

· 化学与分析 ·

肉桂不同部位及其挥发油的红外光谱宏观表征

向丽¹, 张贵君^{1,2}, 赵保胜¹, 杨颜芳¹, 彭慧², 武亚楠¹, 孙启玉², 刘亮², 王晶娟^{1*}
(1. 北京中医药大学 中药学院, 北京 100102; 2. 淄博万杰中医药研究所, 山东 淄博 255213)

[摘要] 目的:考察肉桂不同部位(树皮、嫩枝、叶)及其挥发油的红外指纹图谱差异,为研究其不同部位所含化学成分特征提供参考依据。方法:采用傅里叶变换红外光谱法及二阶导数红外光谱法。结果:肉桂的树皮、嫩枝、叶原粉末红外光谱整体峰形较相似,三者均含有草酸钙、多酚类及糖苷类成分;嫩枝和叶在 $1\ 653\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 734\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征峰要明显强于皮,推测嫩枝和叶中饱和脂肪酸酯类成分和黄酮类成分的含量要高于皮。采用二阶导数放大后,发现在 $1\ 480\sim 1\ 435\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 630\sim 1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 时,嫩枝有2个特征峰,而叶在相应位置只有1个特征峰。树皮、嫩枝、叶挥发油红外光谱与桂皮醛的光谱相近,通过相关系数的计算,发现三者挥发油中桂皮醛含量大小依次为树皮>嫩枝>叶;在 $1\ 734\ \text{cm}^{-1}$ 处附近,嫩枝和叶挥发油的峰强要明显大于树皮,说明嫩枝和叶的挥发油中还含有其他结构的酯类化合物。通过比较二阶导数光谱中 $1\ 275\ \text{cm}^{-1}$ 处峰附近的高低,可以进一步区分嫩枝和叶的挥发油。结论:红外光谱及二阶导数红外光谱法,不仅可以分析肉桂不同部位及其挥发油的整体化学成分差异,还可以区分含有相似成分的不同部位。

[关键词] 肉桂; 树皮; 嫩枝; 叶; 挥发油; 红外光谱; 二阶导数光谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)08-0057-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017080057

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170214.0849.022.html>

[网络出版时间] 2017-02-14 8:49

Macroeconomic Characterization of Infrared Spectrum of Different Parts of *Cinnamomum cassia* and Their Essential Oil

XIANG Li¹, ZHANG Gui-jun^{1,2}, ZHAO Bao-sheng¹, YANG Yan-fang¹, PENG Hui²,
WU Ya-nan¹, SUN Qi-yu², LIU Liang², WANG Jing-juan^{1*}

(1. School of Chinese Pharmacology, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China;
2. Zibo Wanjie Institute of Traditional Chinese Medicine, Zibo 255213, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the infrared fingerprint differences between different parts of *Cinnamomum cassia* and their essential oil, and provide a reference basis for studying their chemical composition characteristics. **Method:** The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) method and second derivative infrared spectroscopy (SD-IR) were used. **Result:** The holistic shape of peaks was similar in the FTIR spectra of the bark, branch and leaf of *C. cassia*. The structural information of the samples indicated that all of the three parts contained calcium oxalate, polyphenols and polysaccharides. The characteristic peaks of branch and leaf were stronger than that of bark at around $1\ 653\ \text{cm}^{-1}$ and $1\ 734\ \text{cm}^{-1}$, which proved that the quantity of saturated fatty acid esters and flavones in the branch and leaf was higher than that in the bark. At the range of $1\ 480\sim 1\ 435\ \text{cm}^{-1}$

[收稿日期] 20160527(003)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81303217,81374027)

