

HPLC-DAD 测定 5 种商品规格肉桂 及两种伪品中桂皮醛的含量

徐洋洋, 王添敏, 初正云, 俞文婕, 翟延君*
(辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600)

[摘要] 目的: 通过 HPLC 测定 5 种商品规格肉桂及伪品大叶钓樟和阴香中桂皮醛的含量, 为肉桂药材的品质评价提供科学依据和方法。方法: 采用高效液相二极管阵列检测法(HPLC-DAD), 色谱柱为 Agilent C₁₈ (4.6 mm × 150 mm, 5 μm), 流动相乙腈-水(35:65), 流速 1.0 mL·min⁻¹, 柱温 30 °C, 检测波长 290 nm, 进样量 10 μL。结果: 桂皮醛进样量在 0.009 801 ~ 0.980 1 μg 与峰面积有良好的线性关系, 相关系数(*r*) = 0.999 8 (*n* = 6), 平均回收率为 99.10%, RSD 2.20%; 不同商品规格肉桂中桂皮醛含量有明显差异, 企边桂的含量最高(42.11 mg·g⁻¹), 桂碎含量最低(27.97 mg·g⁻¹); 伪品阴香的桂皮醛含量与桂碎相近, 而大叶钓樟中桂皮醛含量仅为 13.44 mg·g⁻¹。结论: 研究结果可为肉桂的临床用药提供科学参考。

[关键词] 肉桂; 伪品; 桂皮醛; 高效液相二极管阵列检测法; 含量测定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)01-0090-04

[doi] 10.11653/syfyj2014010090

Determination of Cinnamaldehyde in 5 Different Standards of Cinnamomum Cassia and Two Kinds of Adulterants by HPLC-DAD

XU Yang-yang, WANG Tian-min, CHU Zheng-yun, YU Wen-jie, ZHAI Yan-jun*

(College of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

[Abstract] **Objective:** To provide a scientific reference and method for quality evaluation according to the

[收稿日期] 20130225(006)

[基金项目] 国家教育部博士点基金项目(20112133110001); 沈阳市科委计划项目(F12-277-1-13)

[第一作者] 徐洋洋, 硕士, 从事中药鉴定与质量分析研究, E-mail: 18840829965@163.com

[通讯作者] * 翟延君, 教授, 博士生导师, 从事中药鉴定及质量规范化研究, Tel: 0411-87586003, E-mail: lnzyzyj@sohu.com

- [10] 李逢春, 周晓玲, 磨红玲, 等. 丹皮酚注射液增强免疫功能的实验研究[J]. 中国中西医结合杂志, 1994, 14(1):37.
- [11] 孙国平, 沈玉先, 张玲玲, 等. 丹皮酚对 HepA 荷瘤小鼠免疫调节和抑瘤作用研究[J]. 中国药理学通报, 2003, 19(2):160.
- [12] 刘春云, 武廷章, 周大喜, 等. 凤丹丹皮酚抗菌作用的研究[J]. 生物学杂志, 2000, 17(3):23.
- [13] 赵志峰, 雷鸣, 雷绍荣, 等. 两种四川花椒挥发油的成分分析[J]. 中国调味品, 2004(10):39.
- [14] 邱琴, 崔兆杰, 刘廷礼, 等. 花椒挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2002, 25(5):327.
- [15] 罗凯, 朱琳, 阚建全. 气相色谱法测定不同产地花椒挥发油中芳樟醇和柠檬烯含量的研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(8):119.
- [16] 王朝晖. 花椒挥发油镇痛作用的实验研究[J]. 中国药房, 2011, 22(3):218.
- [17] 袁娟丽. 花椒挥发油的抗炎镇痛作用[J]. 中药材, 2010, 33(5):794.
- [18] 武子敬. 甘松挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(31):17465.
- [19] 贺玉琢. 吸入甘松香具有镇静作用[J]. 国际中医中药杂志, 2006, 28(2):113.
- [20] 蔡玲, 李爱阳. 固相微萃取-GC-MS 联用分析白芷挥发性成分[J]. 中成药, 2010, 32(7):1179.
- [21] 崔秋兵, 张艺, 兰莎. 白芷镇痛作用物质基础的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(12):102.

