

# 火花放电产生的离子对酪氨酸溶液 损伤作用的初步研究

韩建伟 卢超 余增亮

(中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031)

**摘要** 利用气体火花放电产生离子, 其中的正离子在阴极位降的加速下被“注入”到酪氨酸 (Tyr) 溶液中, 研究了 Tyr 经过这种方式产生的离子作用后紫外及红外吸收光谱性质的变化。利用高效液相色谱 (HPLC) 对空气放电处理过的 Tyr 进行了分析。实验结果表明, 这种火花放电产生的低能离子对溶液样品造成多种形式的损伤, 形成多种损伤产物, 而损伤情况依赖于放电产生的离子的性质。

**关键词** 火花放电, 离子注入, 辐射损伤, 酪氨酸

近十年来, 兴起了低能离子注入这一新颖的辐照手段, 在农作物及微生物诱变育种、细胞加工及基因工程等领域都取得了开拓性的进展<sup>[1]</sup>。由于低能离子注入必须在真空室中进行, 其作用对象主要是风干的作物种子、冰冻的组织切片及一些耐真空的微生物菌体等。本工作尝试气体火花放电“离子注入”的方法。研究表明该方法兼具射线辐射和粒子辐射的优点, 既能够象射线辐射那样在正常大气压、溶液中 (这是大多数生物体、组织、细胞的正常生活环境) 进行, 又能象荷能粒子那样与样品发生作用, 而且这种火花放电容易实现。

## 1 实验方法

### 1.1 气体火花放电装置

利用气体火花放电产生离子及“注入”溶液样品的装置示于图1。实验时将溶液样品S盛于不锈钢皿B中。在放电室H中进行放电, 高压(12~15 MPa)工作气体从进气口I进入室内, 多余气体从出气口O排出。放电时, 平板阴极C、容器B及溶液S接触良好, 溶液S的液面为真正的阴极面。一般针尖与液面距离1~2mm, 相应的放电起始电压为4~5 kV。形成稳定的放电时, 阴极液面集中了大量的正离子, 这些离子在阴极位降的加速下进入溶液<sup>[2]</sup>, 攻击溶液中的分子, 造成损伤。

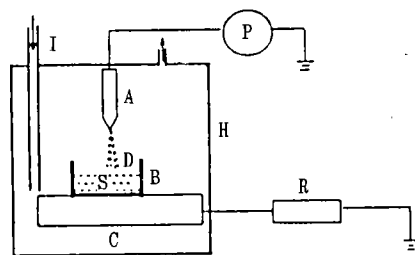


Fig.1 Schematic diagram of the device for spark discharge

P: power supply, A: needle anode, I: gas inlet,  
O: gas outlet, D: discharge, B: stainless container,  
S: solution sample, C: plate cathod  
H: discharge chamber, R: resistor

国家自然科学基金资助课题, 课题号 19605005

收稿日期: 初稿 1997-07-02, 修回 1997-09-03

1.2 火花放电离子处理

分别采用高纯 N<sub>2</sub>(99.99%)、纯 O<sub>2</sub>(99.9%)、高纯 Ar(99.99%) 以及空气做为放电气体。放电前先向放电室内充气 5min 以上, 保证室内的空气尽可能地逸出。然后在进气 - 排气的动态平衡中进行放电。起始电压 4kV, 稳定放电时, 调节电流至 6mA, 电压约 3.5kV。

取一定量的 Tyr(中科院微生物所产品, 层析纯) 配制  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 水溶液。用移液管吸取 2ml 该溶液置于不锈钢皿中, 接受火花放电离子“注入”, 对对照取同样量的蒸馏水在相同条件下处理, 定容至 25ml。离子“注入”后的 Tyr 溶液置于 45℃ 培养箱中干燥。

1.3 分析测试

利用 7530-G 紫外 - 可见分光光度计测量样品的紫外吸收。在 Magna-IR 750 型富里叶变换红外光谱仪上测量样品的红外吸收光谱。采用 Varian 5000 型高效液相色谱仪, 分离出一些空气火花放电处理后的产物。色谱分析柱为 Micro Pak MCHS (R-P C18 5μ, 150×4mm), 流动相为甲醇、0.05 mol/L 醋酸钠缓冲液、四氢呋喃按 20:79:1 比例配成, 用 1:1 醋酸调 pH 至 6.0, 进样体积 10μl, 流速 1ml/min, 柱温约 30℃, 用 UV 100 检测器进行紫外检测。

