

GC-MS分析肉桂与桂皮挥发油的化学成分*

张桂芝, 张石楠², 孟庆华¹, 王晓东¹

(1. 徐州师范大学化学化工学院, 徐州 221116 2. 徐州市药品检验所, 徐州 221006)

摘要 目的: 分析不同药店肉桂饮片的化学成分。方法: 采用气相色谱-质谱法分析 5 批样品挥发油的化学成分。结果: 5 批样品挥发油的含量为 $0.3 \sim 1.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 在挥发油中共鉴定出 45 种化学成分, 其中反式肉桂醛的相对含量为 17.1% ~ 73.9%, 样品 4 和 5 中肉桂酸甲酯的相对含量分别是 45.2% 和 10.5%。结论: 5 批样品的质量有明显的差异, 样品 2、4、5 为桂皮。GC-MS 法能以挥发油中肉桂醛等成分为指标精确地控制肉桂饮片的质量。

关键词: 肉桂饮片; 桂皮; 挥发油; 气相色谱-质谱法; 化学成分; 质量分析

中图分类号: R917 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-1793(2009)08-1256-04

GC-MS analysis of chemical components of Cortex Cinnamomi and Guipi*

ZHANG Gui-zhi¹, ZHANG Shi-nan², MENG Qing-hua¹, WANG Xiao-dong¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuzhou Normal University, Jiangsu, Xuzhou 221116, China

2. Xuzhou Institute for Drug Control, Xuzhou 221006, China)

Abstract Objective To analyse the chemical components of processed Cortex Cinnamomi from different Pharmacy. **Methods** The chemical components of essential oils of the samples were determined by GC-MS. **Results** Contents of essential oils of the samples are between $0.3 \sim 1.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$. 45 chemical components were identified from essential oils of the samples. Relative contents of *trans*-cinnamaldehyde of the samples are between 17.1% - 73.9%, but methylcinnamate of sample No. 4 and 5 are 45.2% and 10.5%. **Conclusion** The quality of the samples are significantly different, and sample No. 2, 4 and 5 are all Guipi. GC-MS can be used to control quality of processed cortex Cinnamomi with cinnamaldehyde etc as in the index more accurately.

Key words processed Cortex Cinnamomi; Guipi; essential oil; GC-MS; chemical component; quality analysis

肉桂为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥树皮^[1]。肉桂具有解痉止痛、解热、扩张血管、抗菌、抗肿瘤及促进免疫等药理作用, 其中的肉桂醛是主要有效成分^[2]。文献报道肉桂挥发油中含量最高的为反式肉桂醛^[3-6]; 其次为乙酸桂酯(肉桂醇乙酸酯)^[3,4]、烯、 α -依兰油烯、 δ -荜澄茄烯^[5]、肉桂醇乙酸酯、烯、 δ -荜澄茄烯^[6]。目前, 樟科多种桂树的皮常冒充肉桂药用, 其中挥发油的含量及油中肉桂醛的含量大多偏低^[2]。为了保证临床用药的安全性和有效性, 本文运用 GC-MS 法分析了 5 批市售肉桂饮片挥发油的化学成分。

1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司); 乙

醚、无水硫酸钠均为分析纯。肉桂样品 1(徐州市恩华药店), 2(徐州市 A 药店), 3(徐州市奎园药店), 4(徐州市 B 药店), 5(徐州市 C 药店)均由第一作者鉴定, 样品 1 和 3 的来源为大叶清化桂 *Cinnamomum cassia* Presl var *macrophyllum* Chun, 2 号为阴香 *C. bumannii* (C. G. & Th. Nees) Bl., 4 号为天竺桂 *C. japonicum* Sieb., 5 号为川桂皮 *C. wilsonii* Gamble.

