

海南沉香挥发油的气相色谱指纹图谱研究^{*}

吴志成 黄维钱 胡广林 梁振益

(海南大学材料与化工学院,热带生物资源教育部重点实验室,海口 570228)

摘要 采用水蒸气蒸馏法提取海南沉香挥发油,并对其进行 GC-MS 分析,建立的海南沉香药材挥发油的 GC 指纹图谱具有稳定性、特征性。对 10 批海南沉香药材进行分析,相似度为 0.913~0.997。该方法可作为海南沉香药材地道性鉴定的一种新手段。

关键词 海南沉香 GC-MS 挥发油 GC 指纹图谱

沉香(Lignum Aquilariae Resinatum)是一种名贵中药材,也是一种高级香料,在我国主产于海南、云南等地区。它具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘、抑制中枢神经以及结核菌生长等作用。海南产地沉香(海南沉香),是海南地道药材之一,具有色深、香味浓、油脂多等特色,堪称沉香药材中的极品。

指纹图谱是中药质量评价的一种有效方法。文献报道了草果^[1]、百合^[2]和柴胡^[3]等药材挥发油的气相色谱(GC)指纹图谱相关研究。赵振东等人^[4]发现,海南沉香药材挥发油中含有较丰富的特征性组分。为了对海南沉香药材的地道性进行鉴定,甄别判定海南沉香伪品,笔者在前期工作^[4]的基础上,建立了海南沉香挥发油 GC 特征指纹图谱。

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

毛细管气相色谱-质谱联用仪: HP6890/5973 MSD 型,美国 Hewlett - Packard 公司;

沉香药材样品:收集于海口市市场,其中海南产沉香药材(A 级品)10 批,编号为 S1~S10,云南产沉香药材(A 级品)1 批,编号为 S11。

1.2 色谱条件

色谱柱:石英毛细管柱 HP-FFAP($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$);柱温:从 50°C 开始,以 4°C/min 升到 150°C,再以 10°C/min 升温到 250°C;载气:氦气,流速为 1.0 mL/min;进样口温度:250°C;进样量:1.0 μL;分流比为 60:1;接口温度:230°C;EI 源;电离电压:70 eV;离子源温度:230°C;扫描范围:40~500 aum。

1.3 挥发油提取方法

用水蒸汽蒸馏法提取沉香挥发油,按文献[5]进行操作。

1.4 分析方法考察

(1) 精密度试验 取 S5 号挥发油样品,连续进

样 5 次,记录 GC 指纹图谱。各主要色谱峰的相对保留时间的 RSD 均小于 0.3%,相对峰面积的 RSD 均小于 3%,符合指纹图谱技术要求,精密度良好。

(2) 重现性试验 取 S6 号药材制备挥发油 5 份,分别进样,记录 GC 指纹图谱。各主要色谱峰相对保留时间的 RSD 均小于 0.3%,相对峰面积的 RSD 均小于 3%,符合指纹图谱技术要求,重现性良好。

(3) 稳定性试验 取 S8 号挥发油样品,分别在 0、6、12、18、24 h 进样,记录 GC 指纹图谱。各主要色谱峰的相对保留时间的 RSD 均小于 0.3%,相对峰面积的 RSD 均小于 3%,表明海南沉香挥发油在 24 h 内稳定,符合指纹图谱技术要求,稳定性良好。

2 结果与讨论

2.1 GC 对照指纹图谱的建立

(1) 共有指纹峰的标定

首先利用 GC-MS,对 10 批海南沉香药材挥发油进行分离分析,得到各自的总离子流(TIC)色谱图。然后对总离子流色谱图数据,应用色谱指纹图谱软件确定海南沉香挥发油共有指纹峰 14 个。以全部共有指纹峰数据对(峰面积 - 保留时间)生成色谱指纹图谱,即得出海南沉香挥发油的 GC 对照指纹图谱,如图 1 所示。

