

白术煎剂表面增强拉曼光谱分析

陈伟炜^{1,2}, 冯尚源¹, 林文硕^{1,3}, 陈 荣^{1*}, 李永增¹, 林居强¹, 黄瑞香¹

1. 福建师范大学医学光电科学与技术教育部重点实验室, 福建省光子技术重点实验室, 福建 福州 350007
2. 福建中医学院中西医结合系, 福建 福州 350108
3. 福建工程学院数理系, 福建 福州 350108

摘要 测试分析了白术煎剂及其在银胶中的拉曼光谱, 并对其初步谱峰归属。白术煎剂表面增强拉曼光谱在 396, 548, 617, 730, 955 和 1 327 cm^{-1} 处, 出现 6 个明显的拉曼信号。测试了白术煎剂和白术煎剂-银胶混合体系的紫外-可见吸收光谱, 该吸收光谱在长波区出现新共振吸收峰(999 nm 处), 进而研究了白术煎剂在银溶胶上的吸附特性及其表面增强机理。结果表明, 表面增强拉曼光谱可能为白术煎剂或其他中药煎剂提供一种准确、直接、快速的检测方法。

关键词 表面增强拉曼光谱(SERS); 紫外-可见光吸收谱; 银胶; 白术煎剂

中图分类号: R282.5, R284.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2450-03

引言

中医药已越来越受到世界卫生组织和各国专家的重视。“汤药”是中医特殊的用药方式, 能在最大程度上达到治疗的个体化和整体性, 其疗效明显高于其他中药制剂。白术健脾益气, 燥湿利水, 止汗, 安胎, 是常用重要中药之一。开展白术煎剂化学成分研究, 对于加强白术煎剂质量控制, 实现白术煎剂规范化生产, 促进其走向国际, 有重要意义。

人们曾用红外光谱方法检测白术粉末或饮片, 获得初步结果。但若将红外光谱用于白术煎剂检测, 就无法避免水溶液的干扰; 使用正常拉曼光谱(NRS), 则出现白术煎剂荧光强拉曼信号弱的问题。

表面增强拉曼光谱(SERS)技术在提高灵敏度、猝灭高荧光等方面表现出极大优势, 已被广泛应用在分子的表面特性和分子与基底表面相互作用的研究中^[1]。目前尚鲜见煎剂形态中药的表面增强拉曼光谱研究报告。本文针对白术开展了初步研究。

1 实验器材与方法

1.1 实验试剂

硝酸银(AgNO_3), 分析纯(含量 $\geq 99.8\%$), 购自上海试剂一厂; 柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯(含量 $> 99.0\%$), 购自天津市大茂化学试剂; 白术在中药公司购得; 所有实验用水均为超纯水。

1.2 实验仪器

超纯水由 MILLIPORE 公司的 Simplicity 水纯化系统制得; UV-Vis 光谱测定采用美国珀金埃尔默公司的 Lambda 950 紫外-可见/近红外分光光度计; SERS 测量采用实验室自行构建的快速近红外拉曼光谱系统, 激光光源为半导体激光器, 激发波长为 785 nm。实验中所采用的激光入射功率为 350 mW, 分辨率为 4 cm^{-1} 。该系统采用独特的探测装置, 信噪比较传统的光谱仪提高了 3.3~16 倍, 能在短时间(0.5~5 s)内快速获得白术煎剂的拉曼光谱。

1.3 样品制置

1.3.1 银胶制备

硝酸银分别与氢硼化物和柠檬酸盐还原的制备方法是最经常使用的两种制备银溶胶的方法。用柠檬酸盐还原的溶胶比硼氢化物还原的拥有更一致的粒子大小分布。另外, 随着时间的稳定性和增强级数对用柠檬酸盐还原的溶胶来说都更完善, 在金属微粒上的保护表面层的稳定效果也已经被很好的阐述^[2]。本文采用 Lee^[3]的方法制备银胶: 取 90 mg 的 AgNO_3 溶于 500 mL 超纯水中, 加热到 90 $^\circ\text{C}$, 再逐滴加入

收稿日期: 2008-05-16, 修订日期: 2008-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(60778046), 福建省科技项目(2008100115, 2008J0016)和福建省半导体材料及应用重点实验室(厦门大学)项目资助

作者简介: 陈伟炜, 1985 年生, 福建师范大学生物医学光学专业研究生 e-mail: wwchen072@163.com

* 通讯联系人 e-mail: chenr@jnu.edu.cn

1%的柠檬酸三钠水溶液 10 mL,同时搅拌约 60 min,可得到绿黄色银胶。

1.3.2 白术煎剂的制备

称取白术 15 g,用 1 200 mL 蒸馏水浸泡药材 20 min,再煎煮 30 min,置小试管备用。

1.4 实验方法

为研究白术煎剂在溶胶中的凝聚和吸附过程,我们首先采用紫外-可见/近红外分光光度计测定纳米银胶、白术煎剂和白术煎剂-银胶混合体系的吸收光谱(扫描范围为 200~1 300 nm),然后采用快速拉曼光谱系统测定白术煎剂和白术煎剂-银胶体系的拉曼光谱(测量范围为 200~2 000 cm^{-1})。