[第一作者] 向丽,在读硕士,从事中药质量评价方法研究, Tel:15624965368, E-mail:370012429@qq.com

[通讯作者] *王晶娟,博士,副教授,硕士生导师,从事中药质量评价方法和药效组分研究, Tel: 010-84738624, E-mail: jingjuanw@163.com

and 1 630-1 580 cm^{-1} , the spectra of branch showed two characteristic peaks, while the leaf showed only one peak at the corresponding site in second derivative IR method. The IR spectra of the essential oil of bark, branch and leaf was akin to that of cinnamaldehyde. The similarity calculation results showed that the content of cinnamaldehyde in essential oil was in the order of bark > branch > leaf. Near 1 734 cm^{-1} , the peak intensity of essential oil in branch and leaf was stronger than that in bark, which indicated that essential oil of branch and leaf contained ester compounds of other structures. By comparing the conditions of the peaks around 1 275 cm^{-1} in the second derivative spectra, the essential oil in branch and leaf was further distinguished. **Conclusion:** The FT-IR and SD-IR can not only analyze the differences in holistic chemical constituents in different parts of *C. cassia* and their essential oil, but also can identify the different parts with similar components.

[**Key words**] *Cinnamomum cassia*; bark; branch; leaf; essential oil; FT-IR; SD-IR

肉桂主要分布于我国广西、广东、云南、四川等地。其树皮、嫩枝、叶均可入药,主要含有挥发油、二萜及其糖苷类、黄烷醇及其多聚体化合物、黄酮及其苷类、木脂素及其苷类、多酚类、多糖类、微量无机元素等多种生理活性物质^[1-2]。其中挥发油的药理作用最为显著,具有降血糖、抗血栓、抗肿瘤、抗菌、抗炎等作用^[3]。近年来,研究发现从肉桂的树皮、嫩枝、叶所提取的挥发油,成分存在差异,临床功效亦不相同^[4]。目前对肉桂不同部位及其挥发油的成分分析主要采用 HPLC 和 GC-MS 方法^[5-6],这 2 种方法选择性好、灵敏度高,但样品前处理较复杂、操作较繁琐、耗时耗力、成本高,在一定程度上使其应用受到限制。

与传统中药分析方法相比,傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)具有简便、快速、高效、无损、成本低等特点,能宏观整体地分析复杂体系,近年来已被广泛地应用于中药的各个领域,如中药的产地、采收期、炮制、制剂、真伪优劣等研究^[7]。中药成分复杂多样,个别指标成分的控制难以实现对中药疗效的有效控制,在尚不完全清楚中药所含成分的情况下,应首先对物质群体进行控制,从宏观整体上对其鉴定研究,再对微量成分进行定量检测。因此,本文利用红外光谱法与二阶导数光谱法相结合,对肉桂不同部位及其挥发油进行全面整体快速有效地对比分析,为全面控制肉桂各个药用部位及其挥发油的质量提供科学依据。

1 材料

IRAffinity-1S 型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司),JA5003N 型电子天平(上海菁海),DBSI-10DI 型超纯水器(济南太平玛)。

石油醚(30 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$,分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司,桂皮醛对照品(纯度 $\geq 98\%$,批号 140619)购于成都普菲德生物技术有限公司。

肉桂的树皮、嫩枝、叶均采自广西省玉林市容县,经北京中医药大学张贵君教授鉴定为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* 的树皮、嫩枝、叶,并置于本实验室干燥器中储存备用。

