

文章编号: 0258-7025(2010)01-0121-04

党参煎剂表面增强拉曼光谱

冯尚源^{1,2} 陈 荣¹ 李永增¹ 陈冠楠¹ 林居强¹ 林文硕³ 陈伟炜¹ 陈杰斯¹ 俞 允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 福州 350007
² 福建师范大学化学与材料学院实验中心, 福建 福州 350007; ³ 福建工程学院数理系, 福建 福州 350108)

摘要 测试研究了党参中药材不同部位的拉曼光谱、党参煎剂的拉曼光谱以及党参煎剂的表面增强拉曼光谱(SERS)。党参煎剂在银胶中的 SERS 信号明显增强。测试了党参煎剂、银胶以及党参煎剂与银胶混合体的吸收光谱,探讨了党参煎剂在银胶上的吸附特性及表面增强机理,并对所获得的党参煎剂的 SERS 信号进行初步谱峰归属。研究表明,SERS 可能为党参煎剂或其他中成药生产、质量监控提供一种直接、快速、准确的检测新方法。

关键词 光谱学;表面增强拉曼光谱;吸收光谱;银胶;党参煎剂

中图分类号 R282.5,R284.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103701.0121

Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Dangshen Decoction

Feng Shangyuan^{1,2} Chen Rong¹ Li Yongzeng¹ Chen Guannan¹ Lin Juqiang¹

Lin Wenshuo³ Chen Weiwei¹ Chen Jiesi¹ Yu Yun¹

¹ Key Laboratory of Optoelectronic Science and Technology for Medicine, Ministry of Education, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China

² Experimental Center, College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China

³ Department of Mathematics and Physics, Fujian University of Technology, Fuzhou, Fujian 350108, China

Abstract The Raman spectra of Dangshen medicinal materials are tested in different positions. The normal Raman spectrum and surface-enhanced Raman spectrum (SERS) of Dangshen decoction are tested and analyzed. The intensity of the SERS of Dangshen decoction in the silver colloid is increased obviously. The characteristic Raman bands of Dangshen decoction were tentatively assigned. The absorption spectroscopy of Dangshen decoction and the mixture of silver colloids and Dangshen decoction are measured. A new resonance absorption peak was observed in the long-wavelength region in UV-Vis absorption spectra of the mixture. The adsorption characteristics and possible enhancing mechanism of the Dangshen decoction on silver colloid were speculated. The results show that the surface-enhanced Raman spectroscopy might provide a new kind of precise, direct and fast detecting method for the detection of Dangshen decoction or other Traditional Chinese medicine.

Key words spectroscopy; surface-enhanced Raman spectroscopy; absorption spectra; silver colloid; Dangshen decoction

1 引 言

中医药在世界范围内得到广泛应用,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。党参可补中、益气、生津,是常用重要中药之一。将现

收稿日期: 2009-01-13; 收到修改稿日期: 2009-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(60778046)和福建省科技厅项目(2008I0015,2008J0016)资助课题。

作者简介: 冯尚源(1977—),男,讲师,博士研究生,主要从事生物医学光子学方面的研究。

E-mail: syfeng@fjnu.edu.cn

导师简介: 陈 荣(1950—),男,教授,博士生导师,主要从事生物医学光学方面的研究。E-mail: chenr@fjnu.edu.cn(通信联系人)

代科学技术引入党参等中药的制作与生产,已成为当代中医药领域的研究重点。

激光拉曼光谱技术可以准确、直接、快速地提供被测物质生化成分的信息,已成功应用于生命科学和生化材料,以及药物的检测和分析^[1~7]。然而,由于中药煎剂处于液体状态,其中中药的成分含量微小。水溶液还将对拉曼的检测产生很大的干扰。新近发展的表面增强拉曼光谱(SERS)技术具有高灵敏度、高分辨以及水干扰小等优点,已应用于分子与基底表面相互作用的研究中^[8~10]。本文将表面增强拉曼光谱技术应用于党参煎剂的检测,以期对中药煎剂的检测与分析提供一种新的研究方法。

