Law about Photons Radiation Intensity of Starch Free Radicals

Gu Endong<sup>1</sup> Zhu Tuo<sup>2</sup> Shi Aiming<sup>1</sup> Liu Zhouyi<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Communication & Control Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China )  
(<sup>2</sup> School of Science, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China )

**Abstract** In order to study the changing law of the starch free radicals, the luminescence dynamics equation about the starch free radicals was set up based on the theory of biophotonics and the dynamics model of chemiluminescence. According to the relationship between luminous intensity and density of the free radicals, the annihilation function of the starch free radicals is obtained. By fitting the luminescence curve at different temperatures, the relative coefficient about the function is found to be all above 0.98, which can describe the relaxation law about the free radicals accurately.

**Key words** medical optics and biotechnology; biophotonics; annihilation of free radicals; relaxation; fitting

## 1 引 言

随着光学检测技术在生物<sup>[1,2]</sup>、食品等领域的运用<sup>[3,4]</sup>,出现了生物光子分析技术(Biophoton analytical technology, BPAT)。生物超弱发光与生物体的氧化代谢、信息传递、光合作用、细胞分裂、癌变、死亡及生长调控等基本生命过程存在着内在联系,已成为生物光子学的重要研究方向之一<sup>[5]</sup>,除极少数低级生物如某些原生物和藻类外,大多数动植物均能自发地产生超微弱发光,但量子效率很低( $10^{-14} \sim 10^{-15}$ ),光子数强度为  $10 \sim 10^4 / (\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ ,波长范围在  $180 \sim 800 \text{ nm}$ <sup>[6]</sup>。

从量子理论角度对此进行系统的研究,用生物

学中“激基复合物”与量子光学中的“迪克模型”建立了生物光子辐射的量子理论,用几个参量来描述各种延迟发光所携带的生物学特征,国际上称之为“顾参量”<sup>[5]</sup>。通过对断氧再给氧对萌发绿豆超弱发光的影响,认为“自由基”复合反应和脱氧核糖核酸(DNA)是超微弱发光的主要来源,表明了超微弱发光强度与活性氧自由基浓度正相关<sup>[7~9]</sup>;通过对谷类种子的超弱发光的研究发现<sup>[10,11]</sup>,种子中处于游离态的<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 自由基反应对其辐射的光子强度起关键作用,并且发现在不同温度下种子辐射光子强度是不同的,且表现出一定的规律性<sup>[12]</sup>。以电化学为基础,从正负离子的角度对一些自由基微弱发光进行

**收稿日期:** 2007-10-10; **收到修改稿日期:** 2008-02-25

**基金项目:** 国家自然科学基金(20671044)资助课题。

**作者简介:** 顾恩东(1979—),男,硕士研究生,主要从事光电检测方面的研究。E-mail: ged1979@163.com

**导师简介:** 朱拓(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事光电子学方面的研究。E-mail: tzhu@jiangnan.edu.cn (通信联系人)。

的研究,能大概的描述其弛豫发光现象,但不够精确<sup>[5]</sup>。本文以实验为基础,测得了淀粉自由基的弛豫发光曲线,发现用电化学发光模型描述淀粉自由基的弛豫发光现象精确度不高。本文通过对自由基发光的原理分析,推导出符合实际的发光模型。

## 2 实验装置与实验方法

可溶性淀粉(分析纯)所用药品都为国药集团化学试剂有限公司产品(分析纯)。水为无锡华晶公司的超纯水。

引发剂按质量比配制  $\text{MnSO}_4$  (2.72%),  $\text{KMnO}_4$  (0.71%),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (4.52%),  $\text{HCl}$  (32%)。将这 4 种物质与  $\text{H}_2\text{O}$  按体积比 1:1:4:0.15:4 混合。

MPL-A 多参量化学发光分析系统,西安瑞迈分析仪器有限公司生产。参量设置:采样速率为 10 Hz;放大级数为 3;光电倍增管负压为 600 V;积分方式。

准确制备(质量比)1%可溶性淀粉溶液并糊化。化学发光仪开机预热 30 min,待测量空白池的本底稳定在固定值后,取 20 ml 糊化淀粉加热至检测温度,迅速放入化学发光仪的样品池。采样 10 s 后通过加样口匀速(0.5 ml/s)注入 5 ml 引发剂。化学发光仪测量得到自由基的光子辐射强度和时间的关系曲线。所有实验重复测量 3 次,实验重复性好,数据可靠。