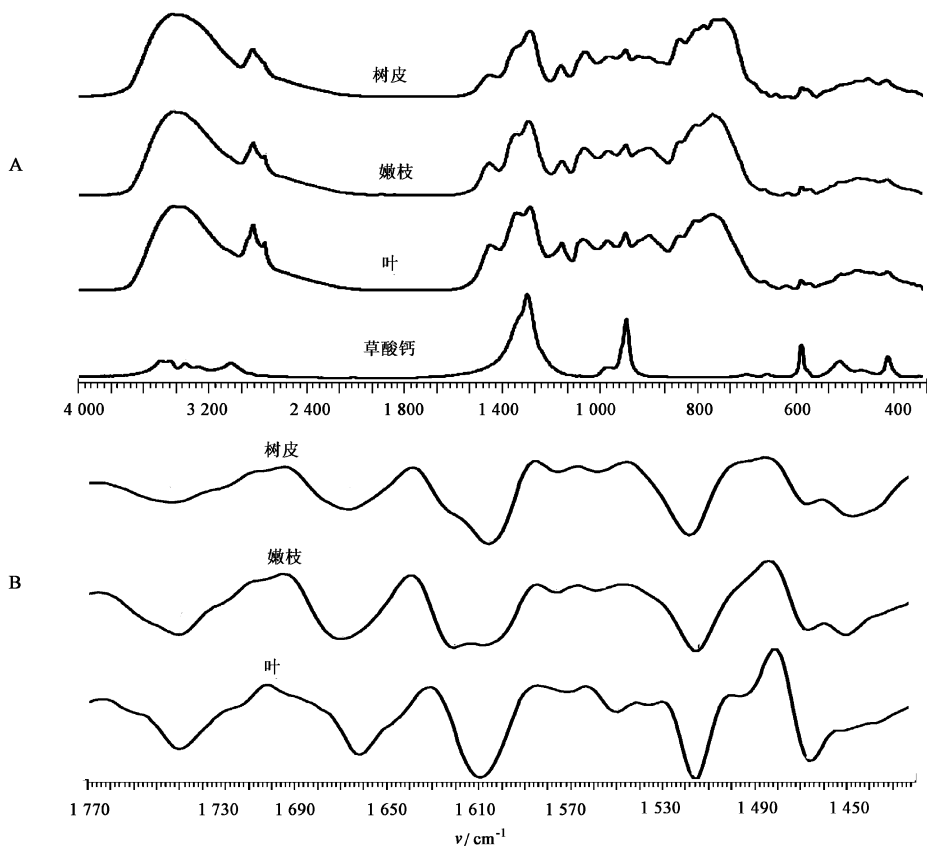
2 方法和结果

2.1 样品制备 将肉桂的树皮、嫩枝、叶分别干燥粉碎过筛,各取 100 g 置于 1 L 圆底烧瓶中,加 6 倍量水与玻璃珠数粒,浸泡 1 h,水蒸气蒸馏 8 h,收集蒸馏物并用石油醚 50 mL 萃取 3 次,合并萃取液,置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅上加热挥去石油醚,最后用适量无水硫酸钠进行干燥,得到肉桂不同部位挥发油。

按上述方法制备肉桂不同部位药材粉末样品和挥发油样品各 5 份,并采用 KBr 压片法对其进行红外检测。

2.2 分析条件及数据处理 采用 IRAffinity-1S 傅里叶变换红外光谱仪,光谱范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,DLATGS 检测器,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描信号累加 16 次。通过岛津公司 Labsolution IR 操作软件采集红外光谱图和二阶导数谱图,并进行大气校正(扣除 H_2O 和 CO_2 的干扰),平滑,基线校正以及归一化等处理。

2.3 肉桂不同部位粉末的红外光谱对比分析 肉桂树皮、嫩枝、叶粉末及草酸钙的红外光谱,见图 1。图中,3 412 cm^{-1} 附近是酚类物质-OH 伸缩振动吸收峰,因为氢键的作用而向低波数处延伸,形成宽而强烈的吸收峰。2 922 cm^{-1} 附近是亚甲基 C-H 反对称伸缩振动吸收峰,而 2 853 cm^{-1} 处是亚甲基 C-H 对称伸缩振动吸收峰。1 612,1 516,1 450 cm^{-1} 附近是酚类分子苯环的骨架伸缩振动吸收峰,推测三者均含有酚类化合物^[8],而 1 612 cm^{-1} 附近强而宽的特征峰除酚类物质外还包含了其他成分,如草酸钙。图中 1 612,1 319,781,519 cm^{-1} 是草酸钙的典型特征吸收峰,树皮、嫩枝、叶在此位置均有吸收,说



A. FT-IR; B. 二阶导数红外光谱(SD-IR)(图2同)

图1 肉桂不同部位原粉末及草酸钙的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra and SD-IR spectra of different parts of *Cinnamomum cassia*