2 结果与讨论

2.1 白术煎剂-银胶体系的紫外可见吸收谱

黄绿色的银胶的吸收峰在 425 nm(图 1a),这与 Lee 方法所制备的银胶结果一致;白术煎剂的吸收很强,在测量过程中需要对其稀释,白术煎剂在 282 nm 有一个小峰(图 1c);图 1b 为白术煎剂-银胶体系的吸收谱,由于白术煎剂的强吸收,银粒子的等离子体共振吸收峰很不明显并且蓝移至 403 nm,这可能是由于白术煎剂改变了银颗粒的凝聚状态,从而导致表面等离子共振吸收蓝移。从(图 1b)中可以看出,在长波方向出现新的吸收峰,纳米银胶和白术煎剂-银胶体系的吸收光谱的共振吸收峰在 999 nm, SERS 效应需要胶体的可控聚集,聚集过程一般是,由酸离子或活性离子的加入产生的,而作为复杂混合体系的白术煎剂富含各种未知离子,因此新的吸收峰可以被认为是白术煎剂-银胶混合体系的共振吸收。

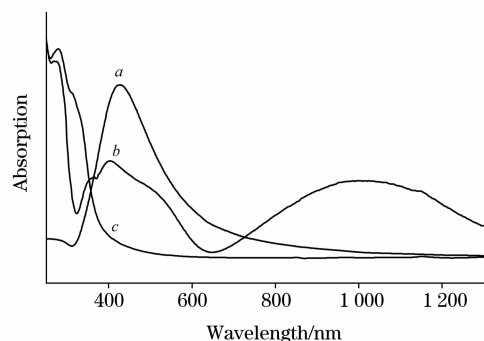


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of Ag colloid (a), decoction of largehead atractylodes rhizome-Ag colloid system (b), decoction of largehead atractylodes rhizome (c)

银溶胶的稳定性归功于用于溶胶制备的盐的抗衡离子的吸附,抗衡离子的吸附使银粒子表面具有高电荷^[4]。吸附于银粒子上的白术煎剂的各种未知分子使银粒子表面的高电荷消失,银粒子之间的静电排斥力削弱,直接导致银粒子聚集。因而,白术煎剂加入银胶后,可观察到明显的变色现象。白术煎剂-银胶体系的共振吸收峰,反映出白术煎剂中的未知分子能很好地吸附在银颗粒上,并使溶胶产生凝聚,从而

获得较好的白术煎剂表面增强拉曼光谱。银胶吸收谱与聚合表面等离子频率相互一致,而不与单个溶胶粒子的偶极等离子频率相对应,这说明凝聚对表面增强至关重要^[5]。

2.2 白术煎剂在银胶中的拉曼光谱

图 2a 是测试获得的白术煎剂在银胶中的拉曼光谱,而图 2b 是普通的白术煎剂拉曼光谱。从图 2 可知,白术煎剂的正常拉曼光谱图中只显示一荧光包,而白术煎剂的表面增强拉曼光谱图中的拉曼峰却有 6 个明显的基团频率振动峰。从图谱和数据可以看出 SERS 相对于 NRS 而言,由于有效克服荧光干扰,白术煎剂的某些基团的分子振动峰得到了增强。

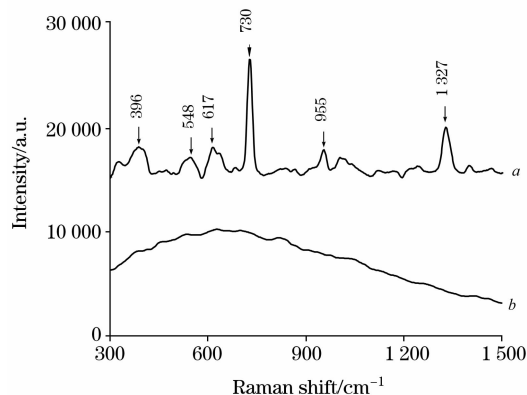


Fig. 2 The SERS (a) and NRS (b) of decoction of largehead atractylodes rhizome

730 cm^{-1} 处出现的拉曼峰归属为二烯丙硫醚的 C—S 伸缩振动,其相对拉曼强度非常强;1 327 cm^{-1} 处出现的强拉曼峰归属为 1-甲基咪唑的环伸缩振动^[6]。根据 Varsanyi^[7]所研究的结果,396 cm^{-1} 线归属为卤代烯烃 $\text{H}_3\text{C}=\text{CHCl}$ 的 C=C—C 面内摇摆振动。548 cm^{-1} 处出现的的振动峰归属为蛋白质色氨酸的拉曼峰,因为色氨酸的吡啶环引起的谱线在 548 cm^{-1} 等附近^[8]。处于 617 cm^{-1} 波数处出现的峰归属为 N-乙基乙酰胺的酰胺 IV 振动^[6]。Barker 等^[9]认为拉曼光谱的 2,2-二甲基的反对称环伸缩振动是位于 955 cm^{-1} 的强振动峰。在 1 003 cm^{-1} 的谱线归属为丙酰胺的伸缩振动^[6]。