## 3 实验结果与分析

图 1(a)~图 1(d)是初始温度为 75 °C、70 °C、65 °C、60 °C 的 20 ml 糊化淀粉中加入 5 ml 引发剂后发光值与时间的关系图(其他温度下曲线遵循相同规律)。

为了更好地研究自由基的湮没规律,截取图 1 中各条曲线的光强衰减部分,并将其叠加在一张图中得到图 1(e)。

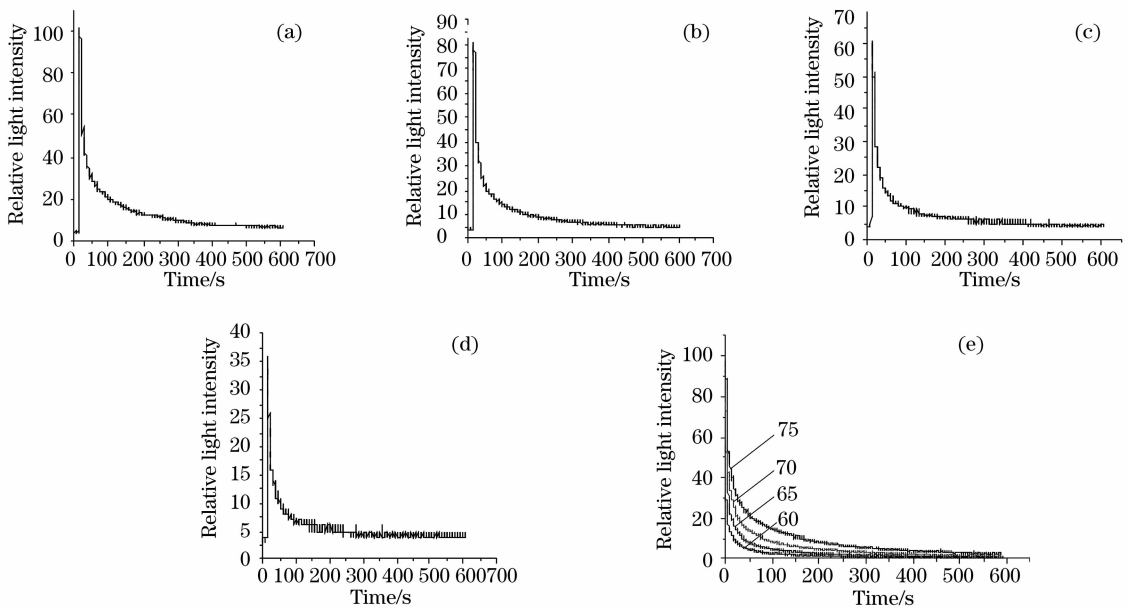
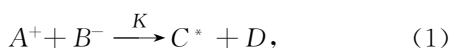


图 1 初始温度为 75 °C (a), 70 °C (b), 65 °C (c), 60 °C (d) 的光强变化曲线,光强衰减曲线(e)

Fig. 1 Light intensity curves at different temperatures of 75 °C (a), 70 °C (b), 65 °C (c), 60 °C (d), light intensity decay curves (e)

### 3.1 正负离子化学发光的机制

经典的化学发光认为,当一个阳离子  $A^+$  与一个阴离子  $B^-$  发生“碰撞”时,即诱发湮没反应,形成激发态  $C^*$  :



激发态  $C^*$  是不稳定的,向基态的  $C$  跃迁从而发射一个光子:



文献<sup>[5]</sup>通过对正负离子的对应关系研究建立了描述离子浓度变化的方程组:

$$\frac{dP(r,t)}{dt} = -KP(r,t)N(r,t) - \mu_P G(r,t), \quad (3)$$

$$\frac{dN(r,t)}{dt} = -KP(r,t)N(r,t) - \mu_N G(r,t), \quad (4)$$

$$\frac{dG(r,t)}{dt} = 2KP(r,t)N(r,t) - (\mu_P + \mu_N)G(r,t), \quad (5)$$

并以此为基础,根据公式:

$$I(t) = \phi \int_V KP(r,t)N(r,t)dr, \quad (6)$$

$\phi$  表示对体积积分得到了化学发光的弛豫方程:

$$I_1(t) = \frac{\Phi\Omega^2}{K} [\tanh(\Omega t + \phi) - \tanh \phi]^2, \\ \Omega = \sqrt{\mu(\mu + KM_0)}, \quad (7) \\ \tanh \phi = \sqrt{\frac{\mu}{\mu + KM_0}},$$

