

藻胶实验室：澎湃荧光海

刘欣雨, 胡蔚然, 李铮凯, 吉玮*, 倪潇*

南京工业大学化学与分子工程学院, 南京 210000

摘要: “荧光海”是指在夜晚或黑暗环境中, 海水表面发蓝光的景象, 又称“蓝眼泪”。本科普实验着眼于引导人们了解该有趣自然现象, 探究背后的科学原理, 以智能缓释材料海藻多糖水凝胶包埋发光原料, 根据化学发光能量转移原理制备可持续发光的多彩藻胶球, 并基于此推出一种便携科普实验盒, 可随时随地重现属于自己的澎湃“蓝眼泪”。本科普实验将糖化学、光化学和材料化学知识应用于自然现象的解读与应用, 向公众充分展现浪漫美妙的化学科学。

关键词: 荧光海; 海藻多糖水凝胶; 离子交换; 可持续发光

中图分类号: G64; O6

Algin Lab: Surging Luminescent Sea

Xinyu Liu, Weiran Hu, Zhengkai Li, Wei Ji*, Xiao Ni*

School of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China.

Abstract: “Luminescent sea” refers to the magical scene of blue light on the surface sea water at night or in a dark environment, also known as “blue tears”. This popular science experiment aims to guide people to gain an understanding of the world, and reveals the principles hidden behind natural phenomena and active experimentation. According to the principle of chemiluminescence energy transfer, the smart release material polysaccharide hydrogel entrapped with material was used to prepare sustainable luminescent hydrogel spheres. And a portable science popularization experiment box has been launched, which can reproduce your own surging “blue tears” anytime and anywhere. With the ability to interpret natural phenomena and promote applied research, this popular science experiment connects the knowledge of sugar chemistry, photochemistry and material chemistry, fully showing the romantic and wonderful chemical science to the public.

Key Words: Luminescent sea; Seaweed polysaccharide; Ionic exchange; Sustainable luminescence

大海中的夜光藻、海萤等浮游生物, 其所含萤光素在萤光素酶催化下发生化学氧化反应, 产生的能量以蓝光形式释放。环境污染引起的海域富营养化会导致夜光藻、海萤等浮游生物大量聚集, 出现蓝色“荧光海”, 俗称“蓝眼泪”, 大规模“蓝眼泪”甚至会带来严重的海洋生态失衡问题。

为了让公众了解这一自然现象蕴含的科学原理, 我们的藻胶实验室将发光反应与智能海藻多糖水凝胶融合: 首先利用藻胶球的钙-钠交换反应缓慢释放鲁米诺, 在碱性环境及氧化剂引发下发生化学反应发射蓝光, 重现“蓝眼泪”; 在此基础上, 进一步利用化学发光能量转移原理, 设计藻胶球控释鲁米诺反应产生能量, 诱导多种荧光染料持续发光炫彩夺目, 升级“蓝眼泪”(图1)。

收稿: 2023-12-04; 录用: 2024-04-07; 网络发表: 2024-05-10

*通讯作者, Emails: buffycomji@njtech.edu.cn (吉玮); njnixiao@njtech.edu.cn (倪潇)

基金资助: 教育部产学研合作协同育人项目(221000575131152); 江苏省重点研发计划资助项目(BE2021712); 南京工业大学高等教育教学改革研究课题(20230106); 2023年南京工业大学美育实践基地项目