表面增强机制可以分为两大类,即电磁增强(物理增强)机制和分子增强(化学增强)机制^[10]。白术煎剂是一复杂的混合体系,因而富所含的各种未知离子和物质,产生的吸附和凝聚可能是因为白术煎剂内含有大量的阴离子或矿物酸^[11]。我们做出如下推论:白术煎剂的拉曼信号从一荧光光络包增强为一富含信息的拉曼光谱图,一方面是由于白术煎剂-银胶体系的表面等离子体共振引起局域电磁场增强,因而造成吸附分子拉曼信号的强烈增强,具有长程增强特性;另一方面是由于强拉曼信号的白术煎剂基团与银表面发生相互作用并吸附在银溶胶表面上,主要是基于与带负电荷的柠檬酸根竞争吸附于银纳米颗粒表面,并且这些基团是近乎垂直于银胶表面的方式进行吸附的,属于以电荷转移机制产生的增强效应,具有短程特性。

3 结 论

本文首次测试分析了白术煎剂在银胶中的表面增强拉曼光谱(SERS), 并对其进行初步谱峰归属。与普通的白术煎剂拉曼光谱相比, SERS 光谱信号明显增强, 尤其在 396, 548, 617, 730, 955, 1 327 cm^{-1} 出现了 6 个明显的拉曼信号。文中还测量了白术、银胶以及白术与银胶混合体的紫外-可见-

近红外吸收光谱, 进而研究了白术煎剂在银胶上的吸附特性及表面增强的机理。结果表明, 银溶胶与白术煎剂的相结合, 极大地增强了白术煎剂的拉曼信号。表面增强拉曼光谱可能为白术煎剂的检测提供一种直接、快速、准确的新方法。如能将该方法扩展于其他中药或中药煎剂的检测, 或中药生产实时监控, 则可能产生更大的价值。本文的初步研究与探索将进一步的深入。

参 考 文 献

- [1] Yong Joon Kwon, Sand Bok Lee, Kwan Kim, et al. *J. Mol. Struct.*, 1994, 318: 25.
- [2] Schmid G. *Chem. Rev.*, 1992, 92: 1709.
- [3] Lee P C, Meisel D. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86: 3391.
- [4] Canamares M V, Garcia-Ramos J V, Gomez-Varga J D, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 8546.
- [5] Dong S Y, Wang G, Wang W, et al. *J. Appl. Phys. B*, 1989, 49: 553.
- [6] Dollish F R, Fateley W G, Bentley F F. *Characteristic Raman Frequency of Organic Compounds*(有机化合物的特征拉曼频率). Translated by ZHU Zi-ying(朱自莹, 译). Beijing: The Chinese Chemistry Society(北京: 中国化学会), 1980. 8.
- [7] Varsanyi G. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 1963, 35: 61.
- [8] XU Yi-ming(许以明). *Raman Spectroscopy in Application of Structure Biology*(拉曼光谱及其在结构生物学中的应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 3.
- [9] Barker S A, Bourne E J, Pinkard R M, et al. *J. Chem. Soc.*, 1959, 802.
- [10] Chumannov G D, Efremov R G, Nabiev I R. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1990, 21: 43.
- [11] Munro C H, Smith W E, Garner M, et al. *Langmuir*, 1995, 11: 3712.

Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Analysis of Largehead Atractylodes Rhizome Decoction

CHEN Wei-wei^{1,2}, FENG Shang-yuan¹, LIN Wen-shuo^{1,3}, CHEN Rong^{1*}, LI Yong-zeng¹, LIN Ju-qiang¹, HUANG Rui-xiang¹

1. Key Laboratory of Optoelectronic Science and Technology for Medicine, Ministry of Education, and Fujian Provincial Key Laboratory of Photonic Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China
2. Department of Integrative Medicine, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350108, China
3. Department of Mathematics and Physics, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China

Abstract The normal Raman spectra and surface-enhanced Raman spectra (SERS) of largehead atractylodes rhizome decoction were tested and analyzed. The characteristic Raman bands of largehead atractylodes rhizome decoction were tentatively assigned. Six obvious Raman bands (396, 548, 617, 730, 955 and 1 327 cm^{-1}) were observed in the SERS of largehead atractylodes rhizome decoction. The absorption spectra of largehead atractylodes rhizome decoction and the mixture of silver colloids and largehead atractylodes rhizome decoction were tested. A new resonance absorption peak (999 nm) appeared in the long-wavelength region in UV-Vis absorption spectra of the mixture. The adsorption characteristics and possible enhancing mechanism of the largehead atractylodes rhizome decoction on silver colloid were speculated. The results showed that the surface-enhanced Raman spectroscopy might provide a new kind of precise, direct and fast detecting method for the largehead atractylodes rhizome decoction or other traditional Chinese medicine.

Keywords Surface-enhanced Raman spectra; UV-Vis absorption spectra; Silver colloid; Largehead atractylodes rhizome decoction

* Corresponding author

(Received May 16, 2008; accepted Aug. 18, 2008)