

热分析方法对几种不同产地山药的鉴别

宋爱新¹, 张经纬², 李明静¹, 刘绣华¹

(1. 河南大学化学化工学院, 河南 开封 475001; 2. 河南材料化学与物理重点实验室, 河南 开封 475001)

摘要:目的 考察热分析方法对不同种质、地域山药鉴别的可行性。方法 对 5 个产地的山药分别在氮气与空气气氛下的 DTA 和 DTG 曲线进行分析, 根据其图谱的特征差异进行鉴别。结果 不同种山药的 DTA、DTG 图谱, 不同种、不同地域山药的 DTG 图谱均有差异。结论 此方法可用于不同种、不同地域山药的鉴别。

关键词: 热分析方法; 山药; DTA; DTG

中图分类号: R282.710.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)02-0169-03

Identification of *Rhizoma Dioscoreae* in different areas by thermal analysis

SONG Ai-xin¹, ZHANG Jing-wei², LI Ming-jing¹, LIU Xiu-hua¹

(1. Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng 475001, China;

2. Laboratory of Materials Chemistry and Physics of Henan, Kaifeng 475001, China)

Abstract: **Object** To investigate the feasibility that *Rhizoma Dioscoreae* in different areas was identified by thermal analysis. **Methods** By comparison of the figures for the character of the DTA and DTG curves in N₂ and air environment, *Rhizoma Dioscoreae* from five areas was identified. **Results** The DTA and DTG curves of varied *Rhizoma Dioscoreae* were different from each other. **Conclusion** The method can be used in the identification of a variety of *Rhizoma Dioscoreae* from different areas.

Key words: thermal analysis; *Rhizoma Dioscoreae*; DTA; DTG

山药属薯蓣科 (*Dioscorea*), 是我国传统药材。性平、味甘, 可以健脾止泻、补肺益肾, 为药食兼用的上品。山药在我国分布较广, 因地域、种类不同, 质量、用途亦有差别, 药用以河南怀山药 *Dioscorea opposita* Thunb. 为佳。目前, 山药市场上存在不同山药混用, 特别是以其他地区山药冒充怀山药的现象。而当山药炮制后, 从外部性状极难区分, 给山药鉴别带来了很大困难。因此找出一种比较简单直观的鉴别方法, 对规范山药市场有重要意义。鉴别山药的方法, 常见的有凝胶电泳法^[1]、紫外光谱、薄层色谱法^[2]等, 但都是用于对山药与其他物种之间的鉴别; 对于不同山药之间的鉴别, 已见报道的有用裂解气相色谱的方法^[3], 但所得结果不直观, 且要用到较复杂的数学处理。

热分析方法近年来广泛应用于天然产物的鉴定、鉴别中^[4,5], 但以之鉴别山药尚未见报道。我们采用此方法对 5 种不同产地的山药炮制品在氮气与空气气氛下的差热 (DTA) 曲线和微商热重 (DTG)

曲线进行考察, 发现了明显差异。

1 实验部分

1.1 仪器: 日本精工 (Seiko) 生产的 Exstar6000 系列中的 TG/DTA6300 热分析仪。

1.2 条件: N₂ 气氛, 参比物: Al₂O₃; 温度范围: 20 °C~500 °C; 升温速率: 10 °C/min; N₂ 流速: 180 mL/min;

空气气氛下空气流速为 180 mL/min, 温度范围: 20 °C~550 °C, 其它条件同上。两种条件下每个样品都重复测定 3 次, 每次样品量约为 5 mg 左右。

1.3 样品制备: 5 种山药分别采自当地产区, 分别为河南怀山药 (河南武陟)、山西山药 (山西闻喜)、山东山药 (山东单县)、广东山药 (广东增城) 和广西山药, 以上药材粉碎后过 100 目筛备用。

2 结果

2.1 N₂ 气氛下结果分析: 图 1 为样品在 N₂ 气氛下的 DTG 曲线, 可以看出, 在 50 °C 左右及 150 °C~200 °C 之间样品有两个缓慢的失重过程, 而在 300

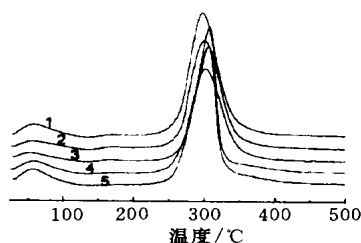
收稿日期: 2002-07-23

基金项目: 国家科委科技部及河南省科技厅资助 (999290106)

