

- [4] Canal M, Hemleben V. Comparison of ribosomal RNA genes in four closely related cucurbitaceae [J]. Plant Syst Evol, 1986, 154: 63-77.
- [5] Sastri K C. An Overview of evolution in plant 5S DNA [J]. Plant Syst Evol, 1992, 183: 169-176.
- [6] 蔡朝辉,李 萍,董婷霞,等. 贝母分子生物学方法的研究 [J]. 药学学报, 2000, 35(4): 309-311.
- [7] 吴 涛,王义权,余伯阳,等. RAPD在山麦冬属四种植物分类中的应用 [J]. 中草药, 1998, 29(1): 37-40.

药用矿物蒙脱石的红外光谱分析

翟永功,左明雪*

(北京师范大学生命科学学院生物医学研究所,北京 100875)

摘要:目的 弄清蒙脱石层状晶体结构中水的变化规律,为其药用机制研究和药物的开发利用提供依据。方法 从粘土矿物中分离纯化蒙脱石,运用红外光谱分析技术,对蒙脱石的化学结构进行分析。结果 得到了有关蒙脱石分子水的信息和化学结构变化的基本规律。结论 蒙脱石是一种膨胀吸附性粘土矿物,可作为药物活性成分或赋形剂。

关键词: 蒙脱石;红外光谱;结构分析

中图分类号: R282.760.3

文献标识码: B

文章编号: 0253-2670(2001)09-0837-03

Analysis of mineral drug montmorillonite by IR spectra

ZHAI Yong-gong, ZUO Ming-xue

(College of Life Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract Object In pursuit of a clear-cut view on the change of water molecules in the crystal lattice of montmorillonite, to provide a basis for the study of mechanism of action and its further development.

Methods The chemical structure of the mineral was studied by IR spectral analysis. **Results** Information concerning the change of water in regard to its chemical structure were obtained. **Conclusion** Montmorillonite is a mineral clay which can expand to exhibit its absorption properties, and can be used as an active absorbent excipient in drug formulation.

Key words montmorillonite; IR spectra; chemical structural analysis

蒙脱石是粘土矿物的一种,其作为药用矿物始载于《本草纲目拾遗》,为少常用中药,主用于治疗外创和解毒^[1]。别名,蒙脱土、白单等。蒙脱石粘土系凝灰岩或其他火山岩在碱性水的作用下蚀变而成。性味甘、温。近年来,国外有关蒙脱石类粘土矿物的药用研究日趋增多,特别是美国、法国、德国等国家在矿物药学(Pharmacocrystallography)方面的研究已较深入,用于治疗胃肠道疾病,尤其是治疗腹泻的天然矿物新药,如 SMECTA DIASORB GELOFALK 均已上市,其基本矿物成分为二八面体蒙脱石(Dioctahedral smectite, DS),已被美国 FDA 认证为“非处方药”,用于治疗腹泻性疾病^[3],1982年列入 WHO 腹泻病控制计划(The Diarrhea Disease

Control Program)^[4]。最新的药物临床报道,蒙脱石类矿物药对 HIV 病毒感染的 AIDS 病患者的腹泻有显著疗效^[2]。但矿物药材的地域性很强,不同的地质环境和同一矿床的不同层面,其矿物的化学组成和形态特征差异较大。本文是在对国产蒙脱石粘土进行化学分析、X 射线衍射分析、热分析和电镜分析的基础上,为了进一步揭示蒙脱石矿物的内部结构和药用物质基础,应用红外光谱分析技术,对蒙脱石粘土矿物进行了分析研究,为蒙脱石的药理学和药理学研究提供依据。剖析蒙脱石的药用物质基础,研究其药用性能,探讨具有我国自身的资源特色和医学背景的药用蒙脱石矿物,无疑对新药开发和矿物药理学研究具有重要意义。

* 收稿日期: 2000-11-12

基金项目: 国家新药基金资助项目

作者简介: 翟永功(1961-),男,陕西省岐山县人,副教授,西安交通大学生物医学工程博士,北京师范大学生物学博士后。现在北京师范大学生物医学研究所主要从事分子生物医学和天然药物化学方面的研究。主持国家新药基金、国家星火计划和省级科研基金项目 6 项,参加国家“八·五”、“九·五”攻关项目 2 项,发表论文 32 篇,参编著作 2 部。

Tel (010) 62206656 Fax: (010) 62206656 E-mail ygzhai369@yahoo.com

1 材料与方 法

1.1 分离与纯化:蒙脱石属于粘土矿物 (clay mineral, CM),是非金属矿物的一类^[5]。在自然界中纯净单一的天然粘土矿物很少见,由于粘土矿物的共生性,使得蒙脱石矿物中常杂有皂石、拜来石、高岭石、方解石、石英、正长石等。为了研究矿物的内部结构和物理化学性能,就必须对其进行分离提纯,使蒙脱石矿物单体的含量在 90% 以上。为此,我们采用了筛选、水析、悬浮等多种工艺方法,使所得蒙脱石样品的纯度达到 93% (由 X 射线定向衍射测定)。其具体方法是选择土状灰白色蒙脱石矿物样品,将其粉碎 (粒度为 280~300 目),制成 35% 的浆液,进行高速打浆,制成粗分散体系,然后进行料浆稀释,稀释后的料浆浓度为 5%,在室温下静置过夜,取上层悬浮液进行干燥,温度为 120℃~150℃,干燥后的样品再进行二次粉碎,细度为 300 目,置于干燥瓶中保存备用。

