

# 理疗级超声裂解水分子产生羟自由基的计量\*

冯若 许坚毅 史群<sup>+</sup> 李化茂<sup>++</sup>

(南京大学声学研究所 210008)

我们曾在一系列研究工作中,采用对苯二甲酸(TA)作为超声裂解水分子产生羟自由基( $\cdot\text{OH}$ )的指示剂,通过对羟基对苯二甲酸(HTA)的荧光检测来研究超声空化的化学效应。本文则报道,用钴60  $\gamma$  放射源辐照TA试液,以对荧光光谱仪进行校准,进而在实验上获得了一系列大于空化阈值的超声剂量与其所产生的羟自由基数量之间的关系曲线。如强度为 $0.64\text{ W/cm}^2$ 的超声波辐照TA试液1 min,使每ml中产生 $(0.53 \pm 0.11) \times 10^{14}$ 个 $\cdot\text{OH}$ 自由基;而强度为 $2.10\text{ W/cm}^2$ 的超声波辐照10 min,使每ml产生 $(10.4 \pm 1.36) \times 10^{14}$ 个 $\cdot\text{OH}$ 自由基。

## 1 引言

大于一定阈值剂量的超声波通过瞬态空化作用可使水溶液产生 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{H}$ 自由基,这已为近年来的一系列研究工作所证实<sup>[1-4]</sup>。羟自由基 $\cdot\text{OH}$ 的产生对于研究超声生物效应及超声化学效应的物理机制极为重要。一般认为,在人体中 $\cdot\text{OH}$ 的出现对细胞具有毒害作用,特别发生在细胞膜内时,为害尤甚;而在许多声化学反应过程中几乎都要涉及到 $\cdot\text{OH}$ 自由基这一中间产物。因此,研究超声空化与其所产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基之间的定量关系,对于超声医学与声化学的基础研究都是至关重要的。

我们已详细报导过以TA(对苯二甲酸)作为 $\cdot\text{OH}$ 自由基的指示剂<sup>[1]</sup>,通过对HTA(羟基对苯二甲酸)的荧光检测研究水溶液的超声空化阈值、机理及规律性。本文则以钴60  $\gamma$  射线源辐照TA试液,对荧光光谱仪的示值进行校准,进而从实验研究获得一系列大于空化阈值剂量的超声与其所产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基生成量之间的定量关系。

## 2 荧光光谱仪用于计量 $\cdot\text{OH}$ 自由基的校准

**原理** 为了从荧光强度测量值获得 $\cdot\text{OH}$ 自由基的计量,可采用钴60作为放射性辐照源对荧光光谱仪进行校准。由文献[5]知,样品对放射性能量的吸收剂量D(单位为Gy,  $1\text{ Gy} = 100\text{ rad}$ )可示为:

$$D = f \frac{A\Gamma t}{r^2} \quad (1)$$

式中f为吸收剂量对辐照量的比例因子。在本实验中辐照样品为水溶液,  $f = 37.64\text{ Gy} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{kg}$ ; A为放射性强度,单位为Bq;  $\Gamma$ 为照射量率常数。对于钴60 $\gamma$ 放射源 $\Gamma = 2.503 \times 10^{-18}\text{ C} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$ ; t为辐照时间,单位为s; r为源与样品之间的距离,单位为m。因此,对一定放射强度的钴60 $\gamma$ 源而言,吸收剂量D值的改变只能通过改变时间t与

\*国家自然科学基金资助的课题。

<sup>+</sup>南京大学化学系

<sup>++</sup>吉安师专物理系

收稿日期: 92-8-28

距离 $r$ 来实现。

由放射化学知,水分子 $H_2O$ 吸收一定的辐射能量才可裂解成 $\cdot H + \cdot OH$ ,因此一定的吸收剂量对应着一定的自由基生成量。为此定义每吸收 $100eV$ 能量引起分子破坏的数量为 $G^{(e)}$ 。按文献[7],对于 $\cdot OH$ ,  $G = 2.05$ ,即水每吸收 $100eV$ 的 $\gamma$ 射线能量可产生 $2.05$ 个 $\cdot OH$ 自由基。