[责任编辑 邹晓翠]

determination of the content of 5 standards of different specifications of cinnamominaldehyde. **Method:** The assay was performed by HPLC on an Agilent C₁₈ column (4.6 mm × 150 mm, 5 μm) by DAD detector at the wavelength of 290 nm with column temperature at 30 °C, the mobile phase was acetonitrile-water (35:65) with the flow rate of 1.0 mL · min⁻¹, and the sample size was 10 μL every time. **Result:** Cinnamaldehyde sample volume had good linear relationships in the range of 0.009 801-0.980 1 μg with peak area, the correlation coefficient was 0.999 8 (*n* = 6). The average recovery of cinnamaldehyde was 99.10% and the RSD was 2.20%. **Conclusion:** There are obvious differences in the content of cinnamaldehyde in different specifications of cinnamom and the adulterants. The content of cinnamaldehyde in Cortex Cinnamomi was the highest (42.11 mg · g⁻¹), and Cassia broken was the lowest relatively speaking (27.97 mg · g⁻¹). The cinnamaldehyde content of *Cinnamomum burmannii* was similar to Cassia broken, however, the content was only 13.44 mg · g⁻¹ in *Lindere umbellata*. The present study can provide a scientific reference for clinical use of *C. cassia* Presl.

[**Key words**] *Cinnamomum cassia*; adulterants; cinnamaldehyde; HPLC-DAD; content determination

肉桂为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥树皮^[1]。以“牡桂”之名始载于《神农本草经》,列为上品,历代本草均有记载,为临床常用中药;具有补火助阳,引火归元,散寒止痛,温通经脉之功效,用于治疗阳痿宫冷,腰膝冷痛,肾虚作喘,痛经经闭等症^[1]。桂皮醛是肉桂的主要活性成分^[2],也是《中国药典》含量测定指标性成分。市售肉桂有 5 种商品规格^[2],即企边桂、桂心、板桂、桂通(官桂)、桂碎。肉桂的需求量较大,常见伪品有大叶钧樟及阴香,前者来源于樟科植物大叶钧樟 *Lindere umbellata* Thunb. 的干燥树皮^[3],有温中、行气、止痛的作用^[4];后者为肉桂同属植物阴香 *C. burmannii* (Nees) 的干燥树皮,云南民间称之为大粗辣皮,广西称为假肉桂、山玉桂、野桂皮^[5],具健胃祛风,散寒止痛之功^[6]。肉桂与上述 2 个伪品的性状特征相似,但功效不同,临床对其鉴定及质量评价较难,迄今未见有肉桂不同商品规格及伪品的含量测定文献报道,本文采用 HPLC-DAD,通过对 5 种商品规格肉桂及伪品阴香和大叶钧樟中桂皮醛的含量测定研究,旨在为肉桂的真伪鉴别及质量评价提供科学依据和方法,为临床用药提供科学参考。

1 材料

1.1 仪器 Agilent 1260 型高效液相色谱仪,配置包括四元梯度泵、在线真空脱气机、自动进样器、恒温柱温箱、DAD 检测器; Agilent 1200 化学工作站; ACCULABALC-110.4 1/10 万电子天平 (SARTORIUS), CP225D 1/1 万电子天平 (SARTORIUS); KQ5200DB 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 试剂与对照品 水为娃哈哈纯净水,供含量测定用甲醇及乙腈均为色谱纯,其余试剂均为分析纯;

桂皮醛对照品,购自上海永恒生物科技公司(批号 121009),经检验纯度高于 98.0%。

1.3 药材 本文所用肉桂 *C. cassia* Presl 的干燥树皮(商品规格为企边桂、桂心、桂通/官桂、桂碎),大叶钧樟 *L. umbellata* Thunb. 的干燥树皮及阴香 *C. burmannii* (Nees) Blume 的干燥树皮均经辽宁中医药大学药学院中药鉴定教研室翟延君教授鉴定。