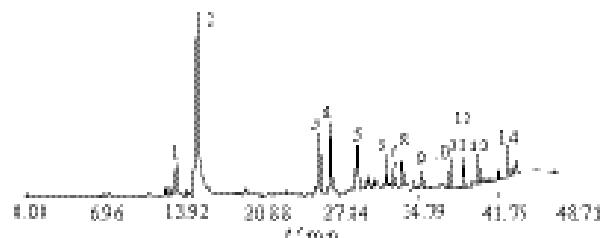


图 1 海南沉香挥发油 GC 对照指纹图谱

* 海南省重点学科建设项目子项目(xkxm0822-10);海南省教育厅高等学校科研资助项目(Hjkj2008-09)

收稿日期:2009-02-23

图1中14个峰的保留时间和相对含量见表1。

表1 海南沉香挥发油共有指纹峰的化学成分及相对含量

峰号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%
1	13.24	1,2,4-Methenoazulene, decahydro-1,5,5,8a-tetramethyl-[1S-(1. alpha., 2. alpha., 3a. beta., 4. alpha., 8a. beta., 9R*)]	C ₁₅ H ₂₄	3.92
2	15.26	1,4-Methanoazulene, decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-[1S-(1. alpha., 3a. beta., 4. alpha., 8a. beta.)]	C ₁₅ H ₂₄	46.37
3	25.88	β-沉香呋喃	C ₁₅ H ₂₄ O	9.80
4	27.00	(+) -Longicamphenylone	C ₁₄ H ₂₂ O	9.01
5	29.37	Epi - ligulyl oxide	C ₁₅ H ₂₆ O	6.92
6	30.22	3,3',5,5'-四甲基-2,2'-二呋喃	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	4.29
7	31.83	α-沉香呋喃	C ₁₅ H ₂₄ O	5.38
8	32.12	Neopetasane	C ₁₅ H ₂₂ O	2.62
9	33.13	二氢卡拉酮	C ₁₅ H ₂₂ O	3.20
10	37.57	7-亚甲基-2,2,4-三甲基-2-乙烯基-双环[4.3.0]壬烷	C ₁₅ H ₂₄	2.60
11	38.55	4-甲基-2,8,8-三甲基-2-乙烯基-双环[5.2.0]壬烷	C ₁₅ H ₂₄	2.27
12	38.80	Humulen-(v1)	C ₁₅ H ₂₄	3.62
13	39.91	桉叶烯	C ₁₅ H ₂₄	1.71
14	42.56	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.92

2.2 海南沉香挥发油GC指纹图谱相似度评价

对S1~S10号海南沉香进行分析,得到指纹图谱如图2所示。应用色谱指纹图谱软件,将图2与图1进行分析比较得出S1~S10号海南沉香的相似度分别为:0.913、0.987、0.949、0.964、0.961、0.956、0.955、0.996、0.937、0.997,相似度高。可见,本实验建立的GC对照指纹图谱能反映海南沉香挥发油化学成分的共有特征。

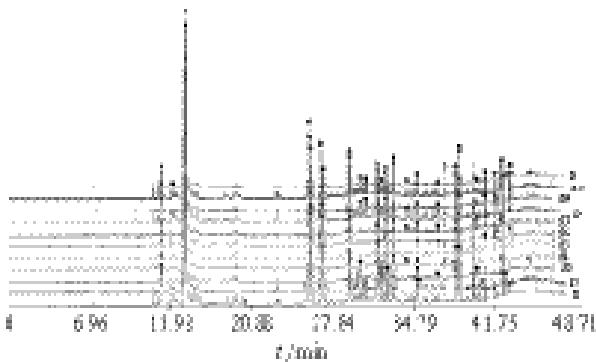


图2 海南沉香挥发油的GC指纹图谱比较

2.3 海南沉香挥发油GC对照指纹图谱的应用

云南沉香GC指纹图谱如图3所示。由图1、图3可以看出,海南沉香挥发油GC对照指纹图(图1)中2、5、6、7、8、11、12、13、14号峰在云南沉香GC指纹图谱(图3)上出现,但其含量相差很大,经色谱指