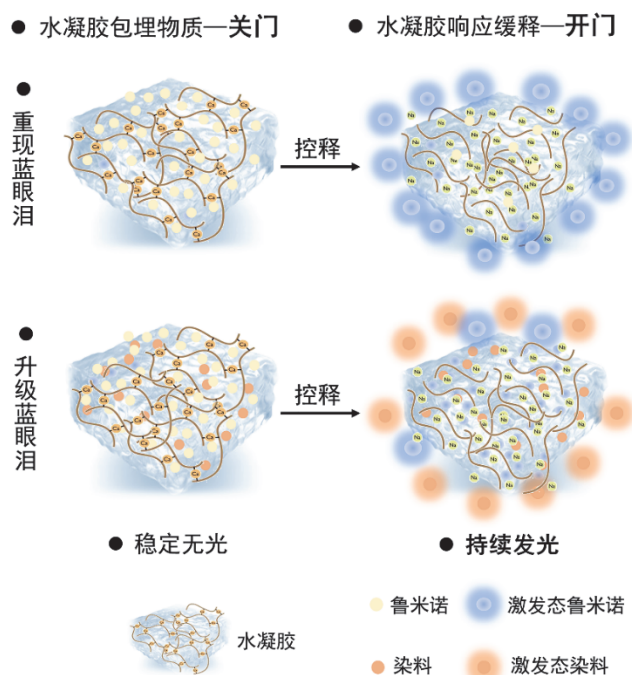


图1 智慧藻胶球缓释持续发光

1 实验部分

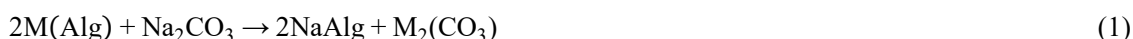
1.1 实验原理

1.1.1 海带中海藻多糖提取原理

海藻多糖即海藻酸，是海洋藻类的重要组分，已被证实具有免疫调节、降血糖、降血脂、抗氧化等多种生物活性。从褐藻类海带或马尾藻中提取的海藻酸钠(Sodium Alginate, NaAlg)，也称褐藻酸钠或褐藻胶，主要由海藻酸钠盐组成，其分子式为 $(C_6H_7NaO_6)_n$ ^[1,2]。海藻酸钠易溶于水，糊化性能及保水性能优异。pH为6–11时海藻酸钠稳定性较好，低于6时会酸凝析出海藻酸，高于11时会发生凝聚。

从海藻或海带中提取海藻多糖可以采用不同的方法，包括热水浸提法、酸浸提法和酶法等^[3,4]。其中，热水浸提法简单经济，但粗品产率和含量都较低，提取温度过高会破坏多糖的内部结构组成。酶法作为温和高效提取方法能获得令人满意的收率和纯度，但对实验成本、反应条件及操作水平要求均较高。相较而言，酸浸提法不仅能够得到较高产率及纯度，且实验步骤简洁、实验操作难度较低，后续作为科普演示或互动实验实操性较强。

利用酸浸提法从海带中提取海藻多糖，其原理为酸性物质穿透藻类细胞组分， H^+ 干扰多糖中氢键，促使其释放至溶液中。同时因海藻或海带中含有色素物质，在提取实验前对海带进行固色处理，即利用低浓度酒精浸渍将色素固定于表皮细胞。酸浸提法主要步骤为：酒精固色→碱液消化(方程式1)→酸化絮凝(方程式2)→纯碱中和(方程式3)^[5]，根据实验步骤简单操作即可从海带原料中提取海藻酸钠。



(其中，M为海水中常见金属阳离子；Alg为海藻酸)

1.1.2 藻胶球制备原理

在海藻酸钠中，其高分子糖链由 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-古罗糖醛酸(G)这两种单体以GG、MM

和GM三种组合排列连接而成。糖链中GG区可与二价钙离子反应，多条糖链之间彼此交联^[5]，生成结构稳定、多孔网状、高保水性的海藻酸钙水凝胶，获得稳定“蛋壳结构”。其中，海藻酸钠内部的糖链仅通过自组装缠结来稳定组成，而海藻酸钙内部的糖链除自组装缠结作用之外，还存在离子交联作用，因此结构更加稳定(图2)。海藻酸钙凝胶性能与海藻酸钠溶液浓度、钙盐种类、钙离子浓度、反应酸碱性及反应时间等因素密切相关，调控上述因素，借助模具可获得适合性能海藻酸钙水凝胶球，简称藻胶球。