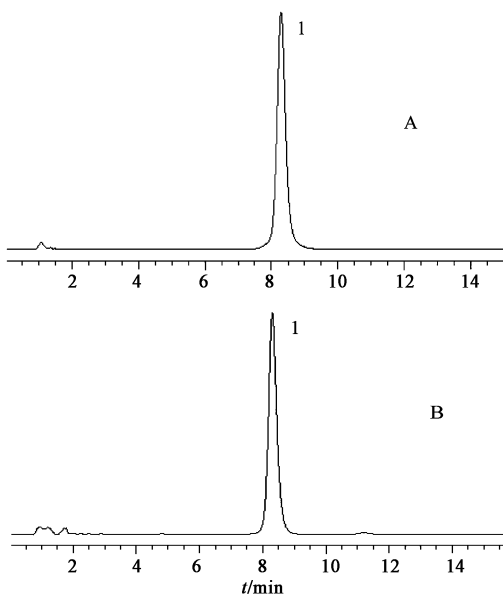
2 方法与结果

2.1 溶液的制备 对照品溶液的制备^[7]:精密称取桂皮醛对照品(含量为 98.40%)49.80 mg,置 50 mL 量瓶中,加甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,制成每 1 mL 含 0.980 1 mg 的母液;再精密吸取 10 mL,置 100 mL 量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,制成每 1 mL 含 0.098 01 mg 的对照品贮备液,备用。

供试品溶液的制备^[1]:取 5 种商品规格肉桂及伪品大叶钧樟、阴香药材粉末(过 40 目筛)约 0.5 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入甲醇 25 mL,超声处理(功率 350 W,频率 35 kHz)10 min,放置过夜,同法超声处理 1 次,再称定质量,用甲醇补足减失的质量,摇匀,用 0.45 μm 微孔滤膜滤过,精密量取续滤液 1 mL,置 25 mL 量瓶中,加甲醇至刻度,摇匀,即得。

2.2 色谱条件 Agilent C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm);流动相乙腈-水(35:65),流速 1.0 mL · min⁻¹,柱温 30 °C,检测波长 290 nm,进样量 10 μL。在上述试验条件下得到的对照品及肉桂样品的 HPLC 图见图 1。

2.3 线性关系考察^[8] 精密吸取桂皮醛对照品贮备液 1.0, 2.0, 4.0, 10.0, 50.0 mL,置 100 mL 量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,作为对照品溶液。分别精密吸取上述对照品溶液及对照品贮备液各 10 μL,注入高效液相色谱仪,按 2.1 色谱条件进行



A. 对照品; B. 样品; 1. 桂皮醛

图1 对照品及肉桂样品的HPLC

测定,结果见表1。以对照品进样量 $X(\times 10^{-2} \mu\text{g})$ 为横坐标,所测得峰面积 Y 为纵坐标,绘制标准曲线,并进行线性回归,得到回归方程为: $Y = 97.854X - 21.083$, $r = 0.9998$, 线性范围 $0.009801 \sim 0.9801 \mu\text{g}$ 。结果表明桂皮醛进样量在 $0.009801 \sim 0.9801 \mu\text{g}$ 与峰面积呈良好的线性关系。

2.4 精密度试验 精密吸取同一浓度桂皮醛对照品溶液 $10 \mu\text{L}$,重复进样6次,在2.1色谱条件下测定,根据桂皮醛峰面积考察精密度,计算RSD为0.58%,表明仪器精密度良好。

表1 标准曲线测定结果

No.	进样量/ $\times 10^2 \mu\text{g}$	峰面积
1	0.9081	91.9
2	1.9602	187.6
3	3.9204	372
4	9.801	949.4
5	49.005	4654.7
6	98.01	9627.3

2.5 重复性试验 精密称取企边桂样品药材6份,每份约0.5g,按2.2.2项下方法制备供试品溶液,在2.1色谱条件下进样,记录峰面积,根据桂皮醛含量考察重复性,计算桂皮醛平均含量为4.23%,其RSD为0.92%,表明样品重复性较好。