作者简介: 宋爱新 (1974-), 女, 河南叶县人, 现在中国科学院兰州化学物理研究所在读博士, 研究方向为天然产物分离与结构鉴定。

Tel: 0931-8278319

* 通讯作者 Tel: (0378) 2872451



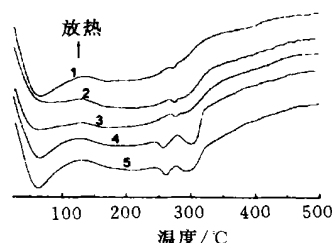
1-山西 2-山东 3-河南 4-广东 5-广西

1-Shanxi 2-Shandong 3-Henan 4-Guangdong 5-Guangxi

图 1 N₂气氛下的 DTG 曲线Fig. 1 DTG curves in N₂ environment

°C 左右则都有一个明显的失重过程。

图 2 为图 1 样品对应的 DTA 曲线, 可见在 DTG 曲线上 50 °C 左右及 150 °C~200 °C 之间的两个失重峰对应的温度范围内, 样品有两个吸热过程, 这可能是水分或其他小分子物质挥发吸热所致。明显差异体现在 250 °C~350 °C 之间, 此范围内, 河南、山西、山东山药有一个很明显的向下的吸热峰, 约在 280 °C, 之后又有一个很不明显的吸热过程, 在 300 °C 左右; 广东、广西山药在此范围的两个吸热峰都很明显, 分别在 260 °C, 300 °C 左右。



1-山西 2-山东 3-河南 4-广东 5-广西

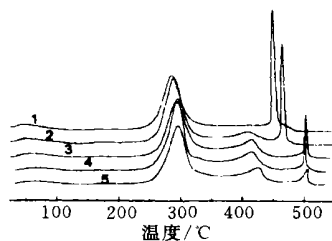
1-Shanxi 2-Shandong 3-Henan 4-Guangdong 5-Guangxi

图 2 N₂气氛下的 DTA 曲线Fig. 2 DTA curves in N₂ environment

通过 N₂气氛下的 DTG、DTA 曲线比较, 可将两广山药与河南、山东、山西的山药鉴别开。文献^[6]报道, 河南、山东、山西山药为薯蓣 *D. qposita*, 而两广山药为参薯 *D. alata*, 因此氮气气氛下的 DTA 曲线体现了不同种间的差异。

2.2 空气气氛下结果分析: 图 3, 4 分别为样品在空气气氛下的 DTG, DTA 曲线。由于在升温过程中有氧气参与, 样品中的许多物质在此过程中与 O₂发生了复杂的化学作用, 使不同样品之间的差别比 N₂气氛下表现得更显著, 5 个样品的图谱都呈现出了较大差异。下面对它们在 200 °C~500 °C 之间的图谱作一比较。

图 3 中, 所有山药此范围内都有一个较高较宽

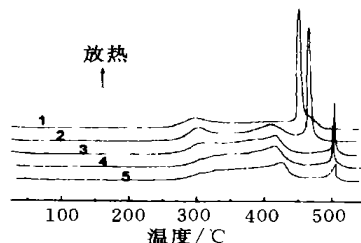


1-山西 2-山东 3-河南 4-广东 5-广西

1-Shanxi 2-Shandong 3-Henan 4-Guangdong 5-Guangxi

图 3 空气气氛下的 DTG 曲线

Fig. 3 DTG curves in air environment



1-山西 2-山东 3-河南 4-广东 5-广西

1-Shanxi 2-Shandong 3-Henan 4-Guangdong 5-Guangxi

图 4 空气气氛下的 DTA 曲线

Fig. 4 DTA curves in air environment

的峰和一个很尖锐的峰, 除山西山药外, 其他山药在两峰之间还夹有一个较矮较宽的峰。第 1 个峰的位置都比较接近, 约在 290 °C 左右; 中间峰的位置, 河南、广东山药约在 415 °C, 广西山药在 426 °C, 山东的相对更矮更宽在 408 °C 处, 山西山药没有; 第 3 个峰差别很大, 山西山药的最靠前, 在 449 °C, 是一个很高很尖的拖尾峰, 次之为山东山药, 在 465 °C, 也是一个又高又尖的峰, 河南、广东、广西的位置很接近, 分别在 503 °C, 502 °C, 506 °C, 且峰高明显较前两个低得多, 比较而言, 河南的最高, 广东次之, 广西最低且半峰宽较大。

图 4 为其空气气氛下的 DTA 曲线。在约 300 °C 处, 山西、山东山药有两个明显的放峰热, 河南山药不明显, 表现为一个平台, 而广东、广西山药则为一上升曲线, 中间有几个微小的放热过程。400 °C 以后, 它们的放热峰峰形及位置与 DTG 曲线上失重峰基本一致。