明在肉桂不同部位粉末中还含有草酸钙^[9]。根据肉桂所含的化学成分有二萜及其糖苷类、黄酮及其苷类、木脂素及其苷类、多糖类物质,可以推断谱图中 900 ~ 1 200 cm^{-1} 宽而强的阶梯峰是肉桂糖苷类物质 C-O 的伸缩振动峰^[10]。虽然三者的图谱基本相似,但是个别吸收峰的强度和形状仍存在一定的差异。例如枝和叶在 1 734 cm^{-1} (C = O) 和 1 248 cm^{-1} (C-O-C) 附近的峰强要大于树皮,推测嫩枝和叶中饱和脂肪酸酯类成分的含量可能要高于树皮;嫩枝、叶在 1 653 cm^{-1} (黄酮 C = O) 附近的特征峰要明显强于树皮,说明嫩枝、叶中黄酮类成分要高于树皮。肉桂不同部位各吸收峰的具体归属情况见表 1。

为了提高分辨率,利用 Labsolution IR 软件对图 1 中的红外光谱图进行了二阶求导。在 1 780 ~ 1 420 cm^{-1} ,树皮、嫩枝、叶的 FT-IR 谱图相似,但通过二阶导放大后,发现三者存在明显的差异。树皮和叶在 1 605 cm^{-1} 附近只有 1 个吸收峰,而嫩枝有 1 607, 1 621 cm^{-1} 共 2 个吸收峰;树皮和嫩枝在 1 557, 1 574 cm^{-1} 附近的 2 个吸收峰强度相当,而叶

在 1 557 cm^{-1} 处的峰发生红移,并且强度要大于 1 572 cm^{-1} 处的吸收峰;树皮和嫩枝在 1 447, 1 466 cm^{-1} 附近 2 个吸收峰,而叶只有 1 466 cm^{-1} 处 1 个吸收峰。上述特征可以用来区别肉桂的树皮、嫩枝、叶。

2.4 肉桂不同部位挥发油的红外光谱对比分析
肉桂中含有丰富的挥发油,其主要成分是桂皮醛。对比发现树皮、嫩枝、叶的挥发油在 1 678, 1 626, 1 576, 1 450, 1 294, 1 124, 972, 748, 689 cm^{-1} 处的吸收峰与桂皮醛对照品的红外光谱均能很好地对应。以桂皮醛作为参比,对树皮、嫩枝、叶的挥发油进行纯度计算,得相关系数分别为 0.847 2, 0.815 2 和 0.775 1。由此可知,三者的挥发油中均含有桂皮醛,且树皮的挥发油中含量最高,其结果与 GC-MS 测得结果相一致^[19]。但是,在 1 734 cm^{-1} 处附近,嫩枝和叶的峰强要明显高于树皮,说明嫩枝和叶的挥发油中还含有其他结构的酯类化合物。见图 2。

由于肉桂不同部位挥发油的主要成分都是桂皮醛,以至于三者之间很难区别,尤其是嫩枝和叶。通过二阶导数对原谱中重叠峰进行拆分,使其特征峰

表 1 肉桂不同部位各吸收峰的具体归属

Table 1 Assignments of main IR absorption peaks of different parts of *Cinnamomum cassia*

波数/cm ⁻¹			主要基团	振动方式	主要归属
树皮	嫩枝	叶			
3 415	3 412	3 412	O-H	伸缩	多酚类 ^[11]
2 926	2 922	2 922	C-H	反对称伸缩	亚甲基 ^[12]
	2 852	2 852		对称伸缩	
1 735	1 737	1 734	C = O	伸缩	酯类、黄酮类 ^[11]
1 612	1 618	1 612	苯环 C = C	伸缩	芳香类、黄酮类 ^[13]
1 517	1 514	1 516	苯环 C = C	伸缩	芳香类、黄酮类 ^[13]
1 444	1 448	1 450	苯环 C = C/C-H	伸缩/弯曲	芳香类、黄酮类/饱和甲基、亚甲基 ^[14]
1 371	1 373	1 375	C-H	弯曲	甲基 ^[13]
1 319	1 319	1 319	C = O	对称伸缩	草酸钙 ^[15]
1 155	1 155	1 157	C-O-C/C-OH	对称伸缩/弯曲	糖(苷) ^[16]
	1 105	1 107		对称伸缩/弯曲	糖(苷) ^[16]
	1 053	1 055		伸缩	糖(苷) ^[17]
823	825	829	糖环	弯曲	糖(苷) ^[18]
	825	829		环骨架	糖(苷) ^[13]
781	781	781	糖环	骨架	糖(苷) ^[16]