2 实验器材与方法

2.1 实验试剂

硝酸银(AgNO_3),分析纯(质量分数 $\geq 99.8\%$),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(质量分数 $> 99.0\%$),购自天津市大茂化学试剂厂;党参在中药公司购得,党参产地为山西潞安,采摘时间为其成熟阶段:春季发芽前,秋季回浆后;所有实验用水均为超纯水。

2.2 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 测量采用英国 Renishaw 公司的拉曼光谱仪,激光光源选用波长为 785 nm 的半导体激光器。

2.3 样品制置

2.3.1 银胶制备

采用 P. C. Lee 等^[11]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 °C,再逐滴加入质量分数为 1% 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 10 mL,同时搅拌约 60 min,可得到黄绿色银胶。

2.3.2 党参煎剂的制备

称取党参 15 g,用 1200 mL 蒸馏水浸泡药材 20 min,再煎煮 30 min,置小试管中备用。

2.4 实验方法

首先把党参药材切片(图 1),研究不同部位药材的拉曼光谱;其次,为研究党参煎剂在溶胶中的凝聚和吸附过程,采用紫外/可见/近红外分光光度计分别测定纳米银胶、党参煎剂以及党参煎剂-银胶混合体系的吸收光谱(扫描范围为 200~1400 nm);最后测量并分析党参煎剂拉曼光谱和党参煎剂-银胶混合体系

的表面增强拉曼光谱(测量范围为 300~2000 cm^{-1})。

3 结果与讨论

3.1 党参药材的拉曼光谱

不对样品进行任何处理,直接检测党参药材的拉曼光谱。对多个党参切片进行测试,从测试获得的拉曼光谱可知,不同部位药材的拉曼光谱不同,如图 2 所示,谱线 A 对应的是图 1 中药材切片边缘的 a 点,谱线 B 对应的是图 1 中药材切片中心的 b 点。从图 2 可以看出 a 点对应的 A 谱线主要是荧光光谱,几乎没有拉曼信号;而 b 点对应的 B 谱线则可以观察到拉曼信号,但荧光信号也很强。为进一步研究党参药材,采用表面增强拉曼光谱技术研究党参煎剂。

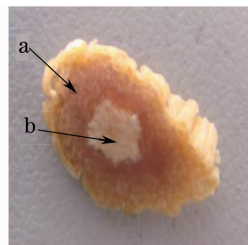


图 1 党参药材切片

Fig. 1 Section of Dangshen medicinal material

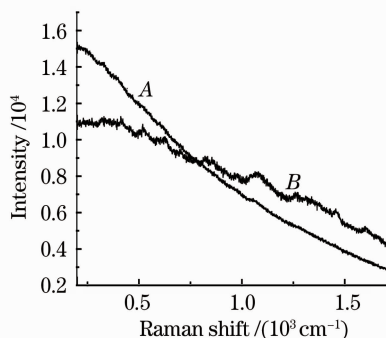


图 2 党参药材不同部位切片的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of Dangshen medicinal material sections in different positions

3.2 党参煎剂在银胶中的表面增强拉曼光谱

图 3 中谱线 A 是测试获得的党参煎剂在银胶中的表面增强拉曼光谱,谱线 B 是党参煎剂的普通拉曼光谱(NRS)。从图 3 可知,党参煎剂的普通拉曼光谱图中只显示一荧光包,而党参煎剂的表面增强拉曼光谱图中的拉曼峰却有多多个明显的基团频率振动峰。从图 2 与图 3 可以看出,图 3 中谱线 A 的拉曼信号远大于图 3 中谱线 B 以及图 2 中谱线 A, B 的拉曼信号。SERS 相对于 NRS 而言,由于有效克服了荧光干扰,党参煎剂的某些基团的分子振动