1.2 光谱数据收集:本文采用压片制样法,即取上述干燥样品少许与 KBr 一起碾细,压成小圆片,在美国产 Mattson Alpha Centacri FTM-80IR 红外光谱仪上测定,其光谱数据如表 1、图 1 所示。

表 1 蒙脱石粘土样品的红外光谱分析数据

蒙脱石样品		蒙脱石标准数据*	
波数 (cm ⁻¹)	T(%)	波数 (cm ⁻¹)	T(%)
3 619	56.62	3 620	65.16
3 434	64.38	3 400	60.02
1 630	68.30	1 625	79.68
1 031	0.67	1 040	9.09
520	13.55	522	32.81
467	6.73	521	31.86
340	54.05	340	73.13

* 蒙脱石标准数据为美国“萨德勒”蒙脱石标准光谱数据

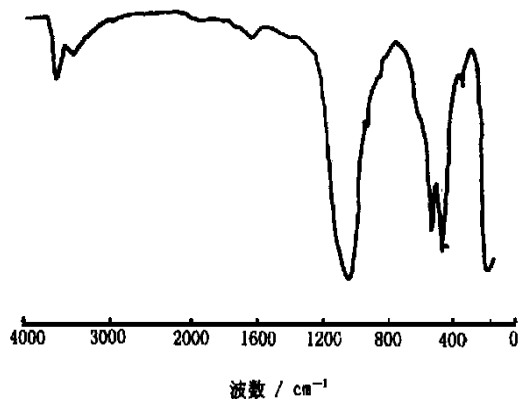


图 1 蒙脱石样品的红外光谱图

1.3 图谱解析:比较 X 射线与红外线,前者反映物质的结构变化,而后者则反映物质原子间结合的性质。在红外线波谱分析中,其吸收谷的变化与结晶程

度、粒度和同型离子置换等诸多因素有关。在粘土矿物中也可以显示出群的差异。通过红外线分析首先可获得有关 H₂O 和 -OH 的信息。由图 1 可以看出,蒙脱石样品在 3 300~3 600 cm⁻¹ 附近,均有宽广的吸收谷,这都是由 H₂O 的伸缩振动所引起,样品中含水量的多少,可使其特征波数有微小的变化;而在 1 600~1 650 cm⁻¹ 处吸收谷,是水的弯曲振动频率,这就表明在蒙脱石分子中含有一定的结晶水,这与差热分析和衍射分析所得结果相吻合;其次,红外光谱可以证明蒙脱石中 Si-O 四面体及 Si-O-Al 八面体的存在。在图 1 中,900~1 100 cm⁻¹ 附近,均出现了弱的吸收谷,这是基于 Si-O 的伸缩振动,而在 430~460 cm⁻¹ 附近的吸收则认为是 Si-O 的变角振动。据 Stubican and Roy 研究证明,蒙脱石粘土的四面体片的 Si 与 Al 置换的影响同八面体片的离子种类无关;基于 Si-O 的伸缩振动的 900~1 100 cm⁻¹ 处的吸收偏向低波数一边^[6]。这可能是因为 (Si, Al)-O 之间距离增大,化学键更趋于离子型所致。再者,在八面体离子中 2 价离子比 3 价离子多时,由于 Si-O...X 的距离和化学键强度的变化,使 538 cm⁻¹ 处 Si-O-Al (八面体离子) 的强度减弱而偏向低波数一边。Hayashi and Oinuma 研究日本蒙脱石粘土矿物时也得出同样的结论。

由表 1 可以看出,本文测定的蒙脱石样品的特征波数与蒙脱石标准图谱的特征波数极相近似,尤其是在 3 600, 3 400, 1 600, 1 000, 520 和 340 cm⁻¹ 处的吸收特征波数无显著差异。这就充分证明了本文研究的蒙脱石样品为较纯的蒙脱石。

2 结果与讨论

2.1 蒙脱石是粘土矿物的主要矿物组分,其可通过水析、悬浮、沉降、离心、絮凝等多种方法进行分离提纯。这是因为蒙脱石矿物的性质取决于自身的化学成分、原子结构以及形态特征。晶体化学研究表明,蒙脱石粘土矿物具有独特的构造特征,它们由似层状排列的氧化硅和氧化铝组成,因而蒙脱石矿物可成层状、板条状或针状体束。层与层、板条与板条或针状体之间的联系松散。事实上,水可以进入到层间、板条间或针状体之间,从而使它们分离。因此,蒙脱石粘土在水中很容易分散成极为细小的颗粒。此外,蒙脱石与水能形成稳定的悬浮液,其主要原因是电荷的同性相斥所引起。但粘土矿物的整个表面并不都被负电荷所包围,所以有时颗粒之间由于静电引力或分子间力等,使颗粒间相互吸引;其次,吸附在粘土颗粒表面的水和溶液中的离子、分子一起,对