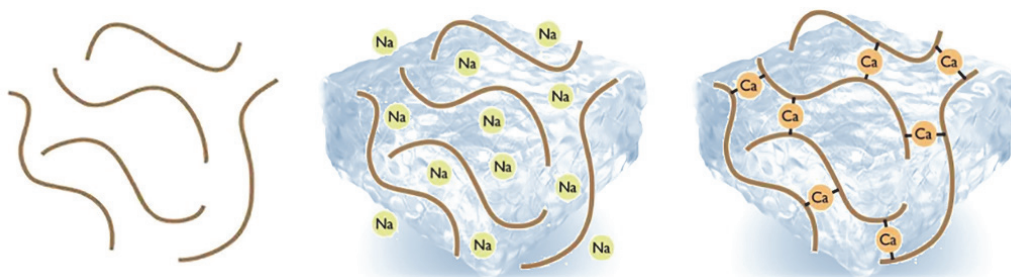


图2 海藻酸、海藻酸钠与海藻酸钙水凝胶示意图

与此同时，针对海藻酸钙中的钙，利用整合剂钠盐亦可实现特定条件下海藻酸钙水凝胶逆向钙-钠交换，即破坏离子交联，重新生成海藻酸钠。如，在EDTA二钠盐水溶液中，海藻酸钙水凝胶转换为海藻酸钠，其影响因素包括EDTA二钠浓度、反应酸碱性及反应时间。

1.1.3 藻胶球缓释发光原理

化学发光是伴随化学反应所产生的发光现象。鲁米诺(Luminol)即3-氨基-苯二甲酰肼，碱性条件下与氧化剂反应，激发态中间产物3-氨基邻苯二甲酸阴离子回到基态时将以光的形式释放能量，暗处显示蓝光(图3)^[6]。

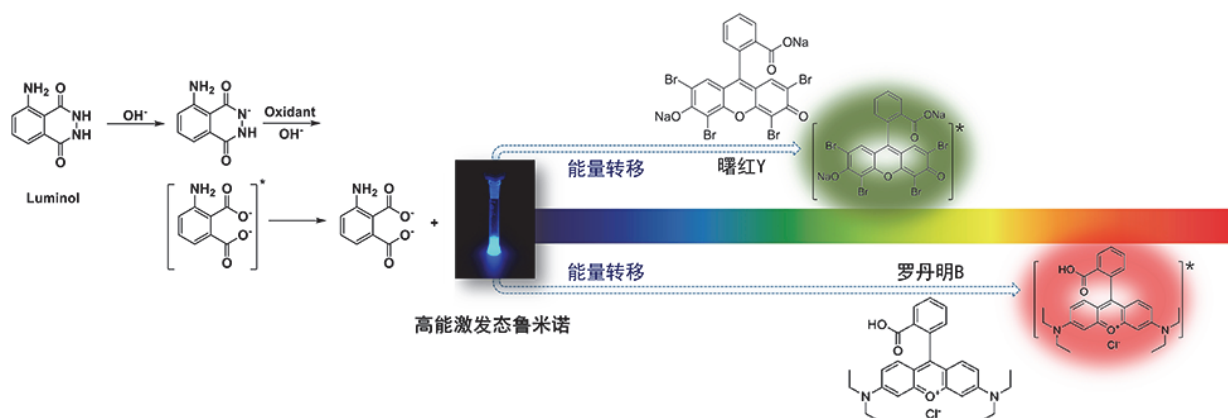


图3 鲁米诺化学发光与化学能量转移

光照发光即光致发光，是指物质受光能激发后重新将能量以光的形式释放。有机共轭染料荧光染料罗丹明B (Rhodamine B)水溶液受光激发显示红色荧光^[7]；如采用高能的激发态鲁米诺体系代替光照向其提供能量，罗丹明B同样会在暗处发光，这是典型化学发光能量转移现象(图3)。而当使用荧光染料曙红Y (Eosin Y)时，光激发则发射绿色荧光。