峰得到增强。

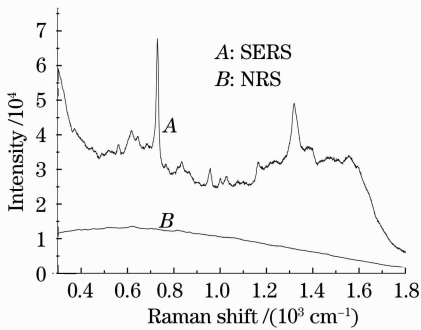


图3 党参煎剂表面增强拉曼光谱和正常拉曼光谱

Fig. 3 SERS and NRS of Dangshen decoction

图3中谱线A在 729 cm^{-1} 处出现的拉曼峰归属于二烯丙硫醚的C-S伸缩振动,其相对拉曼强度非常强;处于 617 cm^{-1} 波数处出现的峰归属于N-乙酰乙酰胺的酰胺IV振动。位于 955 cm^{-1} 的强振动峰归属于2,2-二甲基的反对称环伸缩振动^[12]。在 1003 cm^{-1} 的谱线归属于丙酰胺的伸缩振动。位于 1320 cm^{-1} 的谱线归属于1,2-二烷基环丙烷的环振动, 1165 cm^{-1} 谱线归属于磺酸烷基酯对称 SO_2 伸缩振动^[13]。

3.3 党参煎剂与银胶的吸收谱

黄绿色的银胶的吸收峰在 425 nm (图4中谱线A),这与P. C. Lee方法所制备的银胶结果一致;党参煎剂在 280 nm 有一个吸收峰(图4中谱线C);图4中谱线B为党参煎剂-银胶混合体系的吸收谱,由于党参煎剂的强吸收,银粒子的等离子体共振吸收峰减弱且蓝移至 403 nm ,这可能是由于党参煎剂改变了银颗粒的凝聚状态,从而导致表面等离子体共振吸收蓝移。从图4中谱线B可以看出,在长波方向出现新的吸收峰,纳米银胶和党参煎剂-银胶体系的吸收光谱的共振吸收峰在 1100 nm ,较强SERS效应需要胶体的聚集,聚集过程一般是由酸离子或活性离子的加入产生的,而作为复杂混合物体系的党参煎剂富含多种未知离子,因此新的吸收峰可以被认为是党参煎剂-银胶混合体系的共振吸收。党参煎剂加入银胶后,可观察到明显的变色发黑现象。党参煎剂-银胶体系的共振吸收峰,反映出党参煎剂中的分子能很好地吸附在银颗粒上,并使溶胶产生凝聚,从而获得高质量党参煎剂表面增强拉曼光谱。

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^[14]。党参煎剂是一复杂的混合物体系,因而含有多种离子物质,产生的吸附和凝聚可能是因为党参煎剂内

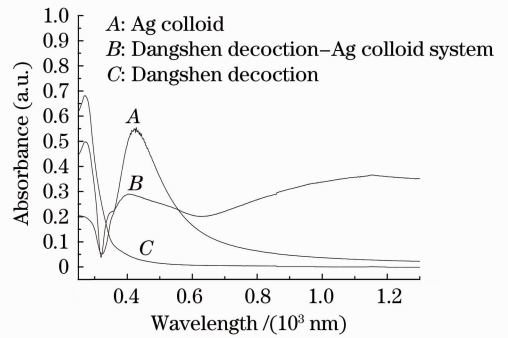


图4 银胶、党参煎剂-银胶体系和党参煎剂的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of Ag colloid, Dangshen decoction-Ag colloid system and Dangshen decoction

含有大量的阴离子或矿物酸^[15]。党参煎剂的拉曼信号从一荧光包络增强为一富含信息的拉曼光谱,一方面有可能是由于党参煎剂-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增强;另一方面可能是由于党参煎剂基团与银颗粒表面发生相互作用并吸附在银溶胶表面上,主要是与带负电荷的柠檬酸根竞争吸附于银纳米颗粒表面,属于电荷转移机制产生的增强效应。

4 结 论

测试并分析研究了党参中药材不同部位、党参煎剂的拉曼光谱,以及党参煎剂的表面增强拉曼光谱。党参煎剂在银胶中的表面增强拉曼光谱信号明显增强。文中还测试了党参煎剂、银胶以及党参煎剂与银胶混合体的吸收光谱,探讨了党参煎剂在银胶上的吸附特性及表面增强机理,并对所获得的SERS信号进行谱峰归属。研究表明,表面增强拉曼光谱可能为党参煎剂或其他中成药生产、质量监控提供一种直接、快速、准确的检测新方法。

