

海藻酸钠的电离辐射降解研究

付海英 姚思德 吴国忠

(中国科学院上海原子核研究所辐射技术应用研究中心 上海 201800)

摘要 采用 γ 射线辐照、激光光解和脉冲辐解技术,就海藻酸钠水溶液分子量与辐照剂量的关系, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化切断海藻酸钠 $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ 键的机理开展研究。探索了海藻酸钠辐射降解规律,推导其在 γ 射线照射下的降解,主要由水辐解产物羟基自由基进攻其 $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ 键,导致链断裂引起的。

关键词 海藻酸钠,激光光解,脉冲辐解,降解

中图分类号 O631.3⁺4

海藻酸钠在国外被称为“长寿食品”,“保健食品原料”,是一种从海带、马尾藻、巨藻等褐藻中提取的天然高分子多糖聚合物,主要是 $\alpha\text{-L-}$ 古罗糖醛酸(G)与 $\beta\text{-D-}$ 甘露糖醛酸(M)1,4连结的嵌段共聚体(见图1),其水溶液是一种电荷密度很高的聚电解质。海藻酸钠外观白色或淡黄色粉末,无臭、无味,几乎不溶于乙醇、乙醚等有机溶剂,溶于水则形成粘稠的胶体,吸水后体积可膨胀数十倍,具有良好的成膜能力,在纺织、食品、日用化工等领域已得到了非常广泛的应用。近年来国外有文献报导不同分子量的海藻酸钠可应用于农业^[1]、医药等^[2]领域。利用 ^{60}Co γ 射线辐射降解,研究了辐射降解后产物分子量与体系及辐照条件的关系用激光光解和脉冲辐解法对海藻酸钠辐射降解机理进行了初步探讨。

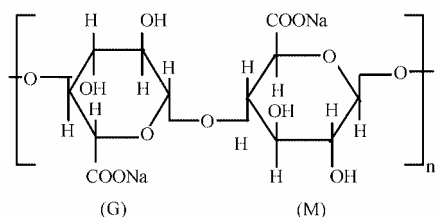


Fig.1 Chemical structure of sodium alginate.

1 实验材料和方法

1.1 试剂和仪器

海藻酸钠(CP级),中国医药集团上海化学试剂公司;无水 Na_2CO_3 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 均为分析纯试剂,

所配溶液用水为3次重蒸蒸馏水。紫外分光光度仪为日产岛津产品,乌式粘度计为上海青浦玻璃仪器厂产品。

^{60}Co γ 射线源(中国科学院上海原子核研究所源室),装源量为 $3.7\times 10^{15}\text{Bq}$ 。

激光散射测径仪(Laser Light-Scattering)为英国马尔文仪器公司出品。

1.2 实验方法

1.2.1 为确定激光光解时最佳海藻酸钠浓度,利用紫外分光光度仪测定其在265nm时的吸光度值^[3]。粘均分子量 M_v 测定采用粘度法,按文献[4]方法,精密称取103℃干燥6h的海藻酸钠0.2g,置于约50mL的 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl液中(内含0.05%EDTA-2Na)放置24h,溶解并稀释至100mL。根据公式 $\eta=kM_v^\alpha$ 计算海藻酸钠粘均分子量,式中 $k=2.0\times 10^{-5}$, $\alpha=1$,测定过程均在 $(25\pm 0.05)^\circ\text{C}$ 条件下进行。

1.2.2 激光光解实验装置采用国产KrF准分子激光器作为激励光源,激发波长为248nm,脉冲宽度为20ns,每脉冲最高输出能量50mJ,实验装置及数据处理详见文献[5]。根据需要,样品在实验前用99.99%的 N_2 除氧,或以 N_2O 鼓泡20min清除水合电子。所有实验均在室温下进行。

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液在紫外光辐照下可分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,其吸收峰为450nm^[6]。本文利用时间分辨吸收来观察 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 离子自由基氧化海藻酸钠的动力学过程,进而研究海藻酸钠被氧化降解的机理。

1.2.3 脉冲辐解使用的电子加速器产生电子束能量

中国科学院“百人计划”资助

第一作者:付海英,女,1973年11月出生,2001年毕业于同济大学,硕士,无机化学专业,现为中国科学院上海原子核研究所在读博士研究生,主要从事高分子材料辐射改性工作