纹图谱软件计算其相似度为0.718。结果显示,云南沉香与海南沉香在挥发油组成特征上存在明显差别;海南沉香挥发油GC对照指纹图谱,在海南沉香产地地道性鉴定上有潜在应用价值。另外,海南沉香挥发油GC对照指纹图谱系本工作首次建立,为了推广应用,尚有待于对多批次不同产地沉香药材进一步进行实验证实。

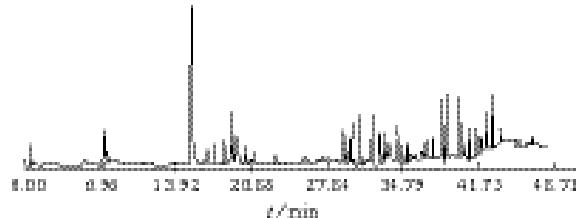


图3 云南沉香挥发油的GC指纹图谱

参 考 文 献

- [1] 丁艳霞,崔秀明,李雪玲.草果挥发油的GC-MS指纹图谱[J].光谱实验室,2006,23(1):81-84.
- [2] 张志杰,蔡宝昌,李林.百合的GC-MS指纹图谱研究.中成药[J],2006,28(5):625-627.
- [3] 肖蓉,张志斐,韩学静.不同产地柴胡药材GC-MS指纹图谱研究[J].中草药,2006,37(8):1248-1252.
- [4] 赵振东.海南沉香有效成分分析[D].海口:海南大学,2005.
- [5] 国家药典委员会.中国药典一部[M].化学工业出版社,2005.
- [6] 葛万霞,张艳秋,董根玲.中药指纹图谱的研究与应用[J].中草药,2007,38(10):附3-附4.

GC FINGERPRINT OF VOLATILE OIL FROM LIGNUM AQUILARIAE RESINATUM PRODUCED IN HAINAN ISLAND

Wu Zhicheng, Huang Weiqian, Hu Guanglin, Liang Zhenyi

(College of Material Science and Chemical Engineering, Key Laboratory of Tropical Biological Resources of Ministry of Education, Haikou 570228, China)

ABSTRACT As effective component, the volatile oil of chenxiang was obtained by steam distillation. On the basis of the GC -

MS analysis of volatile oils, the GC fingerprint of chenxiang was established for the first time. This fingerprint was characterized by stability and specificity. Ten specimens of Hainan chenxiang were analyzed by the method and the similarity was 0.913 – 0.997. The method is suitable for the identification of the authenticity of the producing area of Hainan chenxiang for this medicinal material.

KEYWORDS Hainan chenxiang, GC – MS, volatile oil, GC fingerprint

实时荧光定量 PCR 检测 HCMV gBn 的分型方法

公开号:CN101397591

公开日:2009. 04. 01

申请人:浙江大学

摘要 本发明公开了一种实时荧光定量 PCR 检测 HCMV gBn 的分型方法,在 PCR 反应体系中加入荧光探针,利用荧光信号积累实时监测 PCR 进程,进行定量定性分析确定 HCMV gBn 型。本发明封闭反应,无需 PCR 后处理,避免污染;特异性强,灵敏度高采用对数期分析,摒弃终点数据,定量准确;实时荧光定量 PCR 技术既可对 HCMV gB 进行分型,又可对其进行定量;仪器在线式实时检测,结果直观,避免人为判断;可实现一管双检或多检;操作安全,缩短时间,普通 PCR 约需要 1~2 天,本发明的方法一般 3~4 小时可完成,提高效率;可用于临床检测 HCMV 感染人群 gBn 分型,预测其预后,并可用于观察 HCMV 活动性感染,指导临床治疗。