但是，无论鲁米诺化学发光、荧光染料的光照发光或由高能的激发态鲁米诺体系供能发光，三者均瞬时反应，光芒转瞬即逝，实验展示时效短、视觉感受度受限^[8]。因此，设计开发可持续发光的科普实验反应至关重要。根据发光反应原理，通过控制反应物缓慢扩散的方法可有效延长反应时间，

持续发光^[9]。海藻多糖水凝胶拥有的多孔网络结构,既可提供物质储存空间,又可充当物质扩散释放的通道。海藻酸钙在特定环境中可发生逆向钙-钠交换,该过程破坏离子交联,打开扩散通道,促进发光功能分子缓慢释放,各种反应物彼此接触,实现持续发光反应^[10]。此类智慧水凝胶响应环境、缓释持续发光的性能,与海洋发光生物海萤响应外界扰动时释放萤光素-萤光素酶氧化发光反应的生物特性极其类似。

综上,本科普实验设计制备发光藻胶球,并利用海藻酸钙与海藻酸钠可逆转换,即经由钙-钠交换同步实现水凝胶缓慢释放预先包埋反应物,在碱性环境及氧化剂引发下发生化学反应发射蓝光,重现自然界中的生物发光现象——“蓝眼泪”。并在此基础上,进一步设计化学发光能量转移体系,鲁米诺体系协同荧光染料持续发光反应,炫彩夺目。

1.2 试剂与材料

本实验所用主要实验试剂见表1。

表1 主要实验试剂

材料	含量/单位	规格	制造商
海带	10 g	食品级	山东阿柚食品有限公司
9°醋精	5 mL	食品级	上海敬远食品有限公司
可食用色素(红、黄、蓝)	1 mL	食品级	连云港新爱食品科技有限公司
纯碱	20 g	食品级	上海鑫泰实业有限公司
海藻酸钠	20 g	食品级	上海鑫泰实业有限公司
EDTA二钠盐	10 g	食品级	上海鑫泰实业有限公司
乳酸钙	10 g	食品级	上海鑫泰实业有限公司
20% 84消毒液	2 mL	-	江苏爱福特84股份有限公司
酒精(95%)	100 mL	AR	江苏新沂振兴化工有限公司
鲁米诺	1 g	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
曙红Y	1 g	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
罗丹明B	1 g	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

1.3 仪器材料和表征方法

仪器:烧杯若干、150 mm结晶皿、天平、加热台、一次性滴管、滴瓶、过滤纱布、研钵、食物搅拌机、球形模具(2 cm × 2; 3 cm × 2; 4 cm × 2)。

海带提取海藻酸钠采用标准对照的表征方法,将提取得到的固体溶解配制成质量分数为2%的溶液,滴管移取滴入钙液(乳酸钙水溶液),对比2%海藻酸钠标准样品在钙液中的凝胶性状表征产物。

发光藻胶球的制备及发光性能采用控制变量方法,将含有鲁米诺的海藻酸钠溶液(2%)分别与罗丹明B、曙红Y混合,通过改变加入荧光染料的配比及种类,得到颜色各异的藻胶溶液,球形模具移取,钙液浸泡,固形后脱模取出,并比对暗处发光性能,进一步优化配比、反应时间等条件,制备获得较优发光性能的多彩藻胶球。

1.4 实验内容

1.4.1 海带提取海藻酸钠

本实验步骤如图4所示,将10 g左右干海带放入清水中充分浸泡,海带吸收水分变软,将浸泡后的海带取出,洗去表面盐分,用剪刀剪成小段后酒精浸泡固色。将处理后的海带浸入1.5%纯碱溶液中进行消化,经超声、过滤得到富含海藻酸钠的粗料液,并逐滴加入醋精,调节pH为1-2,粗料液经酸凝提纯,得到海藻酸沉淀。将过滤后的沉淀重新溶解在纯碱溶液中,调节pH至中性,加乙醇使样品絮凝,提取获得海藻酸钠。