令吸收剂量为 $D(Gy = J/kg)$ ,水溶液密度 $\rho = 1 kg/e$ ,且知 $1eV = 1.6 \times 10^{-19} J$ ,则可生成的 $\cdot OH$ 浓度 $N(个/e)$ 为

$$N = \frac{D\rho G}{1.6 \times 10^{-19} \times 100} = 1.28 \times 10^{17} D \text{ 个/e} \quad (2)$$

即当 $D = 1 Gy$ 时产生的 $\cdot OH$ 浓度为 $1.28 \times 10^{17}$ 个/e,或取 $D = 1 rad$ 时, $\cdot OH$ 浓度为 $1.28 \times 10^{15}$ 个/e。

**实验** 实验中我们使用的钴 $60\gamma$ 源强度为 $290$ 克镭当量(经NYL-III型伦琴计标定及有关校正后换算获得),知每 $1.35$ 克镭当量相当于 $8.4Ci$ (居里),且 $1 Ci = 3.7 \times 10^{10} Bq$ 。由此,式(1)中的 $A = \frac{290}{13.4} \times 8.4 \times 3.7 \times$

$10^{10} = 6.73 \times 10^{10} Bq$ ,考虑到钴 $60\gamma$ 源及辐射的具体条件,通过适当选取 $t$ 及 $r$ 值,可使 $D$ 值处于 $0.88rad$ 到 $5020rad$ 之间。

实验中,对每一 $D$ 值辐照 $4$ 个 $2 mM$ 浓度的TA试液,容量为 $3 ml$ ,对于辐照后产生的HTA荧光检测,采用日立850型荧光光谱仪激发波长为 $303nm$ ,发射波长为 $423nm$ 。 $4$ 组数据平均结果示于图1。

由图1可见,当 $D > 1000rad$ 时,荧光值 $y$ 的增长明显偏离线性,考虑到我们的实验中超声空化生成的HTA荧光值一般不大于 $10$ ,故我们仅对 $D$ 从 $0.88rad$ 到 $923rad$ 的实验数据按最小二乘法进行线性拟合,获得线性回归方程为

$$y = -0.03 + 9.8 \times 10^{-3} D \quad (3)$$

拟合相关系数 $r = 0.996$

**校准方程** 把式(3)代入式(2),且式

(2)中 $D$ 的单位取 $rad$ ,则得到校准方程

$$N = 1.3 \times 10^{17} (y + 0.03) \text{ 个/e} \quad (4)$$

或由阿佛伽德罗常数 $N_0 = 6.022 \times 10^{23}$ 个/mol求出克分子浓度

$$M = N/N_0 = 2.16 \times 10^{-7} (y + 0.03) \text{ mol/e} \quad (5)$$

由式(4)或(5)可以从测得的HTA荧光值 $y$ 求出相应的 $\cdot OH$ 自由基浓度,从而实现了对于 $\cdot OH$ 自由基的计量。

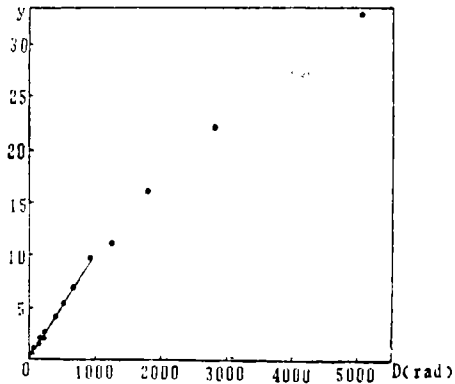


图1 TA试液的吸收剂量 $D$ 与其发射荧光 $y$ 之间关系实验数据

• 测量数据 — 由式(3)所示的拟合直线

### 3 理疗级超声在水溶液中产生羟自由基的计量

理疗级超声一般多取 $cw$ 模式,频率为 $800kHz$ 左右,强度大致为 $0.5 \sim 2.0 W/cm^2$ ,这个强度范围都处在水溶液的超声空化阈值强度<sup>[3]</sup>以上。我们使用频率为 $820kHz$ 的 $cw$ 超声波,取几种不同的声强 $I$ 辐照TA试液,超声辐照系统已在文献[3]中予以详细描述,测得的10组样品的 $\cdot OH$ 自由基浓度平均值 $\bar{N}$ 及 $\bar{M}$ (相应的标准方差为 $e_n$ 及 $e_m$ )随辐照时间 $t$ 的变化如表1及图2所示。

