

- [6] Akiyo S, Maksut C K, Takashi M. Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40: 257-261.
- [7] 刘明生, 何泉泉, 靳德军, 等. 海南裂叶山龙眼的化学成分

- 研究[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(12): 893
- [8] *Nuclear Magnetic Resonance Spectra* [S]. 1971.
- [9] 戴畅. 藓类植物回心草的化学成分和生物活性研究[D]. 中国人民解放军军医进修学院, 2006

## 天然熊胆粉与人工合成熊胆粉的红外吸收特征比较

李政<sup>1</sup>, 孟勤<sup>2</sup>, 尹建元<sup>2\*</sup> 江崇波<sup>3</sup>

(1 吉林大学 化学公共教学与研究中心, 吉林 长春 130021; 2 吉林大学药学院, 吉林 长春 130021; 3 吉林省春天阳光医学科技发展有限公司, 吉林 长春 130063)

熊胆为中医药瑰宝, 自古以来被视为中医药圣药, 雄居各胆之首, 为名贵中药。来源于熊科动物黑熊 *Selenarctos thibetanus* Cuvier, 棕熊 *Ursus arctos* L. 的干燥胆或黑熊引流之胆汁(其干燥物称熊胆粉)<sup>[1]</sup>。熊胆具有清热, 平肝, 明目之功效, 临床用于惊风抽搐, 咽喉肿痛。文献报道, 熊胆的主要化学成分为牛磺熊去氧胆酸(TUDCA)、牛磺鹅去氧胆酸(TCDCA)、牛磺胆酸(TCA)、少量的熊去氧胆酸(UDCA)、鹅去氧胆酸(CDCA)、胆酸(CA)、去氧胆酸(DCA)、胆固醇(CS)、胆红素, 以及各种氨基酸和微量的无机元素, 其中TUDCA的量最高, 是熊胆的特有成分<sup>[2]</sup>。现代药理研究证实熊胆具有保肝利胆、溶解胆石、镇静、抗惊厥、解痉, 抗炎、抑菌、解热, 临床上广泛用于眼科、五官科、消化科、神经科<sup>[3]</sup>。天然熊胆来源有限, 其中有两个品种是国家中药二级保护野生药材物种; 虽然引流熊胆可避免杀熊取胆, 但对通过手术长期把导管植入熊的体内抽取胆汁的做法越来越不被公众所接受, 因此, 寻找天然熊胆的代用品成为必然。本研究室利用廉价的畜禽胆汁为原料, 人工合成熊胆粉。该制品在外观颜色、气味、鉴别特征、理化性质、化学成分、含量及比例, 以及药理药效等技术指标都达到了天然熊胆粉的水平。为了深入研究合成品与天然品的区别, 本实验探讨了人工合成熊胆粉和天然熊胆粉的红外吸收光谱特征, 以期获得二者的区别, 为人工合成熊胆粉的质量控制以及鉴定标准提供实验依据。

### 1 材料和方法

1.1 材料: 天然熊胆粉(四川省资阳黑熊养殖厂提供); 人工合成熊胆粉(吉林大学药学院天然药物化

学教研室研制)。

1.2 实验仪器: 330FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet。实验扫描次数为 32 次, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描范围为  $4\ 000\sim\ 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 样品处理: 将天然熊胆粉在红外灯下烘干 0.5 h, 研细, 取约 1 mg, 精密称定, 加溴化钾约 100 mg, 研细、压片, 于傅里叶变换红外光谱仪上绘制红外吸收光谱图。同法测定人工合成熊胆粉及 TUDCA 的红外吸收光谱图。