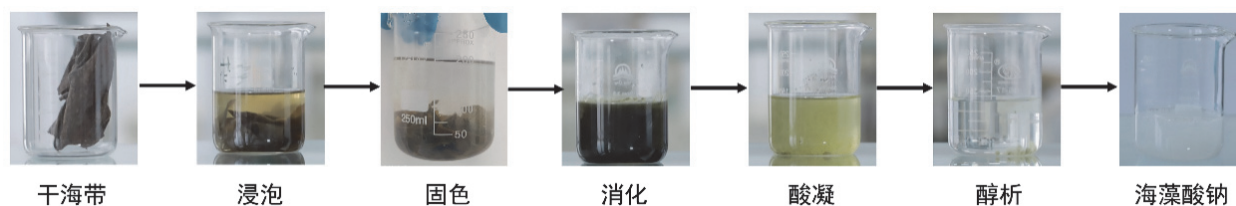


图4 海带提取海藻酸钠

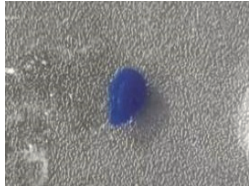


1.4.2 海藻酸钠浓度对海藻酸钙水凝胶性能的影响

根据实验原理,海藻酸钠遇到钙离子时可迅速发生钠-钙交换,生成海藻酸钙水凝胶。其中,海藻酸钠浓度是决定钠-钙交换反应及产物海藻酸钙水凝胶的包埋、释放性能的关键因素。因海藻酸钠浓度与其溶液流动性密切相关,设计简单实验以对比三种浓度(0.5%、2%和5%)海藻酸钠溶液流动性。

设立光滑疏水平面,固定45°倾斜,取相同体积海藻酸钠溶液于同一高度滴下,并计时观察流动性。计时1 min,不同浓度的海藻酸钠溶液在平面上的流动距离差距明显,0.5%海藻酸钠溶液快速流下,5%海藻酸钠溶液几乎无流动性,2%海藻酸钠溶液流动性适中。

设计实验,选择2 cm球形模具移取上述不同浓度海藻酸钠溶液,于5%乳酸钙溶液浸泡1 min后脱模取出:0.5%海藻酸钠在钙液中极易分散,无法获得完整球形,物质包埋效果较差;5%海藻酸钠流动性差,在钙液中成球时多坑洼与棱角,且藻胶球硬度大,增大物质缓释难度;2%海藻酸钠制备得藻胶球强度适合,形状饱满。因此,基于以上实验结果(表2),选择2%海藻酸钠溶液制备海藻酸钙水凝胶。

表2 海藻酸钠浓度对海藻酸钙水凝胶性能的影响

序号	1	2	3
海藻酸钠浓度	0.5%	2%	5%
流动性(1 min)	流动距离22 cm	流动距离11 cm	流动距离2 cm
藻胶球成型对比	流动性大,成球过程易分散, 无规则球形	藻胶球强度适合,饱满圆形, 不易变形	流动性小,藻胶球强度高, 形状不规则
			

1.4.3 制备发光藻胶球

本实验步骤如图5所示,其中包括不同配比藻胶溶液的配制、单层藻胶球(图5a)及多层藻胶球的制备(图5b)。准确称量并配制 $1.0 \times 10^2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 鲁米诺, $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明B和 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 曙红Y水溶液,取36 mL 2%海藻酸钠,滴加4 mL鲁米诺溶液,搅拌均匀,记为A液,鲁米诺在水中有一定的溶解度,但相对较低,因此A液在使用前需充分摇匀。

将上述藻胶溶液均分为4份,取其中三份分别加入1 mL罗丹明B、1 mL曙红Y,罗丹明B+曙红Y各0.5 mL,记为B、C、D液。2 cm球形模具移取上述A-D液于5%乳酸钙溶液浸泡1 min,固形后脱模取出,记为A、B、C、D藻胶球(图5a)。