通讯联系人:姚思德

收稿日期:初稿2002-08-15,修回2002-11-11

为 10MeV、脉冲宽度为 8ns, 单脉冲辐照剂量连续可调为 10—50Gy, 时间分辨吸收光谱系统采用 500W 氙灯为分析光源, 分析光与电子束成垂直方向透过石英样品池, 经单色仪分光, 为 R955 光电倍增管检测, 经反馈补偿后由 HP54510B 数字示波器转换成数字信号, 并记录储存于 PC-486 计算机中, 以自编软件进行动力学数据处理。用 N_2O 饱和的 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KSCN 水溶液作为脉冲电子剂量剂, 在 480nm 处取摩尔消光系数 $\varepsilon[(\text{SCN})_2^{\cdot-}]$ 为 $7600\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 选用的单脉冲电子剂量为 $10\text{Gy}^{[7]}$ 。

1.2.4 以激光散射法测定辐照后海藻酸钠的粒径分布。激光散射仪采用 He-Ne 激光光源 (Upiphase, output power = 20mW at 632.8nm), 其原理参考文献[8]。所有样品浓度控制在 10^{-3} — 10^{-5}g/mL 之间以满足测试要求, 正常测试温度为 $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

2 结果和讨论

2.1 辐照剂量与分子量的关系

将分子量为 4.25×10^6 , 浓度为 2% 的海藻酸钠水溶液装入试管中, 在空气条件下进行 γ 辐照, 剂量率为 3.34Gy/s , 并以粘度法测定辐照后海藻酸钠分子量。如图 2 所示, 辐照后海藻酸钠分子量随着辐照总剂量的增加呈指数下降, 当辐照总剂量超过 100kGy 时其分子量已降至 10^4 以下, 此时的海藻酸钠水溶液已几乎成真溶液。通常水在 γ 射线作用下会产生相同量子产额的水合电子和羟基自由基及少量的过氧化氢和氢原子, 其中羟基自由基和氢原子会进攻海藻酸钠的糖链导致糖链断裂, 使海藻酸钠分子量减小。

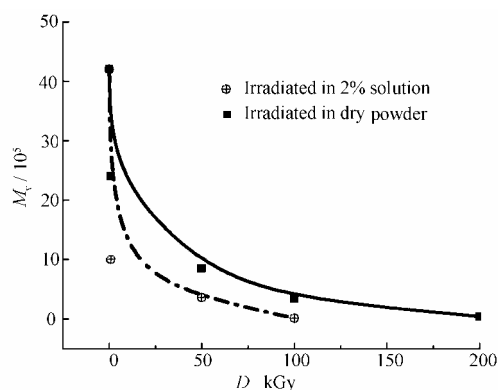


Fig.2 M_v change of alginate by irradiation. M_v was measured by the viscosity method.

本实验中使用的海藻酸钠为微米级粉末, 将此

粉末溶解于水中, 在 2% 浓度下呈现粘稠状。按理, 如果溶液稀释到一定程度海藻酸钠将以单分子存在, 其形成的凝胶粒径应在微米量级。如图 3 所示, 当辐照剂量为 10kGy 时, 海藻酸钠凝胶粒径已经变为纳米量级 (中心粒径为 100nm), 且粒径分布范围较宽。而当辐照剂量达到 100kGy 时 (见图 3), 海藻酸钠凝胶中心粒径变为 50nm , 且粒径分布范围显著变窄, 估计此时的海藻酸钠分子量为数千。本研究中使用激光光散射技术测量和表征纳米高分子, 它是利用纳米粒子在体系中的布朗运动对入射光的散射来测定粒子平均大小的。所以可以推测, 在水溶液中海藻酸钠分子呈现卷曲状态, 而不是呈现线性分子, 因为后者不会对激光发生散射。