一种采集、回收痕量 DNA 的试剂及试剂盒和应用方法

公开号:CN101397588

公开日:2009. 04. 01

申请人:昆明理工大学

摘要 本发明涉及一种用于一步法采集、回收痕量 DNA 的试剂配方及其相应的试剂盒。其主要特征是采用含有 pH 缓冲体系,盐离子,表面活性剂,螯合树脂,蛋白酶组成的痕量 DNA 采集、回收的试剂,可以最大程度地回收现场的法医物证 DNA,并且对不同材质上残留的汗潜指纹的 DNA 回收有很好的效果。采集的 DNA 无需经过 DNA 提取、纯化的步骤,可以直接用于后续的分析。与传统方法相比,本法具有 DNA 回收率高、操作简便、成本低、准确率高、重复性好的特点,在此基础上开发的试剂盒可直接用于第一时间犯罪现场的 DNA 样品采集。

气溶胶粒子激光分析仪

公开号:CN101398367

公开日:2009. 04. 01

申请人:中国人民解放军军事医学科学院微生物流行病研究所;北京汇丰隆生物科技发展有限公司

摘要 一种实时、在线、连续检测空气中逐个气溶胶粒子的空气动力学直径、粒子数量、并鉴别是否为生物粒子的气溶胶粒子激光分析仪,包括一个壳流包裹的粒子束排队加速进样系统;双峰激光空气动力学直径测量系统;紫外激光诱发的生物粒子荧光的检测系统;无效与重叠粒子鉴别电路;和数据处理、显示、存储软件;以及通讯模块。本发明的气溶胶粒子激光分析仪不仅能检测气溶胶粒子的空气动力学直径和粒子数量等物理参数,还能根据活性生物粒子固有的受激发射生物荧光的特征,判别是否为活性生物粒子,以及活性生物粒子的数量和浓度等参数。本发明的气溶胶粒子激光

分析仪检测结果准确,方便快速,零部件使用寿命长,体积较小,便于移动使用。

快速水中矿物油测量仪器

公开号:CN101398380

公开日:2009. 04. 01

申请人:天津大学

摘要 本发明涉及水质分析领域,具体讲是涉及快速水中矿物油测量仪器。为解决取样分析方法中取样困难、定位随机性大、数据少、周期长等问题,降低耗费大量人力和财力,本发明采用的技术方案是,快速水中矿物油测量仪器,包括:用于提供稳定紫外可见光的紫外 LED 光源;进行输出;用于检测荧光信号由光电二极管构成的光探测器,荧光信号经聚光透镜、发射滤光片投射到光探测器;光探测器经弱信号检测电路输出到单片机信号处理单元,单片机信号处理单元输出到上位机或者数据采集系统。本发明主要应用于快速水中矿物油测量。

便携式质谱计

公开号:CN101398406

公开日:2009. 04. 01

申请人:孔令昌

摘要 本发明涉及一种气体分析领域,特别是一种便携式质谱计,包括真空泵、进样系统、质谱分析系统、电源单元和数据采集处理单元,所述质谱分析系统的进气口与所述采样系统相连,进气系统将采样气体引入所述质谱分析系统,所述质谱分析系统将获得的电信号输入到所述数据采集处理单元,所述电源单元向所述质谱分析系统提供工作电压。本发明通过真空泵维持质谱分析系统中的高真空度,将野外的井、泉逸出气和断层气连续流过气路,使氦和氢气连续不断渗入进样系统,使进样系统内的氦和氢气含量的变化引起质谱分析系统输出电压的变化。与传统的利用气相色谱方法的设备相比较,具有精简便携、灵敏度和精密度高、稳定性和线性度好、测试范围宽等优点。

一种快速鉴别食用油的气相色谱指纹法

公开号:CN101398412

公开日:2009. 04. 01

申请人:河北大学

摘要 本发明提供一种快速鉴别食用油的气相色谱指纹法,包括如下步骤:A、建立食用油挥发性成分指纹图谱:同一产地、品牌的一种食用油为标准品,通过气相色谱分析建立其挥发性成分的气相色谱指纹图谱;B、检测样品:待检测的食用油样品分别与对标准品相同的条件进样,得出检测样品的谱图,将两者的指纹图谱用直接观察法或指纹图谱软件分析作为定性依据。本发明对于食用油挥发性成分做成的指纹图谱,经方法学的考察表明:其精密度、稳定性和重现性均具有较好的应用前景,适于在食品安全检测技术领域推广。