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 分别取各样品粗粉 60 g 称定重量, 按中国药典 2005 年版^[1]挥发油测定法的甲法提取 5 h, 馏出液用适量乙醚萃取 2 次, 合并乙醚液, 加无水硫酸钠脱水后, 挥尽乙醚, 得淡黄色油液, 1~5 号样品挥发油含量分别为 1.5, 0.6, 1.2, 0.5, 0.3

* 江苏省教育厅项目 (No. 07KJD360211)

第一作者 Tel: (0516) 83898800, 13775988800; E-mail: zgz712@163.com

$\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 备用。

2.2 测定条件 HP-5MS毛细管色谱柱 ($0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$, $0.1 \mu\text{m}$); 载气 (高纯氦气) 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样口温度 280°C , 进样分流比 50:1。初始柱温为 70°C , 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 250°C , 维持 5 min。离子源 EI, 电离能量 70 eV, 离子源温度 230°C , 四极杆温度 150°C , 扫描质量范围为 $30 \sim 550 \text{ amu}$ 。

2.3 GC-MS分析 取各样品挥发油 0.2 mL 于 10 mL 量瓶中, 用乙醚稀释定容, 取 $0.2 \mu\text{L}$ 进样分析, 得总离子流图 (见图 1), 用峰面积归一法计算各组分相对百分含量。5 个样品分别检出 51, 56, 64, 58, 61 个色谱峰, 经计算机 NIST98 质谱库检索, 结合人工解析, 共鉴定了 45 种化学成分, 其保留时间及相对含量等详见表 1。