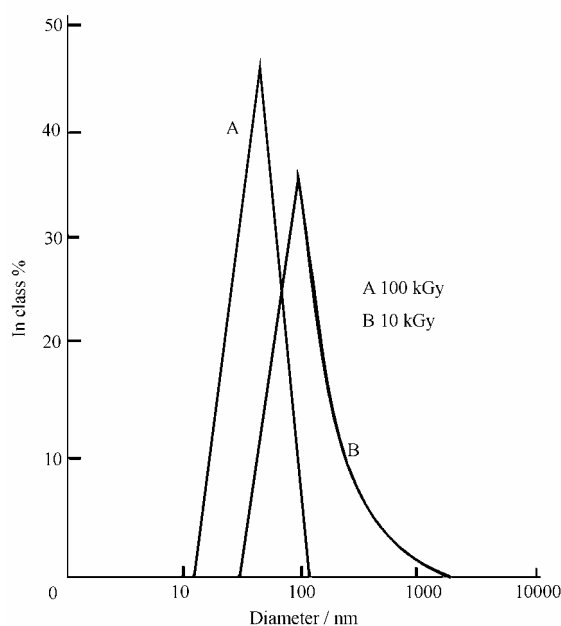


Fig.3 The size distributions of 2% sodium alginate irradiated by different dose.

如将此辐射降解的低分子量海藻酸钠凝胶以有机溶剂提取, 并制成干粉, 然后再溶解到水中, 对此溶液所进行的激光光散射测量和表征结果表明, 凝胶粒径不变。由此可断定, 以辐射降解法制备的低分子量海藻酸钠很稳定。

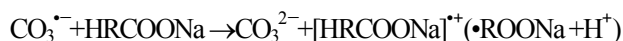
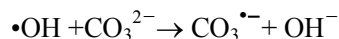
研究中, 首次发现在高剂量辐照下能获得窄粒径分布的海藻酸钠纳米凝胶这一结果具有较深远的理论意义, 因为水辐解产物羟基自由基的反应性非常强, 它可以进攻海藻酸钠糖链的任何一个部位导致糖链断裂, 也就是说如对于一个线性分子而言, 这种链断裂可以发生在任何一个糖苷键上, 可以形成各种分子量的低糖。由于海藻酸钠分子在水中呈现卷曲状态成为一个凝胶, 羟基自由基使糖链断裂的同时也使较大颗粒的凝胶发生分裂 (可能这种分

裂是不均匀的),也会产生一些小分子量的糖自由基。但由于小颗粒海藻酸钠凝胶(在射线照射下也带有自由基)和小分子量糖自由基的布朗运动和扩散系数大,造成它们相互间自由基反应的几率增加,使小颗粒海藻酸钠凝胶粒径增大,最终使海藻酸钠凝胶粒径趋于一致,详细的化学和物理变化过程还需要进一步开展研究。同样,低分子量海藻酸钠呈现纳米颗粒的性质也为其广阔应用拓宽了新的思路。

2.2 脉冲辐解研究

为探讨海藻酸钠在水溶液中辐射降解机理,在 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 未辐照的海藻酸钠水溶液中以 N_2O 作为水辐解产生的水合电子的清除剂。在海藻酸钠水溶液脉冲辐解中,水合电子被转化成羟基自由基,羟基自由基进攻海藻酸钠多糖分子,生成多糖自由基。在脉冲剂量很高的情况下,可以在 300nm 波段观察到很弱的多糖自由基的瞬态吸收。由于羟基自由基的瞬态吸收在 250nm,超出本实验仪器的检测范围,所以无法以糖自由基在 300nm 的生成过程或羟基自由基在 250nm 的衰减过程求出海藻酸钠与羟基自由基反应的速率常数。

为了能用脉冲辐解研究海藻酸钠被氧化降解机理,进行了下列实验:在 $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 的水溶液中加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 未辐照的海藻酸钠,以氧化亚氮饱和,经脉冲辐解后,水合电子被转换成羟基自由基,羟基自由基与 CO_3^{2-} 反应生成 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 自由基,该自由基在 600nm 具有特征瞬态吸收,并且具有较强的氧化性^[9]。本实验中确实观察到了 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 在 600nm 的瞬态吸收,同时伴随着该自由基的衰减,在 300nm 观察到了一个新的瞬态吸收(在未加入海藻酸钠时,该瞬态吸收不会出现),可以初步判断该瞬态吸收为海藻酸钠的多糖阳离子自由基(或脱质子中性自由基)。其反应机理由下式表示