和弛豫发光动力学方程:

$$I_2(t - T) = \frac{\rho_k}{[1 + (t - T)/\tau]^2}, \\ \rho_k = \frac{k}{K\rho} = \frac{\Phi\Omega^2}{K} [\tanh(\Omega T + \phi) - \tanh \phi]^2, \quad (8) \\ \tau = \frac{K}{k} \frac{1}{\Omega [\tanh(\Omega T + \phi) - \tanh \phi]},$$

式中  $P(r,t)$ ,  $N(r,t)$ ,  $G(r,t)$  分别表示正离子、负离子和与正负离子相关的基态分子或原子的浓度。由于分子与离子空间均匀分布,不含空间变量,可写成  $P(t)$ ,  $N(t)$ ,  $G(t)$ 。 $M_0$  为任意时刻  $P(t)$ ,  $N(t)$ ,  $G(t)$  浓度之和为常数,  $\mu_P$ ,  $\mu_N$  表示氧化和还原反应的速率,  $K$  为常数,  $k$  为反应停止后离子的弛豫过程中的湮灭速率。中性溶液中  $u = \mu_P = \mu_N$ 。

由于自由基非常不稳定,会与引发剂<sup>[13]</sup>以及空气中的氧作用或者自由基之间的电子的转移而消失<sup>[14]</sup>,所以发光强度不能如公式(5)那样简单的跟正负离子浓度成正相关。上述方程不能准确地描述自由基的发光弛豫变化。通过对图 1(e)的拟合也发现,其相关系数都不到 0.95。

### 3.2 自由基的化学发光的动力学

仿照正负离子的反应动力学,对上述模型作适当修改,用  $X(r,t)$  表示在溶液中的  $r$  位置的单位体积内的自由基浓度,整个系统的发光强度可以表示为:

$$I(t) = \Phi \int_V X(r,t)dr, \quad (9)$$

式中  $V$  表示自由基湮没作用的有效体积,  $\Phi$  是比例系数,跟不同种类的自由基有关;建立起自由基的反应动力学方程:

$$\frac{dX(t)}{dt} = K'G'(t)S(t) - \mu_1 X^2(t) - \mu_2 X(t)G'(t) - \mu_3 X(t)M, \quad (10)$$

$$\frac{dG(t)}{dt} = -K'G'(t)S(t) - \mu_2 X(t)G'(t), \quad (11)$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = -K'G'(t)S(t) + \mu_1 X^2(t) + \mu_3 X(t)M, \quad (12)$$

式中  $X(t)$ ,  $G'(t)$ ,  $S(t)$  分别表示自由基、引发剂和淀粉浓度是时间  $t$  的函数,  $K'$  为淀粉与自由基反应的速率,  $M$  为空气中的氧与其它导致自由基湮没的各种因素的影响,由于外界环境的相对稳定,可以认为是常数。 $\mu_1$ 、 $\mu_2$ 、 $\mu_3$  分别表示自由基之间、自由基与引发剂以及自由基与空气等反应速率,反映导致自由基消失的“激发劲度”。 $\mu_1$  反映的是自由基之间的湮没速率,是空间、时间的函数,为了简化起见,将其作常数处理。 $\mu_3$  是自由基与其他一些相对稳定的外界反应物的湮没速率,严格来说跟反应体系的温度有关(相关研究已经另文发表),但在本文中每次测量时温度变化很小,故也可以当作常数处理。

淀粉自由基是由淀粉与引发剂的反应产生的,是两种反应物的合作效应,所以正比与乘积  $G'(t)S(t)$ ,而自由基的湮没反应是自由基之间、自由基与引发剂以及自由基和其他因素的合作效应的共同反应。所以自由基的浓度变化可以写成(10)式。同理,引发剂浓度和淀粉浓度变化可以写成如(11)式与(12)式。