### 2 结果与分析

由图 1 可见, 人工合成熊胆粉、天然熊胆粉和 TUDCA 的红外吸收光谱图在  $4\ 000\sim\ 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 333\sim\ 800\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\sim\ 400\text{ cm}^{-1}$  谱图基本一致, 三者的区别仅在  $1\ 648$ 、 $1\ 554$ 、 $1\ 407$ 、 $740\text{ cm}^{-1}$  等 4 个吸收峰的峰强。具体差别在于: (1) 天然熊胆粉的  $1\ 648$  与  $1\ 554\text{ cm}^{-1}$  的峰强相等; 而人工合成熊胆粉的  $1\ 548\text{ cm}^{-1}$  峰强弱于  $1\ 648\text{ cm}^{-1}$ , 二者峰高比约为  $1: 2$ ; TUDCA 的  $1\ 548\text{ cm}^{-1}$  峰强弱于  $1\ 648\text{ cm}^{-1}$ , 二者峰高比约为  $1: 1.5$ 。(2) 天然熊胆粉的  $1\ 455$ 、 $1\ 407$ 、 $1\ 377\text{ cm}^{-1}$  等 3 个峰的峰强呈递减趋势; 而人工合成熊胆粉和 TUDCA, 在峰形上无上述趋势。(3) 天然熊胆粉的  $740\text{ cm}^{-1}$  为一尖峰; 而人工合成熊胆粉和 TUDCA 在  $740\text{ cm}^{-1}$  处为一小峰, 峰强很弱。

红外谱图具体分析如下: (1)  $1\ 554\text{ cm}^{-1}$  强峰为氨基酸中  $\text{COO}^-$  的不对称伸缩振动峰;  $1\ 407\text{ cm}^{-1}$  中等强度峰为氨基酸中  $\text{COO}^-$  的对称伸缩振动峰<sup>[4]</sup>。天然熊胆粉的  $1\ 554$ 、 $1\ 407\text{ cm}^{-1}$  峰强明显大于人工合成熊胆粉, 推测人工合成熊胆粉中氨基酸

\* 收稿日期: 2008-08-26

基金项目: 国家科技部星火计划

作者简介: 李政(1966—), 男, 吉林省德惠市人, 主要从事红外光谱测定研究。

\* 通讯作者 尹建元 Tel: 13943178128 Fax: (0431) 5912878 E-mail: yinjianyuan@tom.com

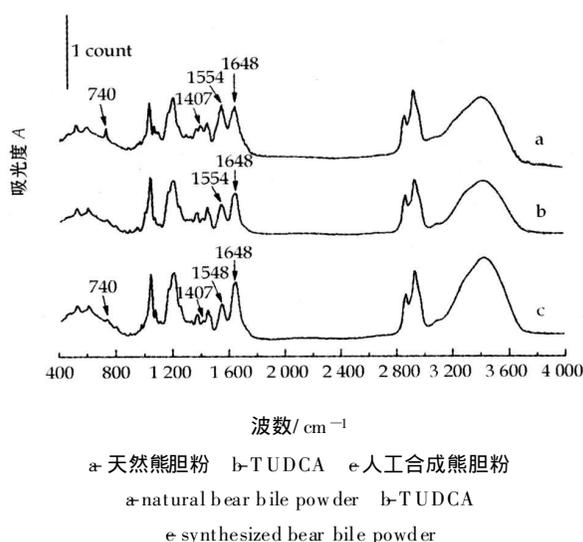


图 1 天然熊胆粉、TUDCA、人工合成熊胆粉的红外吸收光谱

Fig 1 IR Spectra of natural bear bile powder, TUDCA, and synthesized bear bile powder

的量低于天然熊胆粉。(2)  $740\text{ cm}^{-1}$  峰为  $(\text{CH}_2)_n$  ( $n \geq 4$  长链烷烃) 的 CH 面内摇摆振动产生<sup>[4]</sup>。天然熊胆粉的  $740\text{ cm}^{-1}$  峰强明显高于人工合成熊胆粉, 推测人工合成熊胆粉中长链脂肪族化合物的量低于天然熊胆粉。(3)  $1648\text{ cm}^{-1}$  峰为仲酰胺谱带 iv, 结合  $1554\text{ cm}^{-1}$  峰(仲酰胺谱带  $\text{v}$ ), 为 TUDCA 的 IR 特征峰<sup>[2]</sup>, 从合成熊胆粉和天然品谱图中二者峰高及比值, 可以推测人工合成品的 TUDCA 的量高于天然品。因此, 根据 IR 谱图可以鉴定人工或合成熊胆粉的质量。