这里 HRCOONa 代表海藻酸钠,如图 4 为上述实验体系在 300 和 600nm 纪录到的瞬态吸收随时间的变化曲线(本文中海藻酸钠的物质的量浓度均是指单体的物质的量浓度)。

增加海藻酸钠的浓度,在 600nm 纪录到的碳酸

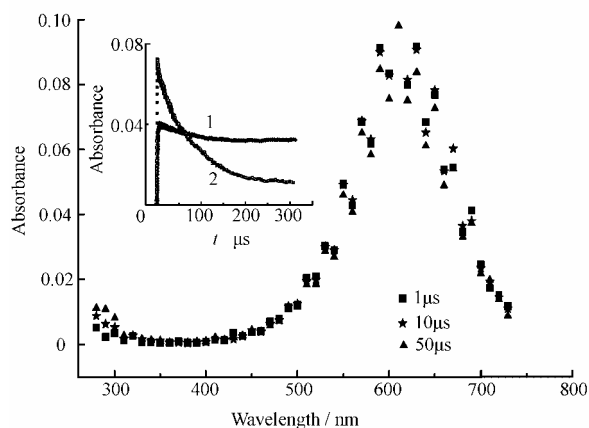


Fig.4 Transient absorption spectra of $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) + $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ alginate in pulse radiolysis. Inset show the trace recorded at 300nm 1; 600nm 2.

根自由基的衰减会加快,也就是说碳酸根自由基的衰减和海藻酸钠的浓度相关,测定在每一个浓度下碳酸根自由基的衰减表现速率常数,对海藻酸钠的浓度作图,可得到一条很好的直线(见图 5)。该直线的斜率即为碳酸根自由基氧化海藻酸钠的反应速率常数,即是 $1.0 \times 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,该值明显比常规的碳酸根自由基的反应速率常数^[9]偏小,可能是因为海藻酸钠在水溶液中呈现凝胶状态而非线性分子所致。

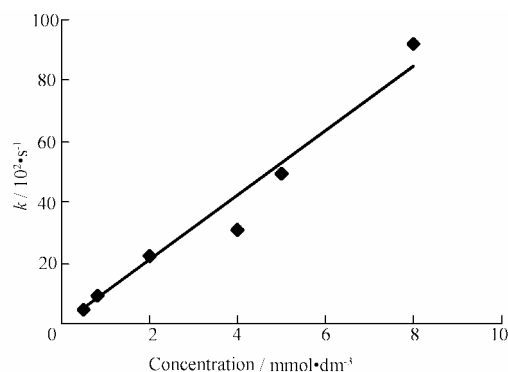


Fig.5 Measurement of rate concentration (k) in $50 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ and $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ alginate by pulse radiolysis.

2.3 激光光解研究

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 被 248nm 激光光解产生氧化性很强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,该自由基在 340nm 和 450nm 具有特征吸收如图 6 所示。设计水溶液体系 $40 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 海藻酸钠,经 248nm 激光光解可在激光脉冲后的不同时刻记录到如图 7 所示的瞬态吸收谱,可看出 300nm 处的瞬态吸收完全不同于 450nm 的快速衰减(在 $5 \mu\text{s}$ 时 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的衰减为零)。由于 $40 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在 248nm 的吸光度远比 $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 海藻酸钠大,所以在反应体系中一开始

只生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 随着 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对海藻酸钠的氧化, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转变成 SO_4^{2-} , 同时生成海藻酸钠脱质子中性自由基。

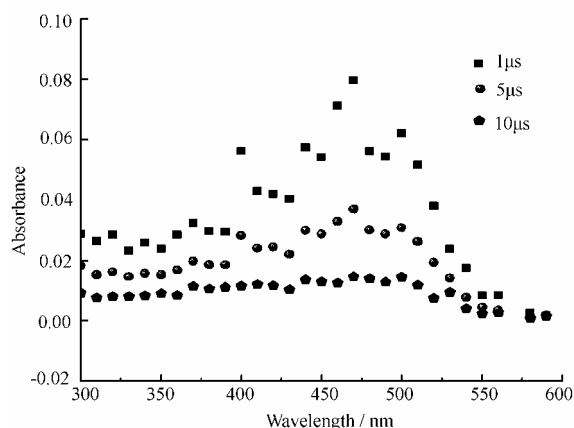


Fig.6 Transient absorption spectra of $40\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{SO}_4^{\cdot-}$ (in KrF-laser).