### 3.3 光子辐射弛豫结果

根据公式(11)当反应持续一段时间以后,引发剂浓度将很低,近乎消失,此时系统主要表现为自由基的弛豫过程,反应速率  $K = 0$ ,  $\mu_2 = 0$ 。因此公式(10)可以写成如下形式:

$$\frac{dX(t)}{dt} = -\mu_1 X^2(t) - \mu_3 X(t)M, \quad (13)$$

此公式能反映淀粉自由基的弛豫规律,对此方程积分,即(13)式的解为

$$X(t) = \frac{P'}{1 + c \exp(-at)}, \quad (14)$$

$P' = -\mu_3 M / \mu_1$ ,  $a = \mu_3$ ,  $c$  为常数。

由于  $M$ 、 $\mu_1$  和  $\mu_3$  都可以近似的作为常数,所以  $P'$ 、 $a$  也都可以作为常数处理。

(10)式、(11)式、(12)式所描述的系统都不含空间变量,而当反应持续一段时间以后整个系统可以看作空间均匀的化学系统<sup>[10]</sup>,所以可以将(9)式写成

$$I(t) = \Phi X(t), \quad (15)$$

根据(14)式、(15)式得到光强随时间的变化函数:

$$I(t) = \Phi X(t) = \frac{\Phi P'}{1 + c \exp(-at)}. \quad (16)$$

(16)式为典型的 Logistic 公式,在人口学与生

态学领域得到广泛的应用。有关此公式的回归模型能根据自变量与应变(事件是否发生)的关系准确的预测群体事件发生比。用 Origin7.5 中 Logistic

公式对上述自由基发光弛豫曲线进行拟合,结果如图 2 所示, $\Phi$  是比例系数为了拟合方便令其为 1,相关参量见表 1。

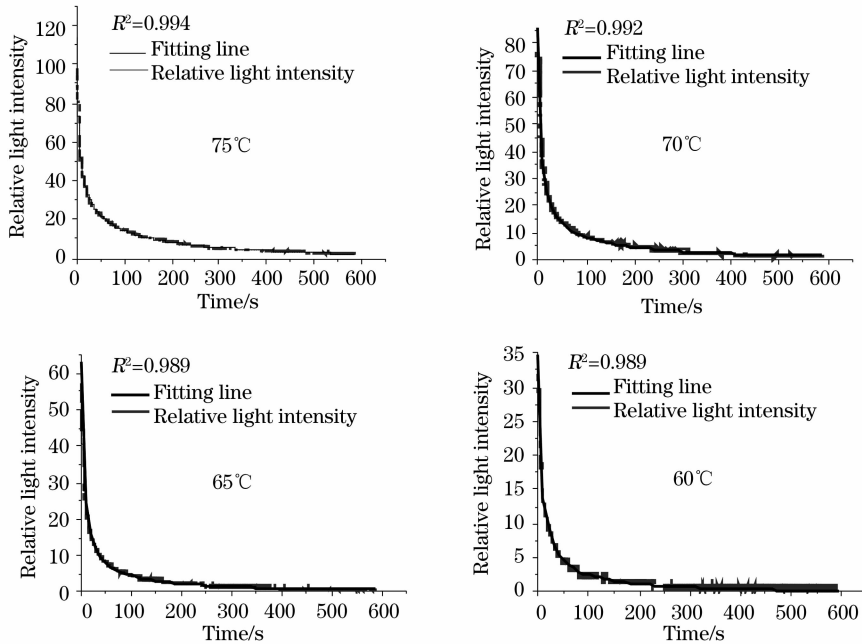


图 2 初始温度为 75 °C、70 °C、65 °C、60 °C 的光强衰减曲线的拟合图

Fig. 2 Fitting curves about light intensity decay at the temperatures of 75 °C, 70 °C, 65 °C, 60 °C

表 1 拟合参量

Table 1 Parameters about the fitting curve

	$P'$	$C$	$a$	$t_0$	$Y_0$	$R^2$
60 °C	0.04	-1	0.00016	8.3	-0.23	0.989
65 °C	0.09	-1	0.00021	7.3	0.03	0.989
70 °C	0.15	-1	0.00021	9.8	0.58	0.992
75 °C	0.13	-1	0.0001	16	1.52	0.994