多层藻胶球以单层藻胶球(以鲁米诺藻胶球为例)为内核(图5b),将A球放入装有B-D任一藻胶溶

液的3 cm球形模具中, 并补充适量藻胶液, 使A球完全包裹在外层藻胶液中, 将模具置于5%乳酸钙溶液浸泡, 固形后脱模取出。重复上述步骤, 即可获得多层藻胶球(记为E球), 藻胶球尺寸越大, 浸泡钙液所需时间会适量延长, 具体时间可根据藻胶球是否成型脱模进行判断。

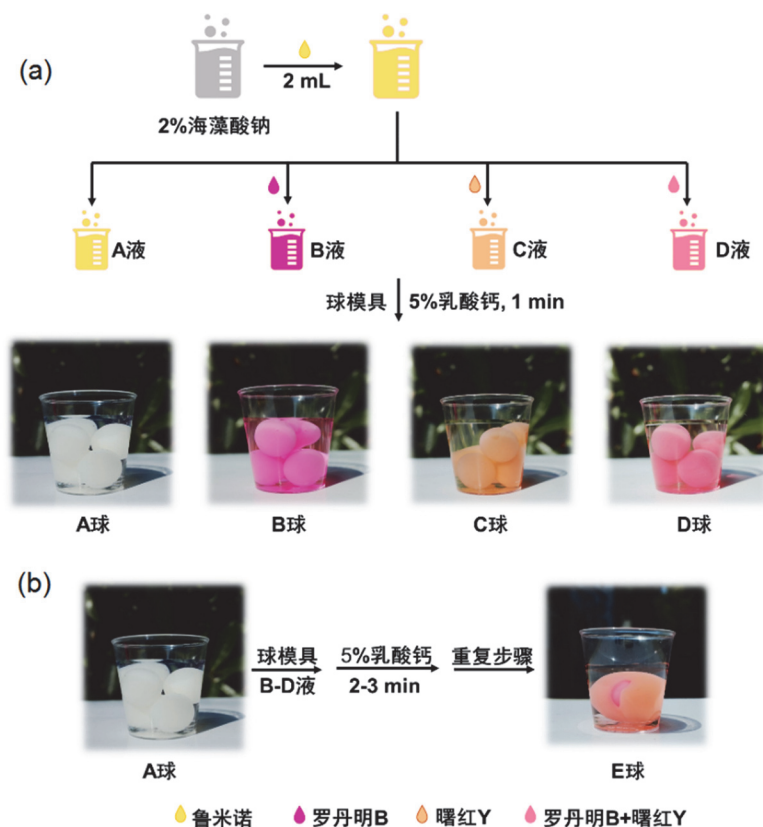


图5 单层藻胶球(a)和多层藻胶球(b)的制备

1.4.4 发光藻胶球——澎湃荧光海

本实验步骤如图6所示, 包括单个发光藻胶球(A-E球)(图6a)与多个藻胶球发光反应(图6b)的实验。

首先, 取5个100 mL烧杯, 分别加入40 mL 5% EDTA二钠的碱液(5 g EDTA和2 g纯碱加入100 mL纯净水, pH约8-9), 将发光藻胶球(A-E球)放入上述溶液中, 浸泡1-2 min, 待观察到藻胶球边缘一圈由彩色变为无色透明, 且呈明显凝胶状, 表明藻胶球“开门”释放反应物。逐滴滴加84水溶液, 暗处观察不同发光藻胶球的反应现象(图6a)。20 min后将藻胶球(B-E球)取出, 重新浸入钙液, 固形后可重新制得藻胶球, 紫外灯下观察荧光, 表明藻胶球“关门”固定反应物。