粘土颗粒的分散起重要作用。这主要是由于水具有较大的偶极矩,吸附于颗粒表面的水分子能形成厚厚的一层水膜;再就是蒙脱石粘土的特殊晶体结构,使得颗粒表面暴露出四面体的底面氧元素六角网配位体,所以吸附在水面上的水分子层则呈固定的排列,叫做“二维水结晶”。在此水层上相继有规则地重迭水分子层(有规则水的厚度一般应小于 1.0 nm),此规则性排列随着颗粒的距离增大而逐渐紊乱转化为自由水。水分子配位于阳离子周围,不让颗粒相互接近的因素应包括水分子层和同性离子的相互排斥等原因。而水分子层的厚度则决定于离子浓度、种类,一旦离子浓度升高,会发生正负电荷中和现象,分散反而受到障碍。例如在蒙脱石的悬浮液中加入 NaCl 就会出现凝聚现象。所以,蒙脱石一般在碱性条件下其分散性较好。

2.2 由蒙脱石红外光谱数据中所得到的有关水的信息和原子结构形态变化的基本规律,为蒙脱石药用的物质基础。在蒙脱石晶体结构中的 Si-O 四面体和 Al-O 八面体所形成的结构层间(层间距 1.2~1.7 nm)充满着游离的多个水分子和可交换的阳离子,以及一些可溶性物质。蒙脱石的这种结构特性决定了在一定的外界条件下,晶体结构中的中

心离子能被电性相同、荷电量相近的离子交换。例如, Si-O 四面体中的 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 取代; Al-O 八面体中的 Al^{3+} 可被 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子取代。这种离子交换的结果,使得蒙脱石表面出现了化学反应活性点。同时,由于其层间结构中可溶物质的溶出,使其形成了特有的微孔结构,从而显示出良好的化学活性和独特的物理吸附性。这种物理化学性能的形成,为蒙脱石抗腹泻药物和药物载体的研究提供了有力的证据。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.
- [2] Praphan P, Mattana H, Olivier L. Smectite in HIV-associated diarrhea: A preliminary study [J]. Acquired Immune Deficiency Syndromes, 1992, 5(9): 954-955.
- [3] Ahmed A, Madkour, Ekram M H, *et al.* Smectite in acute diarrhea in children: a double-blind placebo-controlled clinical trial [J]. Pediatric Gastroenterology and Nutrition, 1993, 17: 176-181.
- [4] Leber W. A new suspension from of smectite (Liquid Diorb) for the treatment of acute diarrhoea: a randomized comparative study [J]. Pharmatherapeutica, 1988, 5(4): 256-260.
- [5] 王鸿喜. 中国工业矿物与岩石 [M]. 北京: 地质出版社, 1987.
- [6] Stubcan V, Roy R. American mineral [M]. New York: Columbia University Press, 1961.

不同来源蜜环菌对天麻产量影响的研究

王秋颖¹, 郭顺星¹, 关凤斌^{2*}

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 辽宁省凤城市玉龙镇人民政府, 辽宁凤城 118100)

摘要: 目的 研究不同来源的 11 个蜜环菌菌株对天麻产量的影响。方法 有性繁殖, 采用菌枝加新材的播种方法, 一年半收获。结果 蜜环菌 A₉、A₁₀ 伴栽的天麻产量最高, 为 16.14 和 15.23 kg/m²。结论 不同来源蜜环菌对天麻产量具有不同的作用。

关键词: 蜜环菌; 天麻; 有性繁殖

中图分类号: R282.21 文献标识码: B 文章编号: 0253-2670(2001)09-0839-03

Studies on influences of *Armillaria mellea* strains from different sources on yield of *Gastrodia elata*

WANG Qiu-ying¹, GUO Shun-xing¹, GUAN Feng-bin²

(1. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China; 2. People's Government of Yulong County, Liaoning Province, Fengcheng Liaoning 118100, China)

* 收稿日期: 2000-11-29

作者简介: 王秋颖 (1963-), 女, 山东蓬莱人, 研究员, 硕士, 硕士生导师。1985 年毕业于吉林农业大学, 获药用植物栽培与分析专业学士学位。毕业后留校任药用植物专业教师。1987 年考入中国协和医科大学研究生, 1990 年毕业获生药学专业硕士学位。毕业后分配在本院药植所真菌室工作, 主要从事药用真菌及药用植物与真菌间相互作用关系的研究。在猪苓菌丝形成菌核方面取得了突破进展。在天麻栽培方式改革方面改变了天麻的传统的栽培模式, 在确保天麻高产稳产的同时, 可节料一半以上。近年来主持科研课题 5 项, 获国家科技进步奖 1 项, 优秀青年论文奖 2 项, 共发表研究论文 20 余篇, 合著 2 本专著。先后被中国医学科学院破格晋升为副研究员、研究员。Tel (010) 62899729