

微囊藻毒素-LR的特征红外光谱

赵亮¹, Gayle Newcombe², Leanne Britcher³

1. 河南省科学院化学研究所, 河南 郑州 450002

2. Australian Water Quality Centre and CRC for Water Quality and Treatment, PMB 3, Salisbury SA 5108, Australia

3. Ian Wark Research Institute of University of South Australia, Mawson Lakes Campus, South Australia, 5095, Australia

摘要 利用傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪研究了微囊藻毒素-LR在扫描范围4 000~600 cm⁻¹的红外吸收光谱图,微囊藻毒素-LR分子构成中的主要官能团,如带有单一取代基的苯环、胍基、γ-羧基等特征红外吸收带在谱图上均得到了确认。

主题词 FTIR 光谱图; 微囊藻毒素-LR

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)06-1051-03

引言

微囊藻毒素-LR广泛地存在于自然界的淡水源水中,是蓝、绿藻生命周期中代谢和分解的一种肝毒素,其毒性很强,同样纯度的微囊藻毒素的毒性甚至与眼镜蛇的毒性相当,其LD₅₀约为50 μg·kg⁻¹[1],医学研究结果证明,饮水中含有该毒素将诱发人体肝脏器官的病变、肿瘤甚至癌变[2],它是国际公认的导致肝癌的三大因素之一。

微囊藻毒素-LR是一种单环七肽有机物,基本分子结构为环-(D-丙氨酸-L-α-赤-β-甲基-D-异天冬氨酸-L-Z-Adda-D-异谷氨酸-N-甲基脱氨丙氨酸),由于基本分子结构为大环并间隔双键,因此具有相对较高的热稳定性,其化学结构在100℃下加热保持不变,煮沸30 min无毒性丧失[3],特别是它的分子结构中含有多个羧基、氨基、酰氨基等极性官能团,在水中具有相对较好的溶解性,常规的混凝-沉淀-过滤-消毒等自来水处理工艺过程对其几乎没有去除效果[4]。最新研究结果表明[5,6],具有特殊吸附功能的吸附剂可有效地去除水体当中微量的微囊藻毒素,而该类吸附剂表面所具有的不同化学活性基团(如游离羟基、胺基、羧基等)在吸附净化过程发挥了重要的作用。

本研究利用FTIR光谱仪探讨了微囊藻毒素-LR的红外特征吸收光谱图,结果微囊藻毒素-LR分子构成中含有的主要官能团的特征红外吸收带均在获得的图谱上得到了确认,该红外图谱的获得将为进一步研究和开发可用于净化去除水中微量微囊藻毒素的新型吸附剂,特别是研究和探讨新型吸

附剂的吸附行为、吸附机理以及定性检测水体中的微囊藻毒素等提供了重要的依据。

1 实验部分

1.1 样品和试剂

微囊藻毒素-LR: Calbiochem 公司提供(Calbiochem, Sydney, Australia),纯度: ≥98%;其他化学试剂,如溴化钾、甲醇溶液等均为分析纯。

1.2 红外吸收光谱测定

用甲醇溶剂将样品微囊藻毒素-LR溶解在溶液中,将干燥后的固体溴化钾粉末加入溶液中,并充分混合均匀,然后在一定的温度下将甲醇溶剂完全赶除,所得到的固体样品进行压片制样,采用红外光谱仪(Nicolett Magna-IR 750 FTIR spectrometer)对mLR的红外吸收特征进行光谱测定,扫描范围4 000~600 cm⁻¹。

2 FTIR 光谱图及讨论

微囊藻毒素-LR的FTIR光谱图如图1所示。据Carmichael的研究报道[7],mLR的分子结构中包括苯环(—C₆H₅)、胍基(—NHCNH·NH₂)、羧基(—COOH)以及= N—CH₃, —CH₂—CO—和—CO—NH—等特征官能团(mLR的分子结构见图2)。图1光谱图中,在1 540, 958, 770与710 cm⁻¹处出现的吸收峰分别归属于具有共轭双键结构的C=C伸缩振动[8], C—H的苯环面外振动[9]以及

收稿日期: 2005-02-28, 修订日期: 2005-05-16

基金项目: 国际科技合作重点项目(2004DFA05100)和教育部留学基金项目(22841005)资助

作者简介: 赵亮, 1961年生, 河南省科学院化学研究所副研究员

C—H面外变形振动^[10, 11]等苯环上带有单一取代基结构的特征红外吸收峰, 其他具有帮助识别苯环结构的吸收峰, 如 C—H的伸缩振动在 $3\ 080 \sim 3\ 010\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 000 \sim 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现的一系列弱小吸收峰则因为与 N—H, O—H 的伸缩振动吸收宽峰和 C=O, C=C 的强吸收峰发生重叠导致无法准确的识别^[12, 13]。

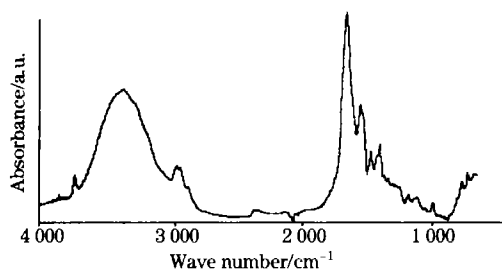


Fig 1 FTIR spectrum of microcystin-LR

胍基是 mL R 区别与其他微囊藻异构体的主要特征官能团之一, 胍基结构中含有一个伯胺和两个仲胺, 图 1 中在 $3\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 位置上出现的吸收峰主要归属于伯胺的非对称伸缩振动吸收^[13], 其另外一个特征吸收峰则因为分子内氢键的作用出现在 $650\ \text{cm}^{-1}$ ^[12]; 仲胺的 N—H 伸缩振动特征吸收峰与伯胺的非对称伸缩振动吸收峰均出现在 $3\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 的范围内, 其吸收强度弱于伯胺的非对称伸缩振动吸收, 但仲胺中氮原子与其他碳原子键合 (C—N) 之间因伸缩振动而产生的两个特征吸收峰分别出现在图 1 的 $1\ 172$ 和 $1\ 135\ \text{cm}^{-1}$ 位置上^[12]。