澎湃荧光海以多个发光藻胶球为“光源”, 利用藻胶球在EDTA二钠的碱液中缓慢“开门”、持续发光特性, 重现“荧光海”。取150 mm结晶皿, 加入100 mL 5% EDTA二钠的碱液, 并逐滴加入84水溶液2 mL, 取10-15个颜色各异的藻胶球放入上述溶液中, 暗处观察藻胶球缓释发光现象(图6b), 20% 84水溶液易挥发, 反应过程中可适量补充。

综上, 本科普实验利用家中常见的生活试剂(如酒精、醋精及纯碱), 从海带中即可简易提取海藻酸钠水凝胶原料。基于海藻酸钙与海藻酸钠可逆转换的独特性质, 预先包埋发光反应物(如鲁米诺、罗丹明B和曙红Y), 制备得到多彩藻胶球。藻胶球或在EDTA二钠的碱液中缓慢“开门”, 释放物质持续发光, 重现并升级自然界中的“蓝眼泪”景象; 或在钙溶液中再次重新“关门”, 固定荧光物质光照发光。

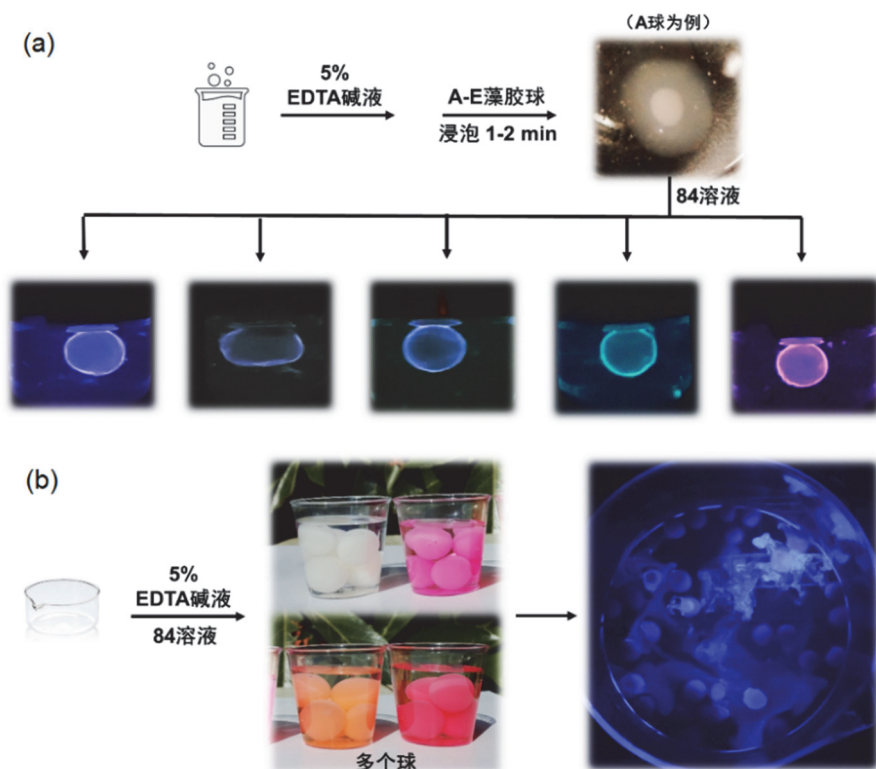


图6 单个(a)和多个(b)发光藻胶球

2 科普推广和互动方案

2.1 科普推广

本科普实验主要面向中、小学生及社会公众人群。

线下科普推广只需选择暗处环境或暗箱，无需专业实验室即可开展。科普活动可于高校科技创新周、科普周及夏校时期服务科普受众。“澎湃荧光海”科普实验立足点与海洋自然生态相关，且实验展示颇具科学浪漫主义，因此也可走出校园，融合于环境生态及艺术相关活动或展演中，开展化学科普活动。

