

全蝎不同部位的红外光谱分析与评价

张声俊¹, 许长华², 陈建波², 周群², 孙素琴^{2*}

1. 安顺学院化学与生物农学系, 贵州 安顺 561000

2. 清华大学化学系生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室, 北京 100084

摘要 采用傅里叶变换红外光谱及其二阶导数谱对动物药全蝎由表及里 8 个部位的药材粉末进行了分析与评价。结果表明,全蝎不同部位的红外光谱较为相似,而二阶导数红外光谱中峰位置和峰强度的差异明显。全蝎不同部位的分析结果进一步证明:蛋白质是每个部位的主体成分,但蝎尾的蛋白质与其他部位较为不同;脂肪类物质主要集中于躯干部分;硫酸粘多糖普遍存在于每个部位。此外,变质的全蝎在躯干后部含有较多量的嘌呤类似物。因此,傅里叶变换红外光谱及其二阶导数谱不仅可以为药材不同部位的差异分析和评价提供了一种快速、全面和客观的方法和手段,而且可以为药理研究等提供合理的方向性指导。

关键词 动物药;全蝎;红外光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2711-04

引言

全蝎亦名全虫,为钳蝎科动物东亚钳蝎或称马氏钳蝎(*Buthus martensii* Karsch)的干燥全体,属名贵动物类中药^[1,2]。全蝎性平,味辛,有小毒,具有驱风镇惊、攻毒散结、通络止痛等作用^[3-9]。近年研究发现,全蝎、蝎尾、蝎毒治疗痞块、肿瘤有效,不仅可直接杀伤或抑制肿瘤细胞,还能提高机体自身的免疫功能^[2,10-14]。现代研究表明,其主要成分为蝎毒素(buthotoxin)、牛磺酸、甜菜碱、胆甾醇、卵磷脂、甘油酯、棕榈酸、硬脂酸、铵盐以及约 17 种氨基酸等。一些药理学研究证明,蝎毒素是主要的活性成分,目前已分得蝎毒素约 30 种,主要由蛋白质和非蛋白质两部分组成,其中起活性作用的主要是蛋白质部分。但也有一些报道指出,饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸均对肿瘤细胞有影响^[15]。目前全蝎临床使用主要是全虫入药,鉴于其成分十分复杂,为了促进更深入的医学研究和临床应用,需要对全蝎的化学成分和分布进行充分的分析鉴定。事实证明,使用傅里叶变换红外光谱对中药进行分析,能够获得从宏观整体到微观局部的多层次信息,而且分析过程具无损、简便、快速等特点^[16-20]。本文即采用傅里叶变换红外光谱法,对全蝎药材的不同部位进行分析研究。

1 实验部分

1.1 仪器设备

Spectrum GX FTIR 光谱仪(PerkinElmer 公司),DTGS 检测器,光谱分辨率 4 cm^{-1} ,测量范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描信号累加 32 次。

1.2 样品来源与制备

全蝎样品购置于北京同仁堂药店。将十一只全蝎分别分成七个部分:头部、钳螯、足部、躯干前部、躯干后部、尾部、毒针。对照化合物鸟嘌呤购自上海国药集团化学试剂有限公司(批号 F20080130)。

1.3 实验过程与数据处理

采用 KBr 压片法制样,获得各种不同部位全蝎在室温下的红外光谱图;二阶导数谱的获得采用 PerkinElmer 公司的 Spectrum V5.02 操作软件,平滑点数为 13。

2 结果与讨论

2.1 全蝎药材不同部位的红外光谱分析

全蝎不同部位的红外光谱分析使红外光谱的吸收峰强度和峰形较整体动物药更能反映其化学成分的存在情况,因此更加适合红外光谱对动物药成分的分布情况和有效成分的研究。本文对全蝎不同部位动物药的红外光谱图进行了比较分

收稿日期: 2011-04-01, 修订日期: 2011-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21075076)资助