2.6 稳定性试验 精密吸取上述样品溶液 $10 \mu\text{L}$,分别于0,2,4,8,12,24h进样测定,结果桂皮醛峰

面积的RSD为1.52%,表明供试品溶液在室温下24h内稳定性良好。

2.7 加样回收率试验^[9-10] 精密称取已知含量的企边桂药材6份(桂皮醛 $42.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),每份约0.25g,分别置50mL锥形瓶中,每份精密加入 $0.9801 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对照品溶液10mL,按2.2.2项下方法进行样品溶液制备,在2.1色谱条件下测定桂皮醛含量,结果见表2。桂皮醛平均回收率为99.10%,RSD为2.20%,回收率在95%~105%,表明该方法准确度良好。

表2 肉桂中桂皮醛的加样回收率

No.	样品中量/ /mg	加入量/ /mg	测得量/ /mg	回收率/ /%	平均值/ /%	RSD/ /%
1	10.6189	9.8010	20.6265	102.11	99.10	2.20
2	10.5935	9.8010	20.1869	97.88		
3	10.5892	9.8010	20.0776	96.81		
4	10.5935	9.8010	20.3225	99.27		
5	10.5892	9.8010	20.5142	101.26		
6	10.5850	9.8010	20.1190	97.28		

2.8 样品的含量测定 取不同商品规格的肉桂样品及两种伪品各3份,按2.2.2项下方法制备供试品溶液,并在2.1色谱条件下各进样 $10 \mu\text{L}(n=3)$,测定峰面积,不同商品规格肉桂及两种伪品中桂皮醛的平均含量见表3。

表3 5种商品规格肉桂样品及伪品桂皮醛的含量($n=3$)

5种商品规格肉桂及伪品	桂皮醛含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
企边桂 \geq (10年生)	42.11
桂心(刮去外皮者)	41.06
板桂(老龄树近地面干皮)	40.68
桂通/官桂(5~6年生)	30.36
桂碎(加工过程中的碎块)	27.97
大叶钓樟	14.34
阴香	25.95

3 讨论

肉桂是一味药食同源中药,不仅临床常用,亦是古老香料之一,为家庭烹调佳品,文献报道还用于芳香疗法精油的提取^[11-12],所以本品市场用量较大。市售肉桂按生长年限及加工方法分为5个不同商品规格,且常有伪品充斥,鉴定和评价不同商品规格肉桂及其伪品的品质意义颇大,本文就5种不同商品规格的肉桂及2种常见伪品大叶钓樟、阴香进行试验,通过对肉桂中主要活性成分,即《中国药典》含量测定指标性成分-桂皮醛的含量测定,为肉桂的真伪鉴别及质量分析提供科学依据和方法,同时也为

临床用药提供了科学参考。

流动相的选择 2010 年版《中国药典》(一部)肉桂“含量测定”项下,用 HPLC 法测定桂皮醛的含量,以乙腈-水(35:75)为流动相,作者认为书写有误。另有文献报道乙腈-水的比例为 25:75 分离效果最好^[13]。本文通过比较实验,最终确立乙腈-水的最佳比例为 35:65,在该流动相下对肉桂供试品溶液进行系统适用性考察,结果桂皮醛峰形对称,对称因子能达到 0.8 以上,分离度符合要求。

根据生长年限及加工方法的不同,肉桂可分为 5 种商品规格^[14] ①企边桂:剥取 10 年生以上肉桂树的干皮,将两端削成斜面,突出桂心,压成两侧向内卷曲呈浅槽状;②桂通,亦称官桂:指 5~6 年生幼树的干皮,不经压制,晒 1~2 天后自然卷曲成筒状;③桂心:刮去外皮者,表面呈红棕色;④板桂:剥取老龄树下部近地面的干皮,用木制桂夹加压,呈扁平板状;⑤桂碎:是桂皮加工过程中的剩余碎块,但未去栓皮,呈大小不规则片块状或短卷筒状。