线上科普推广，即在公共短视频平台及学校微信公众号推出“藻胶实验室：澎湃荧光海”原创科普短视频，利用现代新媒体手段开展高效科学传播。

同时，为达到更优科普教育效果，特制“化学科普实验盒——澎湃荧光海”配合线下线上科普推广。实验盒内含实验所需各种药品及工具，均安全无污染，样品配量足够3-4人单次或1-2人多次操作实验所需。实验盒附二维码，扫码即可查看科普短视频及实验操作视频。便携式化学科普实验盒可与线上线下科普推广互补，实现居家重复实验，再现美妙的炫彩荧光，这将有效保证科普推广的趣味性和持久性(图7)。

2.2 互动方案

科普推广互动由实验展示、知识科普及互动实验三阶段组成(图8)。

第一阶段，实验展示。选择趣味模具，提前预制形貌各异、多彩发光藻胶若干，或邀请艺术专业同学现场进行发光藻胶绘画与书法。利用上述发光藻胶展示“澎湃炫彩荧光海”，将艺术与浪漫融合到化学科普之中。

第二阶段，知识科普。通过动画、多媒体等手段，以简洁明了、灵动趣味方式向观众介绍糖化学、光化学和凝胶化学原理，使他们对科学心向往之。



图7 便携式化学科普实验盒



图8 藻胶实验室：澎湃荧光海科普互动活动

第三阶段，互动实验。首先，参与者可利用染料试剂自行调配彩色海藻酸钠；其次利用模具制备各种发光藻胶，或使用毛笔随心随性开展发光藻胶的绘画；最后暗处观察亲手制作“新鲜出炉”的“澎湃炫彩荧光海”。欣赏炫彩荧光之余，参与者也可将亲手制作的发光藻胶重新固型(于钙液中浸泡清洗即可)，转移至球形模具封口挂链，留作趣味科普实验纪念品。

科普实验主要原料海藻多糖绿色环保，内含糖化学、光化学及材料化学，关联化学和材料两个学科。科普互动方案涉及科学知识丰富，体现浪漫的极致即是科学的理念。科普互动实验材料易得，操作简便，安全可靠，推广性强。

3 结语

本科普着眼于神秘美丽的自然现象“蓝眼泪”，解读生物发光原理，设计了超长待机、持久动力的澎湃荧光海，其设计核心立足于海藻酸钙与海藻酸钠水凝胶的可逆转换，即经由钙-钠交换同步实现水凝胶缓释预先包埋鲁米诺和荧光染料，在碱性环境及氧化剂引发下持续的化学发光和能量转移发光反应。科普互动环节利用海藻多糖水凝胶包裹颜色各异的发光功能分子，巧妙设计或开门缓释发光、或关门留存荧光作为纪念，选择多样、趣味多样。本科普实验展示了自然、社会、生活与化学科学息息相关，魅力化学无所不在！

参 考 文 献

- [1] 凌娜, 李玮璐, 汲晨锋, 李红秀, 刘小瑞, 綦峥. 中国海洋药物, **2021**, 40 (1), 69.
- [2] 杜国丰, 陈红漫, 刘凤翊. 食品科技, **2023**, 48 (2), 188.
- [3] 杨莉, 陈文宁, 郑娟霞. 食品工业科技, **2021**, 42 (9), 365.
- [4] 尹宗美, 刘俊霞, 刘如男. 食品与发酵科技, **2020**, 56 (1), 69.
- [5] 黄攀丽, 沈晓骏, 陈京环. 林产化学与工业, **2017**, 37 (4), 13.
- [6] 张一平, 邓昆月, 赵博轩. 大学化学, **2022**, 37 (5), 222.
- [7] 黄礼丽. 化学工程与装备, **2022**, No. 4, 28.
- [8] 韩书, 杨淑涵, 卢裕杨. 大学化学, **2022**, 37 (9), 103.
- [9] 宁宇. 鲁米诺长时间化学发光水凝胶的制备及其在胆固醇检测中的应用[硕士学位论文]. 武汉: 武汉大学, 2022.
- [10] 尹子辰. 智能响应型海藻酸钙基水凝胶的制备及药物控释行为研究[硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2014.