作者简介: 张声俊, 1956 年生, 安顺学院化学与生物农学系副教授

* 通讯联系人 e-mail: sunsq@tsinghua.edu.cn

析,结果如图 1—图 4 所示。

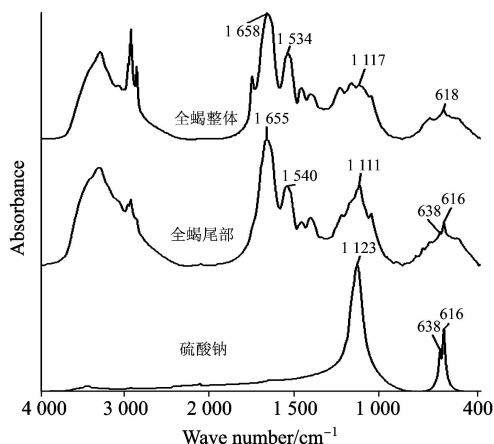


Fig. 1 FTIR spectra of Scorpio and sodium sulfate

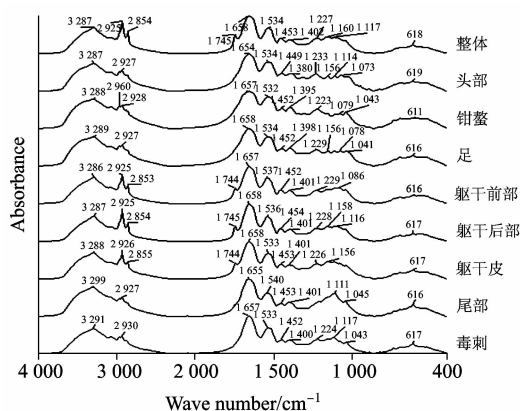


Fig. 2 FTIR spectra of different parts of Scorpio

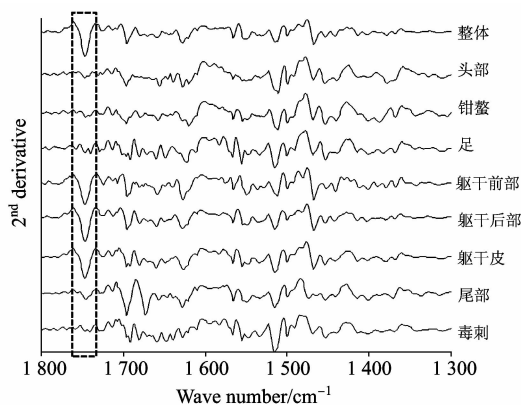


Fig. 3 Second derivative IR spectra of different parts of Scorpio in the region of 1800~1300 cm^{-1}

全蝎整体、蝎尾和毒针谱图在 1117 和 618 cm^{-1} 附近的吸收峰与硫酸根的红外光谱相对应,表明全蝎各个部位均含有一定的硫酸根成分,尤其在毒针中含量最高。硫酸根应该来自全蝎所含粘多糖成分,是全蝎中重要的药效成分。

蛋白质是动物细胞的重要组成部分,所以动物药红外光

谱上酰胺 I 带和酰胺 II 带的特征峰非常明显。根据 1660 和 1540 cm^{-1} 附近的强红外吸收峰,就可以容易的将含高蛋白的药材区分出来。如图 2 所示,全蝎不同部位均含有大量的蛋白质。需要特别指出的是,蝎尾的酰胺 I 带和 II 带在 1655 和 1640 cm^{-1} , 距离整体谱图 1658 和 1634 cm^{-1} 是最远的,说明尾部的蛋白质成分显著不同于其他部位。药理研究表明,蝎尾的抗惊厥作用和降血压疗效高于全蝎两倍以上,因为该疗效主要来自蝎尾节毒囊中分泌的蝎毒。红外谱图上的差异分析可以为进一步的药理分析提供简便快速的方向性指导。

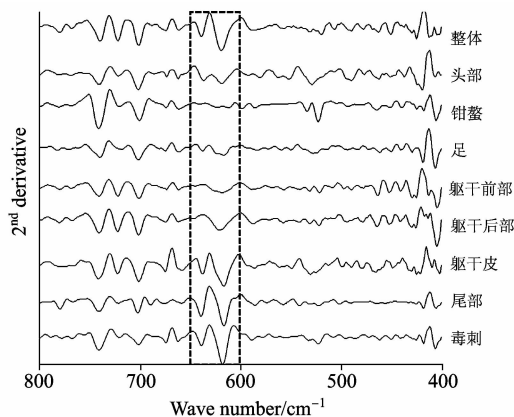


Fig. 4 Second derivative IR spectra of different parts of Scorpio in the region of 800~400 cm^{-1}