微囊藻毒素-LR 分子构成中含有两个羧基 (见图 2), 这两个羧基同时也是其他常见微囊藻异构体基本分子构成中的特征官能团^[14], 羧基中羰基 C=O 的伸缩振动强吸收峰^[9] 出现在图 1 的 $1\ 654\ \text{cm}^{-1}$ 位置, 而羧基中 O—H 在 $3\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现的伸缩振动吸收宽峰, 则是因为强分子内氢键作用的结果^[12]。

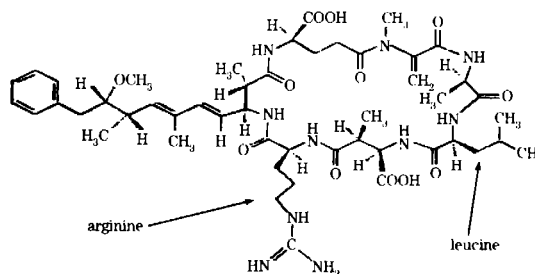


Fig 2 Molecular structure of microcystin-LR

其他特征吸收, 如 —CO—NH— 的强吸收峰出现在 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ ^[12]; —CH₂—CO— 的亚甲基剪切振动吸收峰出现在 $1\ 457$ 和 $1\ 386\ \text{cm}^{-1}$ 位置^[12]; =N—CH₃ 中 C—H 和 N—C—H 的伸缩振动吸收带出现在 $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$ 附近。

综合上述实验结果, 微囊藻毒素-LR 基本官能团的红外吸收特征如表 1。

Table 1 Characteristic adsorption bands for the basic functional groups in microcystin-LR

官能团	主要特征谱峰/ (cm^{-1})	
具有单一取代基的苯环, —C ₆ H ₅	C=C	1 540 (伸缩振动)
	C—H	958 (苯环面外振动)
	C—H	770, 710 (面外变形振动)
胍基, —NHCNH ₂ ·NH ₂	—NH ₂	3370, 650 (非对称伸缩振动)
	=N—H	3 370 (伸缩振动)
	C—N	1 172, 1 135 (伸缩振动)
羧基, COOH	C=O	1 654 (伸缩振动)
	O—H	3 370 (伸缩振动)
其他	—CO—NH—	1 540 (伸缩振动)
	—CH ₂ —CO—	1 457, 1 386 (剪切振动)
	=N—CH ₃	2 820 (伸缩振动)

参 考 文 献

- [1] Chorus I, Bartram J (eds.). World Health Organization, Toxin Cyanobacteria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management. London, UK: E and FN Spon, 1999.
- [2] Pietsch J, Bornmann K, Schmidt W. Cyanotoxin Release During Water Treatment, Annual Meeting of Water Chemistry Division in German Chemistry Society, Bad Wildungen, May 2001.
- [3] ZHANG Qing-xue, YU Min-juan (张青学, 俞敏娟). Journal of Environmental Sciences (环境科学学报), 1989, 9(1): 86.
- [4] Lambert T W, Homles C F B, Hrudehy S E. Water Research, 1996, 30(8): 1411.
- [5] Cook D, Newcombe G. Water Supply, 2002, 2(5-6): 201.
- [6] ZHAO Liang (赵 亮), Newcombe G, Leanne B. China Water and Wastewater (中国给水排水), 2004, 20(2): 44.
- [7] Carmichael W W. J. Appl. Bacteriol., 1992, 72: 445.
- [8] Katritzky A R. J. Chem. Soc. 1958, 4162.
- [9] Seth-Paul W A. Spectrochimica Acta, 1974, 30A: 1817.
- [10] Varsanyi G. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives. New York: Academic Press, New, 1969.
- [11] Higuchi S, Tsuyama H, Tanaka S, et al. Spectrochimica Acta, 1974, 30A: 463.
- [12] Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies. John Wiley & Sons, Ltd., Toronto, 1980.
- [13] TAO Chun-yuan (陶春元). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1994, 14(5): 39.
- [14] Rivasseau C, Martins S, Hennion M C. J. Chromatography A, 1998, 799: 155.

The Characteristic IR Spectra of Microcystin-LR

ZHAO Liang¹, Gayle Newcombe², Leanne Britcher³

1. Henan Research Institute for Chemistry, Zhengzhou 450002, China

2. Australian Water Quality Centre & CRC for Water Quality and Treatment, PMB 3, Salisbury SA 5108, Australia

3. Ian Wark Research Institute of University of South Australia, Mawson Lakes Campus, South Australia, 5095, Australia

Abstract The IR spectra of microcystin-LR (mLR) were studied by Fourier transform infrared spectroscopy in the scanning range of 4 000-600 cm^{-1} . The characteristic IR spectra from main function groups such as monosubstituted benzene, guanidine residues and γ -carboxylic groups etc have been identified.

Keywords FTIR spectrum; Microcystin-LR

(Received Feb. 28, 2005; accepted May 16, 2005)