2 实验结果

2.1 紫外吸收光谱

图 2 是经 30s 不同气体放电处理的 Tyr 溶液紫外吸收光谱的变化。可见 Tyr 溶液的吸收有较大的变化, 且作用离子不同引起的变化不同, N<sup>+</sup> 离子作用使 Tyr 在 224nm 和 275nm 的吸收增强, 而 Ar<sup>+</sup> 及 O<sup>+</sup> 离子使这两个特征波长处的吸收减弱。空气放电产生的离子与 N<sup>+</sup> 离子的作用非常类似, 同样使 Tyr 的吸收增强, 只是幅度稍弱一些 (图中未示出)。图 3 是相同条件下蒸馏水经火花放电产生的离子作用后紫外吸收的变化。同样看到不同离子的作用是不同的。N<sup>+</sup> 离子作用使蒸馏水呈现出很强的紫外吸收, 而 Ar<sup>+</sup>、O<sup>+</sup> 离子处理使其略呈一定的吸收, 空气放电的结

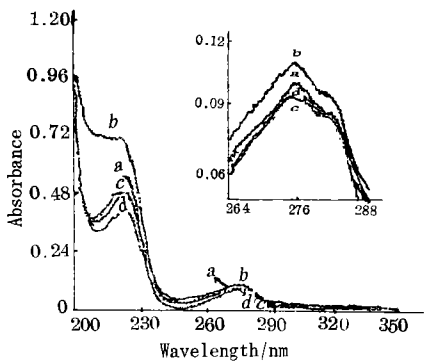


Fig.2 UV spectra for Tyr after different gas discharge

(a) control Tyr (b) N<sub>2</sub> (c) O<sub>2</sub> (d) Ar

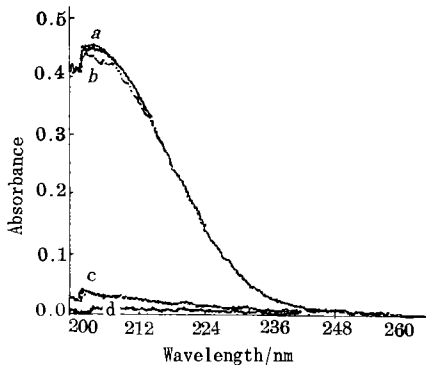


Fig.3 UV spectra for water after different gas discharge

(a) N<sub>2</sub> (b) air (c) Ar (d) O<sub>2</sub>

果类似于 N<sup>+</sup> 离子, 紫外吸收的峰值大约在 205nm。考虑了水紫外吸收的变化, N<sup>+</sup> 离子作用后 Tyr 溶液在 240nm 之前的变化, 很大程度上是水的变化造成的, 不易看出 N<sup>+</sup> 离子对 Tyr 的作

用。 $\text{Ar}^+$ 、 $\text{O}^+$  离子对 Tyr 溶液 224nm、275nm 吸收的减弱则反映了这些离子对 Tyr 分子结构的破坏,使分子解体。 $\text{N}^+$  离子使得 Tyr 在 275nm 的吸收增强,反映了其不仅是对分子结构损伤,更重要的是  $\text{N}^+$  离子的介入形成了新的有更强紫外吸收的化学组合,使最终的紫外吸收加强。在红外吸收测量中也可以看到新组合的形成。各种离子作用都使 Tyr 在 300~350nm 的近可见光区呈现一定的吸收,因而使溶液呈现橙黄色。

气体放电过程中作为阴极的溶液中通过了较强的电流,而溶液本身有一定电阻,势必在溶液的垂直方向有一电场作用。为考察这一电场对溶液的电解作用,使针状阳极直接接触溶液,施加一电压,使溶液通过 6mA 电流,经过 30s 作用后其紫外吸收的变化极其微小。对蒸馏水做同样的实验,结论相同。说明放电时电场对溶液的电解作用很小,主要是“注入”离子本身的作用。