### 3 讨论

近年来, 红外吸收光谱不仅应用于分子结构的研究, 还逐渐成为鉴定中药材的重要手段<sup>[5, 6]</sup>。红

外吸收光谱鉴定中药材的研究方法有两种: 一是直接用压片法测定药材的红外吸收光谱<sup>[7]</sup>; 二是测定药材提取物的红外吸收光谱。本实验采用第一种测定方法, 即取少量样品, 采用溴化钾压片法直接测定其红外吸收光谱。中药材的红外吸收光谱, 测定的是混合物中各组分红外吸收光谱的叠加结果, 反映的是中药材的整体效应<sup>[8]</sup>。中药材中各种化学成分尤其是主要成分只要在质和量上相对稳定, 并且在保证测定条件相同的基础上, 红外吸收光谱图就基本保证相对稳定性, 可用于样品的质量控制。应用红外吸收光谱测定人工合成熊胆粉、天然熊胆粉和熊胆特有成分——TUDCA 的红外吸收光谱图, 结果显示 3 者在  $1700 \sim 700\text{ cm}^{-1}$  区域存在特征区别, 可以用于鉴定人工熊胆粉; 并且根据红外吸收光谱图可判断熊胆中主要成分——牛磺熊去氧胆酸在人工熊胆粉中的量高于天然熊胆粉。本研究为人工合成熊胆粉的质量控制、鉴定标准以及人工合成熊胆粉替代天然熊胆粉提供了红外光谱学依据。

### 参考文献:

- [1] 王树春, 吕 杨, 吴 楠, 等. 中药材熊胆的 X 衍射 Fourier 谱分析 [J]. 中草药, 2000, 31(3): 214-215
- [2] 王永金, 杨泽民. 红外光谱鉴定熊胆的研究 [J]. 沈阳药学院学报, 1989, 6(3): 157-163
- [3] 王丽影, 高 昕, 佟子林, 等. 熊胆的化学成分、药理作用及临床研究概况 [J]. 中医药信息, 2005, 22(4): 30-33
- [4] 户涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1989
- [5] 姜大成, 张 洁, 邓明鲁. 16 组 54 种动物药材的红外光谱鉴别研究 [J]. 中草药, 1999, 30(2): 137-140
- [6] 何淑华, 张 洁, 曲连颖, 等. 中药材红外光谱鉴定方法 [J]. 吉林大学: 自然科学学报, 1999, 130(4): 103-106
- [7] 孙素琴, 张 宣, 秦 竹, 等. FTIR 直接鉴别植物生药材 [J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(4): 542-545
- [8] 孙素琴, 刘 军, 周 群. 傅里叶变换红外光谱和傅里叶变换拉曼光谱法无损鉴别药材的真伪 [J]. 分析化学, 2002, 30(2): 140-143

## 《中草药》杂志售过刊信息

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本, 包括: 1974-1975 年、1976 年、1979 年、1988-1993 年(80 元/年)、1996、1997 年(110 元/年)、1998 年(120 元/年)、1999 年(135 元/年)、2000 年(180 元/年)、2001-2003 年(200 元/年)、2004 年(220 元/年)、2005 年(260 元/年)、2006 年(280 元/年)、2007 年(280 元/年)、2008 年(280 元/年)。1996 年增刊(50 元)、1997 年增刊(45 元)、1998 年增刊(55 元)、1999 年增刊(70 元)、2000 年增刊(70 元)、2001 年增刊(70 元)、2002 年增刊(65 元)、2003 年增刊(65 元)、2004 年增刊(65 元)、2005 年增刊(65 元)、2006 年增刊(65 元)、2007 年增刊(65 元)、2008 年增刊(55 元)。欢迎订购。订购者请直接与《中草药》杂志编辑部联系。

电话: (022) 27474913 23006821

传真: (022) 23006821

E-mail: zcyzzbjb@sina.com