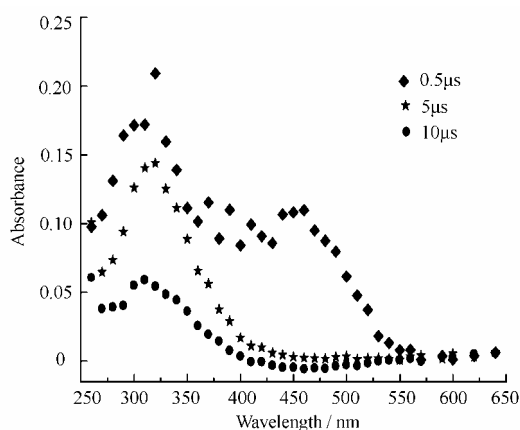


Fig.7 Transient absorption spectra from laser photolysis of N_2 -saturated aqueous solution containing $20\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ alginate and $40\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

对比实验中均以海藻酸钠结构单元的浓度计算其样品的摩尔浓度。改变海藻酸钠的浓度, 可通过测定 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在 480nm 的衰减表现速率常数, 得到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化未辐照的海藻酸钠的反应速率常数为 $k=3.2\times 10^7\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 氧化辐照后的海藻酸钠 (200kGy) 的速率常数为 $5.1\times 10^7\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (见图 8)。均比氧化常规有机物反应速率常数^[10]的 10^9 — 10^{10} 要小 2 个数量级, 这也可能是因为海藻酸钠在水中形成凝胶。辐照后的海藻酸钠分子量降低, 其水溶液的粘度减少, 更容易与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 接触, 增大了接触的比表面, 从而使反应速率加快。

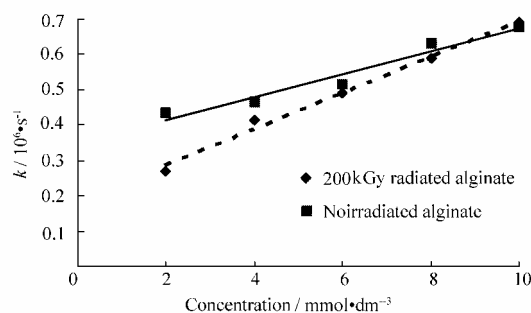
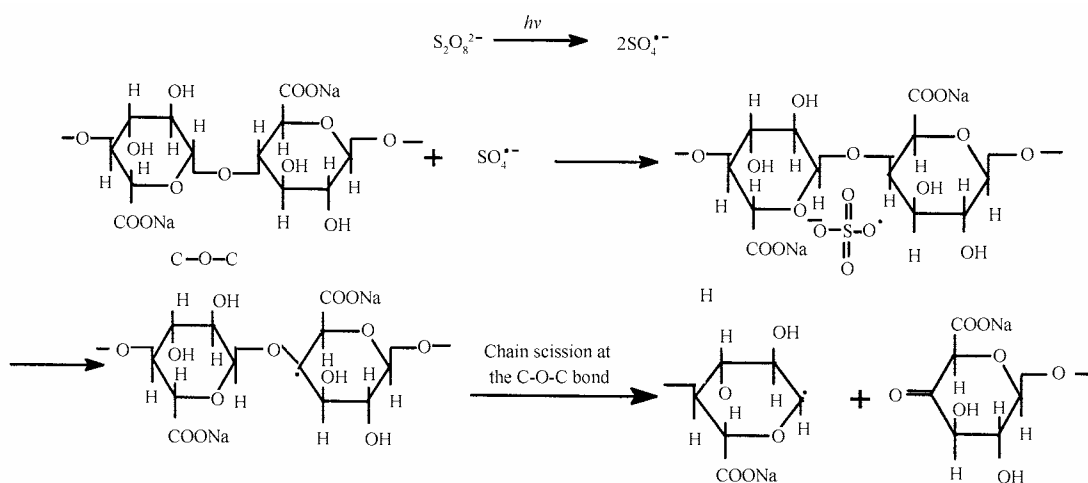


Fig.8 Measurement of rate concentration (k) in $40\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $1\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ alginate by laser photolysis.