2925 cm^{-1} (亚甲基 C—H 反对称伸缩振动), 2854 cm^{-1} (亚甲基 C—H 对称伸缩振动), 1745 cm^{-1} (酯羰基 C=O 伸缩振动) 附近峰组归属为脂肪,说明全蝎躯干部分含有较多的脂类化合物。如果研究人员需要跟踪分析全蝎的脂肪成分(如棕榈酸,硬脂酸,油酸,亚油酸,山萘酸等脂肪酸),根据图 2 和图 3,则可把目标主要集中在躯干部分。这样不仅方向明确、效率提高,还可以节省大量的精力和资源。

2.2 变质全蝎躯干后部的红外光谱分析

对比图 5 和图 2 可知,变质后的全蝎躯干后部的红外光

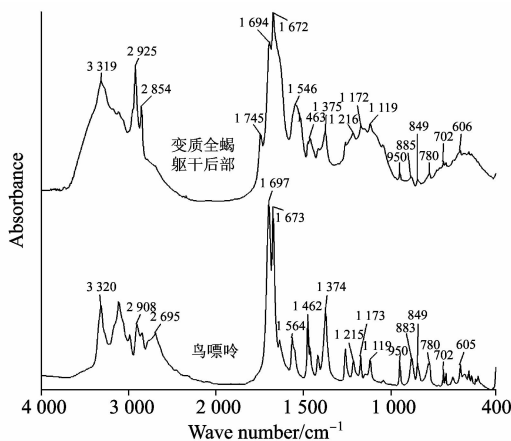


Fig. 5 FTIR spectra of the back part of degenerative Scorpio and guanine

谱与正常药材有明显不同。与鸟嘌呤标准品的红外光谱对比可知,变质后的全蝎躯干后部与鸟嘌呤在 3 319, 2 925, 1 694, 1 672, 1 546, 1 463, 1 375, 1 216, 1 172, 1 119, 950, 849, 780, 706 和 606 cm^{-1} 等处的红外光谱吸收峰位置、形状以及强度非常相似,表明变质后的全蝎躯干后部含有大量的嘌呤类物质(如尿酸)。嘌呤类物质的产生可能是由于长期存放的全蝎受到了细菌感染所致。

综上所述,利用傅里叶红外光谱及其二阶导数谱,研究了全蝎不同部位的化学成分共性与差异。结果表明:蛋白质是每个部位的主体成分,但蝎尾的蛋白质成分比较不同于其

他部位;脂肪类物质主要集中躯干部分;含有硫酸根的粘多糖普遍存在于每个部位,而以毒针中含量最高。变质的全蝎在躯干后部含有较多的嘌呤类物质。虽然全蝎成分的复杂性给药理等研究带来了很大的困难,但是如果能够充分利用能够无损简便快速地整体鉴定复杂体系的红外光谱宏观指纹法,不仅可以为药理分析等提供合理的方向性指导,更能节省大量的时间和资源。红外光谱宏观指纹法为中药不同部位的细微差异分析和评价提供了一种快速、全面和客观的方法和手段。