从拟合结果可以发现,相关系数都在 0.98 以上,说明用此公式描述淀粉自由基的弛豫发光现象是可行的,也证明理论分析是可靠的。

从图 1(e)可以看出,不同温度下时的发光曲线差别明显。

## 4 结 论

对化学发光模型公式进行了合理的修正,建立了淀粉自由基的发光动力学方程。通过分析得到了淀粉自由基的湮没规律,并根据自由基发光强度与自由基浓度的关系,得到了光强随时间的变化函数。通过拟合发现,不同温度下理论曲线与实验曲线的相关系数都在 0.98 以上,能很精确的刻画自由基的湮没规律。本研究从理论上证明了淀粉自由基的湮没所遵循的规律,为微弱发光理论提供的实验与理

论参考。

## 参 考 文 献

- 1 Qu Xiaochao, Liang Jiaming, Yao Cuiping *et al.*. Optical properties of gold nanoparticle and its application in biological imaging and photothermal therapy[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(11): 1459~1465  
屈晓超,梁佳明,姚翠萍等. 金纳米微粒的光学性质及其在生物成像和光热疗法中的应用[J]. *中国激光*, 2007, **34**(11): 1459~1465
- 2 Xia Wei, Ma Deying, Wang Ling *et al.*. High power 650 nm red semiconductor laser with transparent window [J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1182~1184  
夏伟,马德营,王翎等. 高透腔面大功率 650 nm 红光半导体激光器[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9): 1182~1184
- 3 Liu Fei, He Yong, Wang Li. Met hods for the prediction of sugar content of rice wine using visible-near infrared spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(11): 2054~2057  
刘飞,何勇,王莉. 黄酒糖度预测的可见-近红外光谱方法研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(11): 2054~2057
- 4 Liu Muhua, Chen Quansheng, Lin Huaiwei. The study of non-destructive measurement of fruit internal qualities using spectral

- imaging[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(11): 2042~2046  
刘木华, 陈全胜, 林怀蔚. 苹果糖度的光谱图像无损检测技术研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(11): 2042~2046
- 5 Gu Qiao. *Biophotonics* [M]. Beijing: Science Press, 2007. 2~15  
顾 樵. 生物光子学[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 2~15
- 6 Gu Qiao. Superweak photon emission from biological system[J]. *Science*, 1989, **41**(1): 35~40  
顾 樵. 生命系统的超弱光子辐射[J]. *科学*, 1989, **41**(1): 35~40
- 7 Liu Songhao, Meng Yaoyong, Liu Chenyi. Biophotonics and its applications[J]. *Laser & Infrared*, 1996, **22**(2): 12~16  
刘颂豪, 孟耀勇, 刘承宜等. 生物光子学及其应用[J]. *激光与红外*, 1996, **22**(2): 12~16
- 8 Ma Yu, Yu Xin. The statistic processing of photon image[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(4): 422~425  
马 瑜, 俞 信. 光子图像统计处理[J]. *光学学报*, 2002, **22**(4): 422~425
- 9 Ma Yu, Yu Xin, Wang Susheng *et al.*. Thin samples photon image processing with statistical method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(12): 1641~1646  
马 瑜, 俞 信, 王苏生等. 小样本光子图像的统计处理[J]. *光学学报*, 2000, **20**(12): 1641~1646
- 10 Wenli Chen, Da Xing, Roeland Van Wijk. Chemiluminescence during rice seed imbibition at different temperatures [J]. *Luminescence*, 2006, **21**: 31~35
- 11 Wenli Chen, Da Xing, Ji Wang *et al.*. Rapid determination of rice seed vigour by spontaneous chemiluminescence and singlet oxygen generation during early imbibition[J]. *Luminescence*, 2003, **18**: 19~24
- 12 Slawinska D, Slawinski J. Chemiluminescence of cereal products I. Kinetics, activation energy and effect of solvents [J]. *Biolumin. Chemilumin.*, 1997, **12**: 249~259
- 13 Gu Zhengbiao. Application of surveying biochemistry light instrument in starch graft copolymerization [J]. *J. Chinese Cereals and Oils Association*, 2002, **17**(2): 1~5  
顾正彪. 生物化学发光测量仪在淀粉接枝共聚反应中的应用[J]. *中国粮油学报*, 2002, **17**(2): 1~5
- 14 University of Electronic and Technology of China, Tianjin University of Light Industry, Beijing University of Chemical Technology. *Macromolecule Chemistry and Physics* [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1996. 63~65  
成都科技大学, 成都科技大学, 天津轻工业学院, 北京化工大学. 高分子化学及物理学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 63~65