2.2 红外吸收光谱

图 4 为经 60s 火花放电离子“注入”后 Tyr 的红外吸收光谱。不仅展示了离子作用对 Tyr 分子结构的损伤(吸收普遍降低),更揭示了一些新产物峰的出现。四种气体放电处理的共同结果是产生了新的  $1730\text{cm}^{-1}$  的羰基 ( $-\text{C}=\text{O}$ ) 峰。文献报道了 Tyr 受电离辐射作用后极易丢失苯酚基上的氢原子而形成自由基<sup>[3]</sup>,此自由基不稳定,会脱去  $\beta$  碳上的一个氢原子,转化为稳定的具有羰基的共轭结构。而且红外光谱的资料也表明此类共轭结构的确在  $1730\text{cm}^{-1}$  处表现出羰基吸收<sup>[4]</sup>。 $\text{Ar}^+$  和  $\text{O}^+$  离子对红外光谱的影响是相同的,正象它们对紫外吸收的影响是相似的那样。 $\text{N}^+$  离子对红外光谱的作用结果是最丰富的。除  $1730\text{cm}^{-1}$  的新峰外,在 1550、1380、 $635\text{cm}^{-1}$  等三处都出现了明显的新峰,它们正是脂肪硝基化合物的特征峰<sup>[4,5]</sup>。以空气为工作气体的放电处理也产生了  $1380\text{cm}^{-1}$  的吸收峰,其它峰不明显。这一方面说明了空气中  $\text{N}_2$  的作用,另一方面也说明其中的  $\text{O}_2$  参与竞争 N 的反应,使其中 N 的作用不如纯  $\text{N}_2$  那么明显。

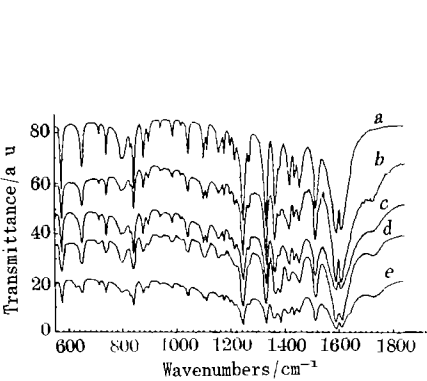


Fig.4 Infrared spectra for Tyr after different gas discharge  
(a) Control (b) O<sub>2</sub> (c) Ar (d) air (e) N<sub>2</sub>

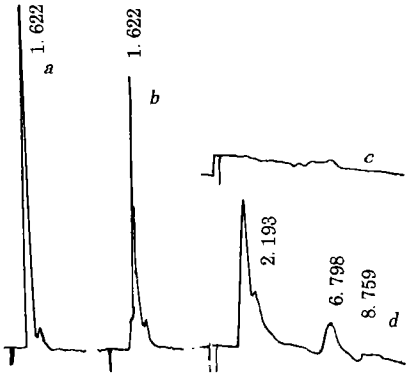


Fig.5 HPLC spectra for Tyr  
(a) Control at 275nm (b) Discharged at 275nm  
(c) Control at 310nm (d) Discharged at 310nm

2.3 HPLC 分析

对空气火花放电产生的离子 60s“注入”后的及对照 Tyr 溶液进行 HPLC 分析,得到 275nm 及 310nm 波长紫外检测的色谱图,如图 5 所示。275nm 的检测表明,处理过的 Tyr 溶液出现了一种保留时间更短的成分,其峰面积占 6.9%,而且放电处理过的溶液总的峰面积增大,这与紫外吸收的测量结果一致。图中还显示出 Tyr 对照样品在 310nm 处无吸收,而放电处理后产生了 6 个新的成

分, 依保留时间先后分别为 1.35(28.1%)、1.42(40.3%)、2.19(1.4%)、6.80(28.1%)、7.44(1.1%) 和 8.76(1.1%)min。可见 Tyr 水溶液经空气火花放电产生的离子作用后, 产生了多种损伤产物。

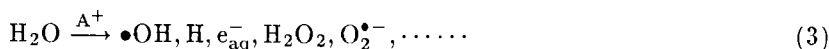
### 3 讨 论

火花放电产生的离子对 Tyr 造成了一定的损伤。这种损伤的过程可能是这样的: 首先是火花放电产生  $O^+$ 、 $N^+$ 、 $Ar^+$  等离子



这里 A 分别代表 O、N 和 Ar(对于 Ar 不存在 (1) 过程), 在放电过程中也会形成  $O_2^+$ 、 $N_2^+$  的分子离子以及其它氮氧化合物离子, 进一步还会形成如  $O_3$ 、NO 和  $NO_2$  等, 但和上述 (1)、(2) 过程相比, 它们都是次要的<sup>[2]</sup>, 正象采用空气和  $N_2$  放电处理对紫外和红外吸收的影响基本相同。

第二步, 在电场加速下, 离子获得一定能量(数百 eV), 被加速进入溶液体系, “注入”的离子不可避免地要攻击水分子, 形成水分子的分解产物:



分解产物与溶解在水中的  $CO_2$  作用, 形成羧酸类物质, 使水在 205nm 处呈现吸收。“注入”的  $N^+$  离子也会与水的分解产物结合成含氮的化合物(如羟氨  $NH_2OH$ )<sup>[6]</sup>。这是  $N^+$  离子作用使蒸馏水呈现极强紫外吸收的原因。这些活性基团也会进攻其它溶质分子(如 Tyr), 造成溶质分子的损伤。

“注入”溶液的离子也会直接攻击溶质分子, 其过程与水的分解产物进攻溶质分子没有本质不同。 $N^+$  离子进入溶液体系, 有可能与活性氧、氢形成硝基或氨基, 而嫁接在受到损伤的溶质分子上, 这是红外吸收光谱中新出现的硝基的来源。因此,  $N^+$  离子具有强的化学活性, 易与 H 和 O 元素形成化学组合是其对 Tyr 溶液的损伤格外突出的原因。无论是注入离子的直接作用还是水的分解产物的间接作用, 都有可能引起苯环的解体与重组, 形成非本芳香族化合物或简单的杂环化合物, 它们的紫外吸收光谱显示出与苯类化合物的相似性, 在近可见光区(300~350nm)有一定的吸收<sup>[7,8]</sup>。紫外吸收光谱及 HPLC 的结果说明了这种损伤的可能性。

### 4 结 论

气体火花放电产生的离子“注入”溶液样品对样品分子造成了一定程度的损伤, 形成了多种损伤产物。这种“辐射”处理手段具有射线辐射和粒子辐射的优点, 使得人们可以在常压条件下, 利用放电的火花刻蚀和“注入”离子的化学改性, 对更广泛的样品(尤其是含水分样品)进行“辐射”加工。由于这种处理手段对物质损伤的多样性、复杂性, 损伤机理也受多种因素的影响, 为此对这一“辐射损伤”将继续做深入研究。

## 参 考 文 献

- 1 余增亮, 霍裕平. 安徽农业大学学报, 1994, 21(3):221
- 2 菅义夫编. << 静电手册 >> 翻译组译, 静电手册, 北京: 科学出版社, 1981. 8~13
- 3 Hill D J T, Garrett R W *et al.* Radiat Phys Chem, 1981, 17:163
- 4 荆煦琰, 陈式棣, 么恩云. 红外光谱实用指南, 天津: 天津科学技术出版社, 1992, 59~285
- 5 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987:54
- 6 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 1992, 522
- 7 黄婉治. 光谱学原理及其在生物学上的应用 (上册), 合肥: 中国科技大学出版社, 1986. 254
- 8 John R. Dyen 著, 陈锡畴译. 有机光谱分析, 第 4 版, 台北, 银禾文化事业公司, 1989. 9~19

PRELIMINARY STUDY ON THE DAMAGE EFFECTS OF GAS  
SPARK DISCHARGE FOR TYROSINE SOLUTION

Han Jianwei      Lu Chao      Yu Zengliang

*(Institute of Plasma Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)*

**ABSTRACT** Spark discharge was performed with different gas, and ions produced in the discharge were accelerated into tyrosine (Tyr) solution by the potential degradation in the vicinity of the cathode. The properties of UV and infrared absorption spectra for Tyr after discharge were studied. Using HPLC, the damage induced products after air discharge were analysed. It showed that the spark discharge can cause various damage on samples in solution, and the damage strongly depends on the character of the ions produced in the discharge.

**KEYWORDS** Spark discharge, Ion implantation, Radiation damage, Tyrosine

## 编辑部启事

尊敬的作者:

为提高学报质量、扩大在国内外的影响, 本刊对来稿做如下改革并试行, 请在今后的来稿中参照。如果您有什么建议与想法请及时与我们联系, 欢迎对我们的工作提出批评。

(1) 请您推荐或介绍高水平的论文, 特别是国外学者的论文或在国外的优秀留学人员的稿件。

(2) 提高英文摘要的相对独立性, 包括增加字数至一页, 引证图表及主要参考文献, 用英文标注 Corresponding author, 用英文标注课题来源、资助及致谢。

(3) 正文为英文的论文, 则文后摘要用中文。

(4) 参考文献尽量用英文, 若原文献为中文, 则在英文书刊名后可注 (in chinese)。

The project was supported by The National Science Foundation of China (No.19605005)