由图2明显可见,对于较低的声强(如 $0.64$ 及 $0.83 W/cm^2$ ) $\cdot OH$ 生成量大体上随辐照时间成正比增加,对于较高声强(如 $2.10 W/cm^2$ ),当辐照时间大于6分钟时, $\cdot OH$

表 1 不同声强辐照下·OH生成浓度与辐照时间的关系

N与M $t_{min}$	0.64		0.83		2.1	
	$(\bar{N} \pm e_n) \cdot 10^{17} \text{个/e}$	$(\bar{M} \pm e_m) \cdot 10^{-7} \text{mol/e}$	$(\bar{N} \pm e_n) \cdot 10^{17} \text{个/e}$	$(\bar{M} \pm e_m) \cdot 10^{-7} \text{mol/e}$	$(\bar{N} \pm e_n) \cdot 10^{17} \text{个/e}$	$(\bar{M} \pm e_m) \cdot 10^{-7} \text{mol/e}$
1	0.53±0.11	0.88±0.18	1.38±0.22	2.29±0.37	1.06±0.22	1.76±0.36
3	1.90±0.31	3.15±0.51	3.13±0.51	5.17±0.84	3.32±0.55	5.52±0.91
6	2.41±0.45	4.00±0.75	5.66±1.59	9.39±2.64	8.67±1.49	14.4±2.47
10	5.08±0.81	8.43±1.35	7.30±1.43	12.12±2.37	10.42±1.36	17.3±2.25

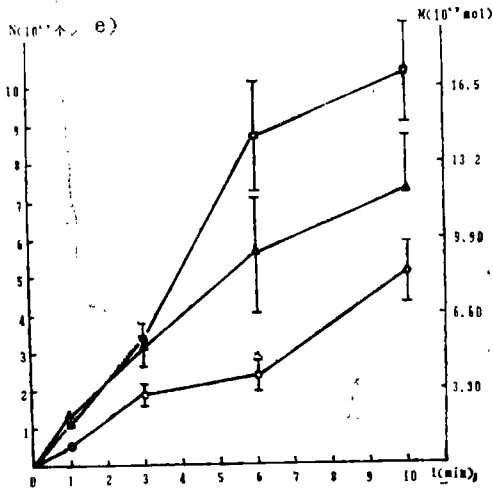


图 2 对不同声强·OH生成浓度与辐照时间关系  $\times$ ,  $I=0.64\text{W}/\text{cm}^2$ ;  $\cdot$ ,  $I=0.83\text{W}/\text{cm}^2$ ;  $\Delta$ ,  $I=2.10\text{W}/\text{cm}^2$

生成量的增长变缓, 偏离线性。声强 $2.10\text{W}/\text{cm}^2$ 超声波辐照10分钟·OH自由基的生成量大约为声强 $0.64\text{W}/\text{cm}^2$ 超声波辐照1分钟·OH自由基生成量的20倍。

作者衷心感谢方杰教授与王新光研究员对本工作的大力支持与帮助。

### 参考文献

- 1 史群、冯若、刘红等, 生物物理学报, 1990, 6(4), 485.
- 2 Feng Ruo(冯若), Qian Yue(钱钺), Xu Jianyi(许坚毅) et al., Chinese J. of acoustics, 1991, 10(2), 131.
- 3 Feng Ruo(冯若), Xu Jianyi(许坚毅), Shi Qun(史群) et al, Progress in natural Science 1991, 1(4), 376
- 4 王双维, 冯若, 史群等, 自然科学进展 1992; 2(3); 267.
- 5 国际辐射单位与测量委员会第30号报告, 放射生物学中的定量概念与剂量学, 中国计量出版社, 1988; 48.
- 6 A.J. 斯沃罗, 辐射化学导论, 原子能出版社, 1985; 46
- 7 日本化学会编, 《化学便览》基础篇II, 丸善株式会社昭和五十年版1106.