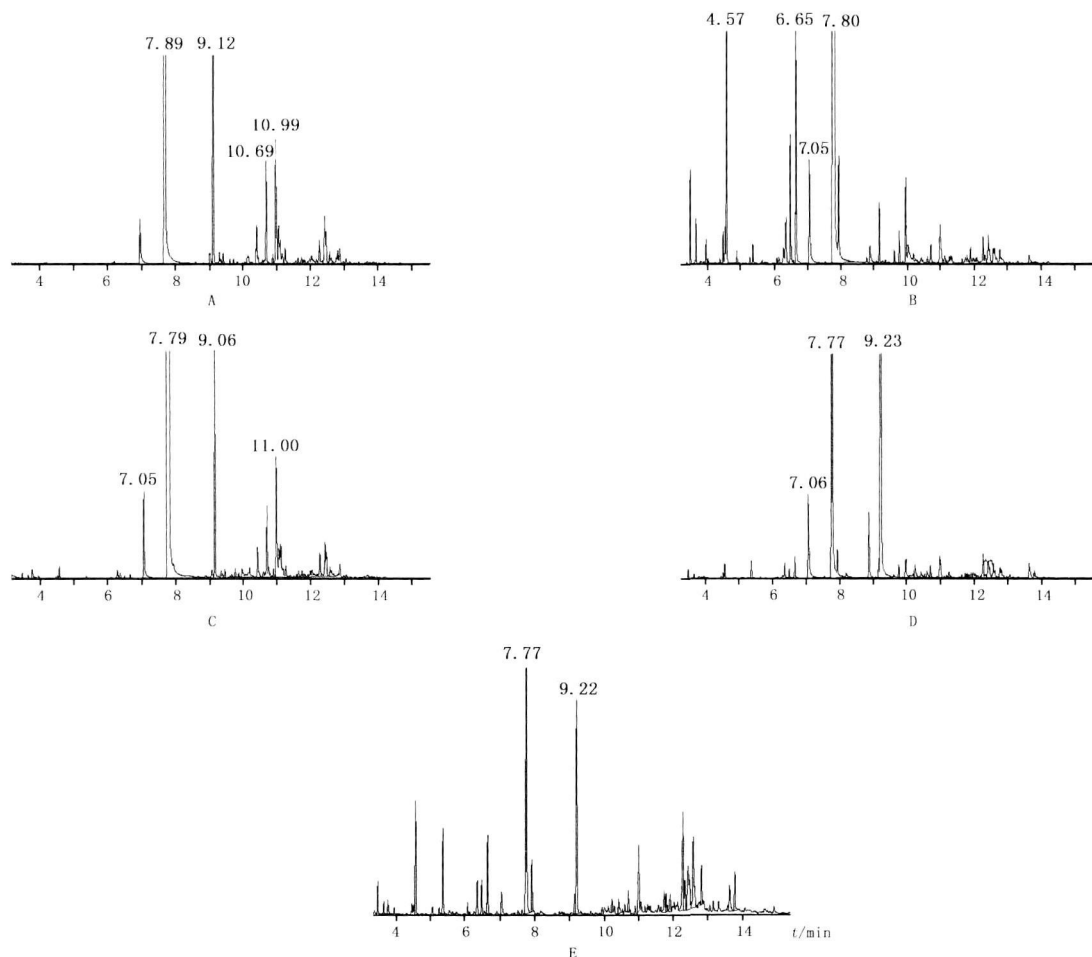


图 1 样品挥发油的总离子流图

Fig 1 Total ion current chromatograms of essential oil

A. 样品 1 (sample No 1) B. 样品 2 (sample No 2) C. 样品 3 (sample No 3) D. 样品 4 (sample No 4) E. 样品 5 (sample No 5)

3 讨论

5 批市售肉桂饮片中仅样品 1 和 3 挥发油含量符合文献不得少于 1.2% ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) 之规定^[1]。表 1 中样品 1 和 3 挥发油相对含量最高的均为反式肉桂醛、 α -烯等, 与文献结果^[5]相近; 样品 2 含量较

高的为反式肉桂醛、桉油精、松油醇等, 与文献结果^[3~6]均有差别; 样品 4 和 5 中含量较高的则为肉桂酸甲酯、反式肉桂醛等, 虽有进一步研究并开发利用的价值, 但其中肉桂醛的相对含量偏低, 为肉桂混淆品。

表 1 1~ 5号样品挥发油成分的相对含量
Tab 1 Relative contents of components of essential oils from sample No 1- 5