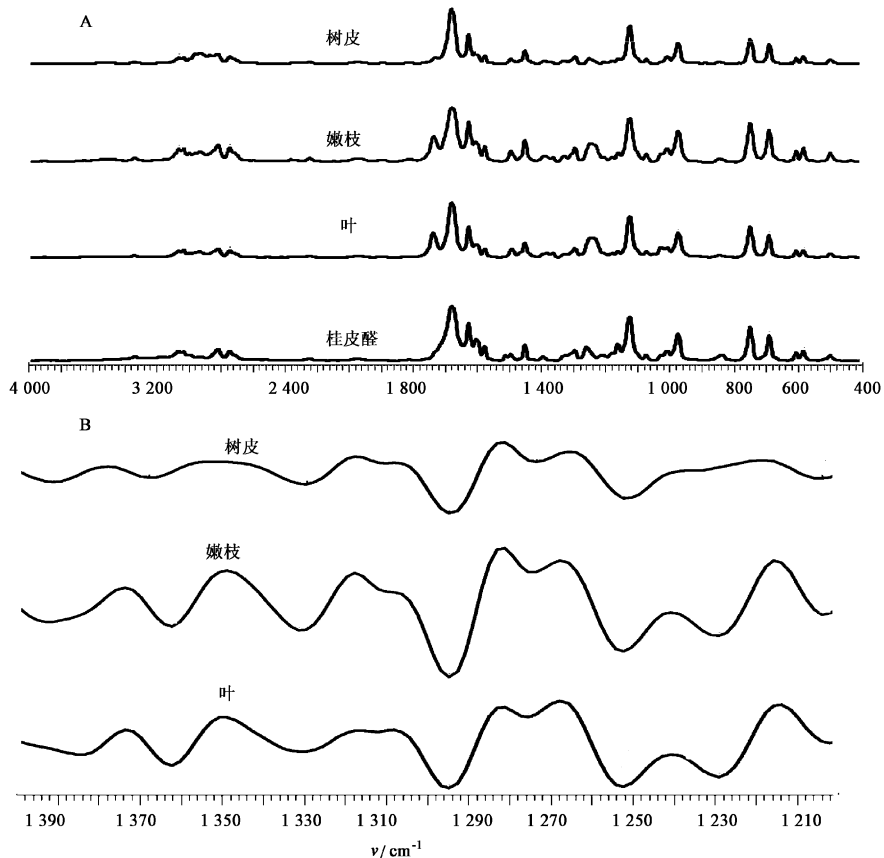


图 2 肉桂不同部位挥发油的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra and SD-IR spectra of essential oil of different parts of *Cinnamomum cassia*

差异更加明显。肉桂不同部位挥发油在 $1\ 400\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 的二阶导数光谱对比发现在 $1\ 275\text{ cm}^{-1}$ 附近,树皮和嫩枝峰的左侧要高于右侧,而叶峰的左侧要稍低于右侧;枝和叶在 $1\ 229\text{ cm}^{-1}$ 处均有一明显的吸收峰,而皮在该处的吸收峰基本上不明显。上述2项差异亦能区别树皮、嫩枝、叶的挥发油。