致谢 本项目组在从事拉曼光谱技术研究中,得到曾海山博士和黄志伟博士的全力支持与帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Y. W. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin. Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection [J]. *Science*, 2002, **297**(5586): 1536~1540
- 2 Qiu Liqun, Jiang Yun, Li Shujin *et al.*. The application of SERS in the study of the interaction between IgG and silver surface [J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2003, **15**(3): 149~153
仇立群, 蒋芸, 李淑瑾等. 表面增强拉曼光谱对免疫球蛋白IgG分子与银基底作用的研究[J]. *光散射学报*, 2003, **15**(3): 149~153
- 3 Lin Wenshuo, Chen Rong, Li Yongzeng *et al.*. Near infrared Raman spectra analysis of rhizoma dioscoreae [J]. *Spectroscopy*

- and Spectral Analysis*, 2008, **28**(5): 1095~1097
- 林文硕, 陈 荣, 李永增 等. 山药近红外拉曼光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(5): 1095~1097
- 4 Yang Changhu, Zeng Xiaoying, Yuan Jianhui *et al.*. Application of Raman spectrum in water quality analysis [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(8): 1169~1172
- 杨昌虎, 曾晓英, 袁剑辉 等. 激光拉曼光谱在水质分析中的应用 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(8): 1169~1172
- 5 Shen Gaoshan, Gu Huaimin, Yan Tianxiu *et al.*. Micro-Raman spectroscopy of the interaction between sodium nitrite and oxyhemoglobin [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 1432~1436
- 沈高山, 谷怀民, 闫天秀 等. 亚硝酸钠和氧合血红蛋白反应的拉曼光谱 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(9): 1432~1436
- 6 Jianyu Guo, Weiyang Cai, Jipeng Yang *et al.*. Raman spectroscopic investigations on the interactions of gastric cancer cells with 5-fluorouracil [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(6): 421~423
- 7 Liu Songhao, Meng Yaoyong. Photodynamic damages of DNA with HMME probed by Raman spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(4): 529~532
- 刘颂豪, 孟耀勇. 血卟啉单甲醚对 DNA 损伤的拉曼光谱研究 [J]. *光学学报*, 2000, **20**(4): 529~532
- 8 W. E. Smith. Practical understanding and use of surface enhanced Raman scattering/surface enhanced resonance Raman scattering in chemical and biological analysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**(5): 955~964
- 9 Jichun Zhu, Yanhui Zhang, Liangping Wu *et al.*. Dependence of surface-enhanced Raman scattering from calf thymus DNA on anions [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, **6**(7): 526~529
- 10 Liu Gang, Xing Da, Wang Haimin *et al.*. Study of protein in human gallstones by Fourier transform infrared spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(4): 441~446
- 刘 刚, 邢 达, 王海珉 等. 胆结石中蛋白质的傅里叶变换红外光谱和表面增强拉曼光谱研究 [J]. *光学学报*, 2002, **22**(4): 441~446
- 11 P. C. Lee, D. Meisel. Adsorption and SERS of dyes on silver and gold sols [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, **86**(17): 3391~3995
- 12 S. A. Barker, E. J. Bourne, S. Peat. The enzymatic synthesis and degradation of starch. VI. The purification and storage of the Q enzyme of the potato [J]. *J. Chem. Soc.*, 1959, **3**: 1705~1717
- 13 F. R. Dollish. Characteristic Raman Frequency of Organic Compounds [M]. Zhu Ziyang Transl.. Beijing: The Chinese Chemistry Society, 1980
- F. R. 多林学. 有机化合物的特征拉曼频率 [M]. 朱自莹译. 北京: 中国化学学会, 1980
- 14 I. R. Nabiev, G. D. Chumanov, R. G. Efremov. Surface-enhanced Raman spectroscopy of biomolecules. Part II: Application of short- and long-range components of SERS to the study of the structure and function of membrane proteins [J]. *J. Raman Spectroscopy*, 1990, **21**(1): 49~53
- 15 C. H. Munro, W. E. Smith, M. Garner *et al.*. Characterization of the surface of a citrate-reduced colloid optimized for use as a substrate for surface-enhanced resonance Raman scattering [J]. *Langmuir*, 1995, **11**(10): 3712~3720