编号 (No)	t_R (min)	分子式 (formula)	化合物 (compound)	相对含量 (relative contents) %				
				1	2	3	4	5
1	3.49	$C_{10}H_{16}$	α -蒎烯 (α - pinene)	—	1.31	0.08	0.18	1.19
2	3.65	$C_{10}H_{16}$	樟烯 (camphene)	—	0.66	0.05	0.09	0.47
3	3.77	C_6H_6O	苯甲醛 (benzaldehyde)	0.18	—	0.27	—	0.81
4	4.47	$C_{10}H_{16}$	β - 聚伞花素 (β - cymene)	—	0.50	0.03	0.05	0.46
5	4.52	$C_{10}H_{16}$	<i>D</i> - 柠檬烯 (<i>D</i> - limonene)	—	0.60	0.05	0.14	0.41
6	4.57	$C_{10}H_{18}O$	桉油精 (eucalyptol)	—	6.39	0.21	0.35	4.18
7	5.36	$C_{10}H_{18}O$	β - 芳樟醇 (β - linalol)	—	0.33	0.04	0.47	3.31
8	6.08	$C_{10}H_{18}O$	樟脑 (camphor)	—	0.10	—	—	0.43
9	6.28	$C_9H_{10}O$	氢化肉桂醛 (hydrocinnamaldehyde)	—	0.41	0.23	0.11	—
10	6.35	$C_{10}H_{18}O$	龙脑 (borneol)	0.09	1.08	0.12	0.38	1.59
11	6.48	$C_{10}H_{18}O$	松油醇- 4(terpinen- 4- ol)	—	2.27	0.04	0.25	1.39
12	6.65	$C_{10}H_{18}O$	α - 松油醇 (α - terpineol)	—	4.66	0.07	0.58	3.17
13	7.06	C_9H_8O	顺- 肉桂醛 (cis- cinnamaldehyde)	2.63	2.66	2.23	3.42	1.31
14	7.82	C_9H_8O	反- 肉桂醛 (trans- cinnamaldehyde)	60.15	63.69	73.88	33.31	17.06
15	7.94	$C_{12}H_{20}O_2$	乙酸龙脑酯 (bornyl acetate)	—	1.92	—	1.13	2.08
16	8.87	$C_{10}H_{12}O_2$	丁香酚 (eugenol)	—	0.56	0.06	2.14	—
17	9.13	$C_{15}H_{24}$	环洒惕烯 (cyclosativene)	0.45	—	0.22	—	—
18	9.16	$C_{15}H_{24}$	烯 (copaene)	9.08	1.06	5.43	0.51	0.78
19	9.24	$C_{10}H_{10}O_2$	肉桂酸甲酯 (methyl cinnamate)	—	—	—	45.19	10.48
20	9.77	$C_{15}H_{24}$	β - 丁香烯 (β - caryophyllene)	0.16	0.58	0.20	0.40	—
21	9.97	$C_{11}H_{12}O_2$	肉桂醇乙酯 (cinnamyl acetate)	—	1.85	0.37	0.80	0.32
22	10.03	$C_9H_6O_2$	香豆素 (coumarin)	—	0.91	—	—	0.66
23	10.13	$C_{10}H_{10}O_2$	顺式- 邻甲氧基肉桂醛 (cis- o- methoxy- cinnamaldehyde)	0.28	—	—	0.15	0.62
24	10.19	$C_{15}H_{24}$	α - 丁香烯 (α - caryophyllene)	0.40	0.27	0.47	0.15	—
25	10.25	$C_{11}H_{12}O_2$	肉桂酸乙酯 (ethyl cinnamate)	—	—	—	0.69	0.83
26	10.46	$C_{15}H_{24}$	τ - 依兰烯 (τ - muurolene)	1.35	0.16	0.77	0.39	1.09
27	10.59	$C_{15}H_{24}$	α - 紫穗槐烯 (α - amorphene)	0.17	—	0.16	0.08	—
28	10.61	$C_{11}H_{14}O_2$	异丁香酚甲醚 (isohomogenol)	—	—	—	0.34	—
29	10.77	$C_{15}H_{24}$	α - 依兰烯 (α - muurolene)	3.75	0.38	1.73	0.37	1.17
30	10.89	$C_{15}H_{24}$	τ - 葑澄茄烯 (τ - cadinene)	0.35	—	0.19	0.21	0.35
31	10.99	$C_{15}H_{24}$	δ - 葑澄茄烯 (δ - cadinene)	5.91	1.20	3.14	1.03	—
32	11.01	$C_{15}H_{22}$	氢白菖蒲烯 (calmenene)	—	—	—	—	3.70
33	11.07	$C_{10}H_{10}O_2$	反式- 邻甲氧基肉桂醛 (trans- o- methoxy- cinnamaldehyde)	1.71	—	1.00	—	0.84
34	11.12	$C_{15}H_{24}$	杜松二烯 (cadina- 1, 4 diene)	—	—	1.02	—	0.42
35	11.27	$C_{15}H_{20}$	α - 白菖考烯 (α - calcorene)	0.61	0.12	—	0.20	—
36	11.64	$C_{15}H_{26}O$	丁香烯基乙醇 (caryophyllenyl alcohol)	0.22	0.08	0.16	—	0.34
37	11.92	$C_{14}H_{28}O$	肉豆蔻醛 (myristaldehyde)	—	—	—	—	1.26
38	12.28	$C_{15}H_{26}O$	库贝醇 (cubenol)	1.08	0.61	0.69	0.95	5.96
39	12.34	$C_{15}H_{24}O$	氧化石竹烯 (caryophyllene oxide)	0.18	0.15	—	0.14	0.99
40	12.44	$C_{15}H_{26}O$	τ - 依兰醇 (τ - muurobl)	1.96	0.59	1.00	0.78	5.43
41	12.47	$C_{15}H_{26}O$	δ - 杜松醇 (δ - cadinol)	1.25	0.24	0.65	0.37	5.95
42	12.62	$C_{15}H_{24}$	β - 愈创木烯 (β - guaiene)	—	0.32	—	—	2.20
43	12.88	$C_{15}H_{18}$	卡达烯 (Cadalene)	—	—	0.27	0.32	2.31
44	13.74	$C_{12}H_{14}O_3$	反式对甲基桂皮酸乙酯 (trans- ethyl- p- methoxycinnamate)	0.09	0.28	0.01	0.68	1.69
45	13.79	$C_{14}H_{12}O_2$	苯甲酸苄酯 (benzyl benzoate)	—	—	—	0.26	1.88
合计 (total)				92.05	95.94	94.84	96.61	87.13