References

- [1] YU Chun-sheng(余椿生). Food and Medicine(食品与药品), 2005, 7(3): 40.
- [2] LIU Chun-an, ZHANG Ming(刘春安, 彰明). The Pharmacopoeia of Chinese Herbs for Anti-cancer(抗癌中草药大辞典), 1994. 462.
- [3] LUO Zhu-lan(罗珠兰). Journal of Practical Traditional Chinese Medicine(实用中医药杂志), 2002, 18(3): 28.
- [4] SHEN Lan(沈岚). Journal of External Therapy of Traditional Chinese Medicine(中医外治杂志), 2002, 11(4): 45.
- [5] WANG Qi-jun(王启君). Lishizhen Medicine and Materia Medica Research(时珍国医国药), 2003, 14(5): 283.
- [6] XIANG Xing-hua(向兴华). China's Naturopathy(中国民间疗法), 2004, 12(12): 13.
- [7] ZHOU Tang-heng(周堂恒). Hunan Journal of Traditional Chinese Medicine(湖南中医杂志), 2003, 19(5): 25.
- [8] ZHAN Xu-qing(詹绪清). Zhejiang Journal of Traditional Chinese Medicine(浙江中医杂志), 2005, 40(7): 316.
- [9] TANG Yi, YANG Wen-hua, SHI Zhe-xin, et al(汤毅, 杨文华, 史哲新, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2003, 34(12): 1125.
- [10] WANG Ji-hong(王继红). Modern Journal of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine(现代中西医结合杂志), 2003, 12(15): 1662.
- [11] CHENG Ren-quan, CHENG Jian-ping, JIA Zheng-hong, et al(程仁权, 程建萍, 贾正红). Chinese Journal of Surgery of Integrated Traditional and Western Medicine(中国中西医结合外科杂志), 2002, 8(5): 360.
- [12] LIU Yu-qing, HONG Lan, WU Hong-mei, et al(刘玉清, 洪澜, 吴宏美, 等). Journal of Tropical Medicine(热带医学杂志), 2003, 3(4): 484.
- [13] ZHANG Min, ZHANG Yong-qing(张敏, 张永清). Shandong Medical Industry(山东医药工业), 2003, 22(1): 36.
- [14] ZHANG Pu-tong, XU Zai-sheng(张甫同, 许在生). Acta Academiae Medicinae Wannan(皖南医学院学报), 1990, 9(1): 1.
- [15] XIAO Wei, ZHAO Wei-cheng, YU De-quan(肖伟, 赵维诚, 于德泉). Journal of Practical Oncology(实用肿瘤学杂志), 2000, 14(1): 18.
- [16] Xu C H, Sun S Q, Guo C Q, et al. Vibrational Spectroscopy, 2006, 41(1): 118.
- [17] Zhou Q, Sun S Q, Lin Z. Vibrational Spectroscopy, 2004, 36(2 SPEC. ISS.): 207.
- [18] Zhou Q, Sun S Q, Yu L, et al. Journal of Molecular Structure, 2006, 799(1-3): 77.
- [19] SUN Su-qin, ZHOU Qun, QIN Zhu(孙素琴, 周群, 秦竹). Atlas of Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy for Traditional Chinese Medicine Identification(中药二维相关红外光谱鉴定图集). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003. 49.
- [20] SUN Su-qin, ZHOU Qun, CHEN Jian-bo(孙素琴, 周群, 陈建波). Analysis of Traditional Chinese Medicine by Infrared Spectroscopy(中药红外光谱分析与鉴定). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2010.

Analysis of Different Parts of Scorpio by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

ZHANG Sheng-jun¹, XU Chang-hua², CHEN Jian-bo², ZHOU Qun², SUN Su-qin^{2*}

1. Department of Chemical and Biological Agriculture, Anshun College, Anshun 561000, China

2. Key Laboratory of Bioorganic Phosphorus Chemistry Biology (Ministry of Education), Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and second derivative IR spectroscopy were applied to analyze and evaluate different parts of Scorpio. The second derivative IR spectra show clear differences while the origin spectra are quite similar. It was found that proteins are the dominant components in each part and the tail has distinct proteins compared to the others; fats are mainly stored in the trunk; sulfates are ubiquitous in all parts. Interestingly, the back part of the trunk of degenerative Scorpio contains some purine. It was demonstrated that FTIR spectroscopy integrated with second derivative IR spectroscopy not only can offer a fast, comprehensive and objective methodology for analyzing and evaluating the micro-differences among the various parts of same medicinal materials, but also can provide a rational guidance for medicinal and pharmacological studies.

Keywords Animal medicinal material; Scorpio; Infrared spectroscopy

(Received Apr. 1, 2011; accepted Jul. 20, 2011)

* Corresponding author