结合图 3, 4, 可将在 N₂气氛下不能区分的山东、河南山药区分开。

对比图 3, 4 可看出, 300 °C 左右的失重峰非常明显, 而与此温度对应的放热峰则不明显, 可能是在山药分解过程中有些变化需吸热, 而有些则放热, 故虽重量都减少, 热效应却并不与之一致, 并且由于不

同山药成分的差异,它们之间的热效应也互有差别;400℃以后失重峰与放热峰位置一致,应是山药中某些成分发生氧化分解而放热,但不同山药的最后一个尖峰位置、峰高差异较大,这与其成分、含量有何关系,需进一步探究。

3 结论

由以上结果可以看出,不同产地的山药,其热分析谱图体现出相当大的差异。 N_2 气氛下的 DTA 曲线体现了不同品种间的差异,空气气氛下的 DTG、DTA 曲线不仅体现了不同品种间的差异,同时也体现了相同品种因产地不同所造成的差异。此方法较为灵敏,结果较直观,且样品处理很简单。若用于中草药鉴别中,将对中药质量的规范化起到一定的积极作用。

致谢:山药样品由河南省中药研究所陈蕴副研究员、河南中医学院冯卫生教授、河南中医药研究院张留记研究员等提供。部分测试工作由河南大学郑广水先生完成,在此一并致谢。

References:

- [1] Nie G H, Zhou K F, Zhang C. Identification of *Rhizome Dioscoreae* and its misusages by gelatin electrophoresis [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1993, 16 (2): 27.
- [2] Yin A Q, Jiang H Z. Identification of *Rhizome Dioscoreae* and *Dioscorea alata* L. [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 1998, 18 (1): 47.
- [3] Fang X C, Yin X, Xiang B R, *et al.* Classification of Chinese traditional medicine Shanyao (*Dioscorea opposita* Thunb.) by pyrolysis/high resolution gas chromatography/pattern recognition [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1999, 21 (2): 91.
- [4] Lin J M, Zhang H M, Zhao C W. Identification of *Guan Cortex Phellodendri* and *Chuan Cortex Phellodendri* by differential thermal analysis [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20 (8): 457-458.
- [5] Lin J M, Zheng H C, Zhang J C, *et al.* Identification of herbs of *Radix Phytolacca* and their misusages by differential thermal analysis [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1995, 18 (12): 611.
- [6] Du H Q, Chen J C, Zhao X. *The Variety Coordination and Quality Investigation of Chinese Medicinal Materials*. Northward Edition (常用中药材品种整理和质量研究. 北方编. 第二册.) [M]. Vol 2. Beijing: Beijing Medical University and Peking Union Medical College United Publishing House, 1995.

农杆菌介导枳壳转化系统的建立及 PCR 鉴定

贺红¹, 韩美丽², 李耿光³

(1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510405; 2. 广西林业科学研究院, 广西 南宁 530001; 3. 中国科学院华南植物研究所, 广东 广州 510650)

摘要:目的 建立农杆菌介导的枳壳转化体系。方法 以枳壳实生苗上胚轴为转化外植体, 农杆菌 Ti 质粒上插入了外源目的基因——柑桔衰退病毒外壳蛋白基因 (CTV- τ p), 转化植株用 GUS (β -葡萄糖苷酸酶) 染色及 PCR 进行鉴定。结果 枳壳转化试验中, 20 d 苗龄的外植体转化再生率较高; 外植体与农杆菌共培养时间以 2~3 d 为宜; 乙酰丁香酮能较大提高转化效率, 转化再生频率为 27.5%。转化获得的抗性植株中, GUS 反应呈阳性所占比例为 70.0%。PCR 分析证实外源目的基因已整合到枳壳转化株的核基因组中。结论 成功地建立了农杆菌介导的枳壳转化系统, 为利用基因工程的手段进行枳壳的抗病育种奠定了基础。

关键词: 农杆菌; 枳壳; 遗传转化; 聚合酶链式反应 (PCR)

中图分类号: R282.710.3 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)02-0171-04

Agrobacterium-mediated genetic transformation of *Poncirus trifoliata* and PCR analysis

HE Hong¹, HAN Mei-li², LI Geng-guang³

(1. College of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of TCM, Guangzhou 510405, China; 2. Guangxi Academy of Forestry Science, Nanning 530001, China; 3. South China Institute of Botany, CAS, Guangzhou 510650, China)

Abstract: **Object** To establish an effective system for *Agrobacterium*-mediated genetic transformation of *Poncirus trifoliata* Raf. **Methods** The explants used for transformation were the epicotyls from *P. trifoliata*; the *Agrobacterium tumefaciens* strain was EHA 101, provided with the vector plasmid