3 结论

中医药观点认为中医辨证施治的并非某个化学成分,中药的质量控制不能针对某个化合物,而要面向药材物质群整体。本文通过傅里叶变换红外光谱与二阶导数光谱相结合的方法分析了肉桂不同部位(树皮、嫩枝、叶)原粉末及其挥发油的红外谱图,从整体上比较了三者的成分差异。三者的原粉末中均含有草酸钙、多酚类及糖苷类成分的特征峰,其中枝和叶在 $1\ 734\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 248\text{ cm}^{-1}$ 附近峰的强度要大于皮,说明枝和叶中饱和脂肪酸酯类成分的含量可能要高于树皮;在 $1\ 653\text{ cm}^{-1}$ (黄酮C=O)附近的特征峰也要明显强于皮,说明树枝、叶中黄酮类成分要高于皮。三者挥发油中桂皮醛的含量也不同,树皮的挥发油中含量最大,嫩枝次之,叶最小。整体上看,嫩枝和叶的谱图更为相似,可以通过二阶导数的放大对其进行区别。本文采用红外宏观指纹分析法,探讨红外整体宏观表征,可以对肉桂不同部位及其挥发油进行快速、有效的鉴别。

[参考文献]

[1] 赵凯,薛培凤,屠鹏飞. 肉桂的化学成分及其生物活性研究进展[J]. 内蒙古医科大学学报, 2013, 35(1): 63-74.

[2] 李艳,苗明三. 肉桂的化学、药理及应用特点[J]. 中医学报, 2015, 30(9): 1335-1337.

[3] 杨继章,刘红森,李艳玲. 肉桂油的研究进展[J]. 中国药房, 2011, 22(27): 2579-2581.

[4] 朱羽尧,钱骅,张琪瑶,等. 肉桂不同植物部位精油成分分析及抑菌活性研究[J]. 中国野生植物资源, 2014, 33(6): 1-5.

[5] 侯雪英,吴淳,周玉婷,等. 肉桂不同部位中4种有效成分的含量及其分布研究[J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2013, 15(2): 254-259.

[6] 刘红星,林森,黄初升,等. 肉桂三个不同部位提取肉桂油的化学成分对比分析[J]. 中国调味品, 2011, 36(4): 102-104.

[7] 申云霞,赵艳丽,张霁,等. 红外光谱在中药质量研究中的应用[J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2015,

17(3): 664-669.

[8] 崔晓霞,张小丽,唐焕威,等. 落叶松树皮活性物质提取及红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7): 1810-1814.

[9] 武晓丹,金哲雄,孙素琴,等. 七种不同产地仙鹤草原药材及提取物的红外光谱与二维相关红外光谱的分析与鉴定[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(12): 3221-3227.

[10] 尹泉,李惠芬,周群,等. 大血藤药材及不同提取物FTIR的对比分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(1): 54-57.

[11] 孙仁爽,金哲雄,张哲鹏,等. 老鹳草中药材红外光谱的分析与鉴定[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(1): 81-84.

[12] XIANG L, WANG J J, ZHANG G J, et al. Analysis and identification of two similar traditional Chinese medicines by using a three-stage infrared spectroscopy: *Ligusticum chuansiong*, *Angelica sinensis* and their different extracts[J]. J Mol Struct, 2016, doi:10.1016/j.molstruc.2016.02.058.

[13] 杨红霞,马芳,杜玉枝,等. 藏药川西獐牙菜及其不同提取物的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(11): 2973-2977.

[14] 祁龙凯,林励,邓韬,等. 蜂胶提取物红外指纹图谱研究[J]. 中药新药与临床药理, 2014, 25(2): 197-200.

[15] 田静,王青宁,俞树荣,等. 甘肃凹凸棒石黏土合成A型分子筛的研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(4): 42-45.

[16] XU C H, JIA X G, XU R, et al. Rapid discrimination of Herba Cistanches by multi-step infrared macro-fingerprinting combined with soft independent modeling of class analogy (SIMCA)[J]. Spectrochim Acta A, 2013, 114(10): 421-431.

[17] 徐荣,孙素琴,陈君,等. 肉苁蓉种子成分及活力的红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(1): 97-101.

[18] YANG P, SONG P, SUN S Q, et al. Differentiation and quality estimation of Cordyceps with infrared spectroscopy[J]. Spectrochim Acta A, 2009, 74(4): 983-990.

[19] 刘红星,孙振军,黄初升,等. 桂皮、桂枝、桂叶挥发油的化学成分比较分析[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(12): 144-147.

[责任编辑 顾雪竹]