4 结论

市售肉桂饮片品种混乱,挥发油中所含成分复杂,故在肉桂种植、销售、使用和科研之前,应准确鉴定其品种。因文献[2]与本实验结果均表明大叶清化桂皮质量较好,有待于增加样品批次进一步考察,以便为其能载入中国药典提供科学依据;其他桂皮中挥发油和油中肉桂醛含量均偏低,不能作为肉桂入药。在测定肉桂饮片挥发油含量^[1]时,对挥发油进行GC-MS分析,则能同时以挥发油的含量和肉桂醛等成分的相对含量为指标准确地评价样品的质量。

参考文献

- 1 ChP(中国药典). 2005. VolI (一部): 91, 275
- 2 XIAO Pei-gen(肖培根), LIDA-peng(李大鹏), YANG Shi-lin(杨世林), et al. Modern Chinese Materia Medica (新编中药志). Beijing(北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社),

2002. 643

- 3 QIU Q in(邱琴), CUI Zhao-jie(崔兆杰), WEI Dong-liang(韦栋梁) et al. On the chemical components of volatile oil of Cortex Cinnamoni(肉桂挥发油化学成分的研究). Acta Univ Tradit Med Sin Pharm Shanghai(上海中医药大学学报), 2003 17(3): 49
- 4 XU Yong(许勇), CHEN Bi-qiang(程必强), DING Jing-kai(丁靖凯), et al. Cultivation of Cinnamomum cassia Presl and analysis of its essential oil(广西肉桂栽培及精油成分). Flavour Fragrance Cosmetics(香料香精化妆品), 2004 (4): 4
- 5 HUANG Ya-fei(黄亚非), HUANG Ji-wei(黄际薇), TAO Ling(陶玲), et al. Chemical components of essential oils of Cinnamomum cassia Presl in different growth year(不同树龄肉桂挥发油的成分比较). J Sun Yat-sen Univ(中山大学学报), 2005 44(1): 82
- 6 FANG Q in(方琴), WEI Gang(魏刚), DING Ping(丁平), et al. Methodological study on GC Fingerprint of volatile oil from Cinnamomum cassia Presl(肉桂GC特征指纹图谱方法学研究). Tradit Chin Drug Res Clin Pharm(中药新药与临床药理), 2006 17(3): 188

(本文于2008年8月6日收到)

欢迎订阅 2009年《药物分析杂志》

《药物分析杂志》是由中国科学技术协会主管,中国药学会主办,中国药品生物制品检定所药物分析杂志编辑部编辑出版的学术性期刊。主要栏目有研究论文、交流、综述等。报道化学药物、中药与天然药物、抗生素、蛋白质、多肽类药物、生物技术药物等的分析、质量标准研究、临床药物分析、药物分析基础理论与实践以及新方法、新技术的应用,并及时报道国家重大研究课题的最新成果。

本刊获2006年、2007年、2008年中国科协精品科技期刊工程项目C类资助。

本刊为我国自然科学核心期刊、中文核心期刊、全国统计源期刊,被国内外主要检索系统收录。

本刊获2009年中国科协精品科技期刊示范项目证书。

本刊坚持质量第一、面向广大读者,以其独具的深度与广度展示我国药物分析的现状与发展。

本刊2005年开始由双月刊改为月刊,大16开本,每期160页,国内外公开发行。每期定价20元,全年定价240元,国内邮发代号:2-237,国外读者请同中国国际图书贸易总公司(中国国际书店,北京399信箱)联系。欢迎广大读者到当地邮局订阅,并欢迎有关专业人员集体订购,价格从优。

本刊已将创刊以来的文章制成光盘,需要者请与本刊联系。

希望为本刊推广发行者,价格另议。

地址:北京市天坛西里2号(100050) 联系人:刘小帅

电话:(010) 67058427 传真:(010) 67012819

编辑部网址:www.ywfxzz.cn 浏览网址:www.nicbp.org.cn E-mail: ywfx@nicbp.org.cn

《药物分析杂志》编辑部