

血液对化学振荡的微扰作用

陈 庆 安

(苏州大学化学系)

化学反应的振荡现象早已为人们所知,其中以 Belousov-Zhabotinsky 反应^[1,2] (简称 B-Z 反应) 的化学振荡最为著名。此反应是柠檬酸($C_6H_8O_7$)或丙二酸($CH_2(COOH)_2$) 在 $Ce(IV)-Ce(III)$ 离子耦合的催化作用下进行溴酸钾($KBrO_3$) 氧化的反应。这是一个具有耗散结构的体系,反应机理十分复杂,有许多学者对此作了研究,其中以 Field、Körös 与 Noyes (简称 FKN)^[3,4] 提出的化学振荡模型最为人们所接受。作者对此曾作过较详细的介绍^[5]。FKN 认为 B-Z 反应体系中, BrO_3^- 与 $C_6H_8O_7$ (或 $CH_2(COOH)_2$) 只消耗而不再生,因此不会产生振荡,而 $Ce(IV)-Ce(III)$ 与 Br^- 可以通过某些反应步骤消耗,通过另外一些反应步骤再生,在一定条件下,就会出现 Br^- 或 $Ce(IV)-Ce(III)$ 的浓度随时间呈周期性重复变化的化学振荡,其中 Br^- 起了控制中间物的作用,并有一个临界浓度值决定该反应化学振荡的进行。在 FKN 反应机理的基础上,一些定性和半定量描述化学振荡的数学模型也陆续出现^[6,7]。

通过实验作者发现在振荡着的 B-Z 反应体系中,逐次加入微量的人体血样进行微扰后,会造成振荡曲线的周期、振幅与化学振荡寿命的变化,并且不同类型的血样影响明显不同,本文对实验结果进行了初步讨论。

方 法

所有实验都在 $25^\circ C$ (恒温控制) 及保持一定转速 (约每分钟 400 转) 的磁搅拌条件下进行,在样品池中加入总体积为 50 毫升的混合溶液,其中各组分的初始浓度是柠檬酸 $[0.025M]$, $KBrO_3$ $[0.030M]$, $Ce(NO_3)_3$ $[0.0005M]$ 及

H_2SO_4 $[0.38M]$, 并用溴离子选择电极电位测定溴离子浓度 $[Br^-]$, 以铂浸在 $0.38M$ 硫酸溶液中作为参比电极。当该反应体系发生化学振荡时,用自动平衡记录仪记录溴离子电极电位 (即浓度的对数值) 随时间发生周期性变化的振荡曲线。

当 B-Z 反应体系的化学振荡稳定进行时,逐次往样品池中加入微量 (0.25 毫升医用注射针筒滴 20 微升) 的人体血样,每加一次后都要等振荡曲线恢复原状再继续滴加,直到化学振荡遭到破坏为止。另外对不同病患者分别取 80 微升血清分成 4 次加入进行实验,比较它们对化学振荡的影响。

实 验 结 果

1. B-Z 反应体系化学振荡的标准曲线

按上述的初始浓度配制 B-Z 反应体系,发生振荡后,用记录仪绘制标准曲线,见附图中曲线 1。实验结果列入对照表中第 1 类。

实验中观察到,整个化学振荡的前半期中 (300 分钟以内) 一共振荡了 47 次,周期均匀增大,而后半期只振荡 13 次,周期改变较大。振幅在振荡的前 200 分钟内基本不改变,为 6.8 厘米,此后才逐渐增大至 7.9 厘米。

2. 人体血样对 B-Z 反应体系化学振荡的影响

在振荡的 B-Z 反应体系中,分别加入微量 (每次约 20 微升) 的健康人与疾病患者的血样,引起化学振荡曲线发生明显变化,见附图中曲线 2, 3, 4, 5。

结果表明血样对化学振荡的寿命、周期与振幅都有较大改变而且血清与血浆又有不同的

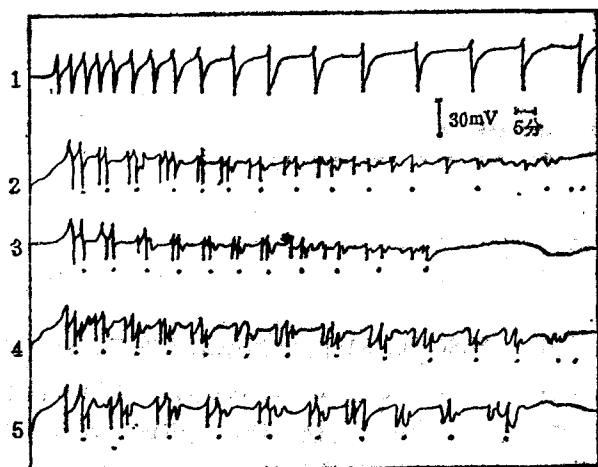


图 25℃ 血样对 $C_6H_5O_7$ [0.025M]- $KBrO_3$ -
[0.025M]- $Co(NO_3)_3$ [0.0005M]- H_2SO_4 -
[0.38M] 体系化学振荡的影响