文献[11]报导 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为引发剂, 在一定的温度下降解壳聚糖, 提出一种自由基降解机理, 认为是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进攻 C-4 上的碳, 使其转变成自由基, 最终导致 $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ 键的断裂。而海藻酸钠与壳聚糖具有相同的多糖碳链结构^[11], 结合上述的实验结果, 我们初步推导 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解海藻酸钠的机理如下



3 结论

利用 γ 射线照射海藻酸钠,并用粘度法测定了降解后海藻酸钠的分子量,实验发现对海藻酸钠粉末 200kGy 的剂量辐照其分子量可达 10^4 以下,而 2% 的海藻酸钠水溶液只要 100kGy 其分子量降为 10^4 级。激光光解和脉冲辐解实验得到海藻酸钠与碳酸根、硫酸根阴离子自由基的反应速率常数,而且均比真溶液的速率常数少两个数量级,说明海藻酸钠的水溶液不是真溶液,而是凝胶。激光光散射分析辐照后的海藻酸钠的粒径为纳米量级,这为开拓海藻酸钠在食品^[12]、医药微胶囊技术^[13]等领域的发展与应用提了新的思路。

参考文献

- 1 Hien N Q, Nagasawa N, Kume T *et al.* Radia Phys Chem, 2000, **59**(1): 97-101
- 2 Olav G, Olav S, Gudmund S B. Biomaterials, 1998, **19**(20): 1815-1825
- 3 Nagasawa N, Mitomo H, Kume T. Polym Degrad Stab, 2000, **69**(3): 279-285
- 4 马萍, 孙淑英, 刘东春等. 中国海洋药物, 2000, **74**(2): 54-56
- 5 MA P, Sun S Y, Liu D C *et al.* Chinese J Mar Drug, 2000, **74**(2): 54-56
- 6 Zuo Z H, Yao S D, Luo I *et al.* J Photochem Photobio B: Biology, 1992, **15**(3): 215-222
- 7 Mcelroy W T, Wayagood J. Chem Soc Faraday Trans, 1990, **86**(14): 2557-2561
- 8 Yao S D, Sheng S G, Cai J H *et al.* Radia Phys Chem, 1995, **46**(1): 105-109
- 9 Wu C. Polymer, 1998, **39**: 4609-4619
- 10 Holcman J, Bjergbakke E, Sehested K. Proc Tihang Symp Radiat Chem, 1977, **6th**, 149-153
- 11 Klaning U K, Sehested K, Appelman E H. Inorg Chem, 1991, **30**(18): 3582-3584
- 12 Hsu S C, Don T M, Chiu W Y. Polym Degrad Stab, 2002, **75**(1): 73-83
- 13 李作良, 郑家麟. 广州食品工业科技, 1997, **13**(3): 21-26
- LI Z L, ZHENG J L. Guangzhou Food Sci Technol, 1997, **13**(3): 21-26
- 舒晓正, 朱康杰. 功能高分子学报, 1999, **12**(4): 423-426
- SHU X Z, Zhu K J. J Funct Polym, 1999, **12**(4): 423-426

RADIATION INDUCED DEGRADATION OF SODIUM ALGINATE

FU Haiying YAO Side WU Guozhong

(Radiation Application Center, Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Reaction rate constants of sodium alginate with both sulfate and carbonate anion radicals were determined by laser flash photolysis and pulse radiolysis, respectively. The relationship between molecular weight of the sodium alginate and absorbed dose was discussed. Degradations of the sodium alginate were caused by $\text{OH}^\bullet$ radicals and other oxidative radicals, because the oxidation at the C-4 carbon resulted in the breakage of the glycosidic $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ bond in the main chain of sodium alginate.

KEYWORDS Sodium alginate, Pulse radiolysis, Laser photolysis, Radiation

CLC O631.3⁺4