实验结果表明:企边桂中桂皮醛含量最高,为 $42.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,桂心、板桂次之,分别为 $41.06, 40.68 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,桂通含量稍低,为 $30.36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,桂碎中桂皮醛含量最低,为 $27.97 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。桂皮醛的含量由高到低依次为:企边桂 > 桂心 > 板桂 > 桂通 > 桂碎。通过比较企边桂和桂通的测定结果,可见桂皮醛的含量与植物生长年限有关,肉桂树的生长年份越长,桂皮醛含量越高;根据桂心桂皮醛的含量测定结果,推断肉桂中桂皮醛主要存在皮层与韧皮部。

伪品大叶钓樟中桂皮醛含量仅为 0.14%,与 2010 年版《中国药典》中规定的不得少于 1.5% 相差甚远,因此该品临床不可与肉桂混淆使用。阴香中桂皮醛含量与桂碎相近,虽达到药典标准,亦不可相混,可根据性状和显微特征的主要鉴别要点区别应用。两者在性状上的主要区别是肉桂内表面油润,划之有明显油痕,断面可见黄色线纹(石细胞环带),香气浓烈,嚼之略带黏滑性;而阴香较薄,内表面较干燥,划之油痕不明显,断面无黄色线纹,香气较微而有樟气,黏滑性较强。在显微特征上的主要区别是肉桂横切面栓内层有红棕色物,中柱鞘部位石细胞排列成环,外侧伴有纤维束,射线细胞含细小

草酸钙针晶;粉末中纤维壁极厚,胞腔线形,石细胞壁常三面增厚,一面菲薄。阴香横切面栓内层无红棕色物,中柱部位石细胞排列断续成环,外侧无纤维束伴生,射线细胞中含草酸钙方晶;粉末中纤维胞腔较大,石细胞壁全面增厚,无马蹄形增厚者^[6,15]。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:127.
- [2] 康廷国主编. 中药鉴定学[M]. 北京:中国中医药出版社,2011:255.
- [3] 郭玉臣. 中药肉桂的真伪鉴别[J]. 中华医药学杂志, 2003,2(4):84.
- [4] 毛文山,严智慧. 中药真伪鉴别[M]. 西安:陕西科学技术出版社,2000:566.
- [5] 庞运同,董元玉. 肉桂及其伪品的鉴别[J]. 中国医院药学杂志,2004,24(12):788.
- [6] 谈永进. 肉桂与阴香桂鉴别比较[J]. 时珍国医国药, 2001,12(3):229.
- [7] 陈浩,苟满枝,刘航,等. HPLC 测定银叶桂中桂皮醛的含量[J]. 中国民族民间医药杂志,2012(10):58.
- [8] 王如峰,马群,杨继锋. HPLC 测定金莲花中金莲花碱的含量[J]. 中国中药杂志,2012,37(2):247.
- [9] 高明森,王晓尧,毕臻臻. 高效液相色谱法测定肉桂中桂皮醛含量的研究[J]. 实用中医内科杂志,2009, 23(9):29.
- [10] 贾晓斌,王丽静,陈彦,等. HPLC 测定肉桂、木香中桂皮醛、木香烃内酯和去氢木香内酯[J]. 中成药, 2010,32(3):459.
- [11] 郭晓蕾,陈刚. 超声波辅助萃取肉桂精油的研究[J]. 现代食品科技,2009,25(12):1431.
- [12] 缪小平,邓开野. 超临界 CO₂ 萃取肉桂精油的初步研究[J]. 中国调味品,2011,36(4):25.
- [13] 刘艳新,沈洪宽,王力. 高效液相色谱法测定桂枝饮片桂皮醛含量[J]. 中国药业,2006,15(13):32.
- [14] 张贵君. 中药商品学[M]. 北京:人民卫生出版社, 2008:177.
- [15] 庞运同,董元玉. 肉桂及其伪品的鉴别[J]. 中国医院药学杂志,2004,24(12):788.

[责任编辑 邹晓翠]