1.空白实验; 2.健康人血清; 3.健康人血浆;
4.病人血清; 5.病人血浆。

标有“.”记号表示加入 20 微升血样的位置。
图中标有坐标刻度。纵坐标代表溴离子浓度
(mv), 横坐标代表时间(分)。

表 血样对 B-Z 反应体系化学振荡影响对照

类 别	血样名称	加样累计总量 (微 升)	振荡次数 (次)	振荡寿命 (分)	周期变化 (分)	每次周期改变 值 (分/次)	振幅变化 (厘米)	每次振幅改变 值 (厘米/次)
1	空白试验	/	60	600	4.75—22.9	+0.30	6.8—7.9	+0.02
2	健康人血清	300	31	405	14.25—30.25	+0.52	3.88—0.25	-0.12
	健康人血浆	220	21	210	13.75—20.75	+0.33	4.25—0.75	-0.17
	病人血清	280	27	123	4.25—10.0	+0.21	4.25—0.25	-0.15
	病人血浆	200	21	100	5.5—8.75	+0.16	4.25—1.5	-0.13
3	前列腺炎	80	10	45	6.75—10.0	+0.33	4.25—2.38	-0.19
	胸膜炎	80	10	50	6.5—9.25	+0.28	3.88—2.5	-0.14
	脑 炎	80	10	55	11.25—6.5	-0.48	4.13—2.88	-0.13
	胆 囊 炎	80	10	51	7.25—8.75	+0.15	4.75—3.5	-0.13
	脑 外 伤	80	10	60	9.25—7.0	-0.23	4.0—2.75	-0.13
	心 脏 病	80	10	50	5.5—9.75	+0.40	4.5—2.5	-0.20

影响,具体计算列入对照表中第 2 类。

从表中 1、2 类可看出,不加血样与加血样的 B-Z 体系其振荡曲线的振幅变化完全不同,前者从小变大,后者从大变小。

3. 某些疾病患者血清对 B-Z 反应体系化学振荡的影响

在振荡的 B-Z 反应体系中,分别加入 80 微升分做 4 次,每次 20 微升的患者血清,总共振荡 10 次比较它们对化学振荡的影响,将结果列入对照表中第 3 类。发现某些病人血清对化学振荡周期的影响是从大到小。

讨 论

1. 从对照表中第 1、2 类可以看出,加了血样的 B-Z 振荡体系不仅振幅变化方向发生改变,而且振荡寿命大大缩短。作者认为这是由于外部的扰动对 B-Z 体系极限环的振荡峰带来了影响的结果。一个振荡的体系加入了微量的血样,就相当于给其一个外加的脉冲信号,使振荡体系发生了相移^[8],造成以后出现峰值的时间受到了延迟,致使振荡周期增大。另外,由于血样与 B-Z 体系未耦合,就产生了对振荡的

阻尼作用,致使化学振荡寿命缩短以及振幅逐渐减小。这就是微扰对有节律的振荡体系明显影响的例证。

2. 从对照表中第2类可见,健康人的血清与血浆对 B-Z 体系的化学振荡的影响是不相同的。根据资料^[9]可知,血清与血浆的区别在于前者成分中无纤维蛋白原存在,实验说明纤维蛋白原对化学振荡有一定影响。

3. 对照表中第2类还告诉我们,健康人与患者的血清对振荡的 B-Z 体系的影响也不相同。根据上述资料^[9]可知,人体血液成分中电解质 NaCl 含量最高(氯以 NaCl 计为 450—500mg%),其它还有各种酶、酯类、含氮化合物、氨基酸,尿素与脂肪等等。毫无疑问这些成分对 B-Z 体系化学振荡都有影响,作者认为其中主要是 Cl^- 和各种酶^[10]的影响,由于 Cl^- 比 Br^- 对柠檬酸分子中的亚甲基上的氢取代能力强,因此,造成了 $[\text{Br}^-]$ 可能超过其临界浓度值,从而影响了化学振荡的正常进行。由于健康人与患者的血清中 Cl^- 和各种酶的含量不同,因此影响的程度就不相同。

4. 根据对照表第3类可知,不同患者的血清对振荡的 B-Z 反应体系影响也是不同的,作者认为这可能由于不同患者血液中有酶的含量增高^[11]不同所致。并且也说明微扰作用不仅抑制甚至还可激发振荡^[12]。

通过血液对化学振荡微扰作用的研究,作者认为若将 B-Z 反应体系装置成一个化学振荡器,它具有灵敏度高,各向同性的特点,可以作为检测人体血液化学成分的一种方法,为临床诊断提供一种新的科学依据。

注:血样系苏州市第一人民医院提供。

本文承物理系蔡铭之教授、化学系许嘉祥教授审阅,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Белоусов Б. П.: Сб. рефер. по рабн. Медн. не за 1958г., М., Медгиз, 145, 1959.
- [2] Zhabotinsky, A. M.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 157, 392, 1964.
- [3] Field, R. J., Körös, E., Noyes, R. M.: J. Am. Chem. Soc. 94, 8649, 1972.
- [4] Field, R. J., Noyes, R. M. J.: Chem. Phys., 60, 1877, 1974.
- [5] 陈庆安:《苏州大学学报》(自然科学版), 2, 109, 1985.
- [6] Field, R. J.: J. Chem. Phys., 63, 2289, 1975.
- [7] Edelson, D., Noyes, R. M., Field, R. J.: Int. J. Chem. Kinet. 11, 155, 1979.
- [8] Ruoff, P. J.: Phys. Chem., 88, 2851, 1984.
- [9] 李缙文:《生物化学》, 人民卫生出版社, 1964, 261, 1964.
- [10] Eschrich, K. et al.: Archives of Biochemistry and Biophysics., 222, (2), April 15, p. 657, 1983.
- [11] 程崇道译:《生命之化学基础》, 徐氏基金会出版, 405, 1977.
- [12] Ruff, P. J.: Phys. Chem., 88, 1058, 1984.

[本文于 1986 年 4 月 12 日收到]