

- the leaves of two *Abies* distributed in the north-east part of China [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 19 (2): 5.
- [5] Yao B J, Hu Y X. Comparative anatomy observation of leaves of conifers [J]. *Acta Phytotaxon Sin* (植物分类学报), 1998, 20(3): 275.
- [6] Cheng J Q, Wei G Y. Anatomy property of wood of conifers [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1957, 6(1): 53.

## 肉桂及其混伪品的 HSGC-MS 的实验比较研究

张海霞, 陈建伟, 吴志平\*  
(南京中医药大学, 江苏 南京 210029)

**摘要:** 目的 比较肉桂及其混伪品的顶空气相指纹图谱, 以此鉴别肉桂药材的真伪。方法 采用顶空气相色谱-质谱 (HSGC-MS) 计算机联用技术, 分别测定肉桂、桂皮、柴桂的指纹图谱并加以比较。结果 肉桂的顶空气相指纹图谱与混伪品桂皮、柴桂有明显区别, 其指纹特征峰位于 10.60, 15.60 min 处, 主要成分为桂皮醛。结论 此方法能有效地鉴别肉桂及其混伪品, 具有快速、准确、操作简单, 不需对样品进行提取分离, 可直接进行测定的特点。

**关键词:** 肉桂; 桂皮; 桂皮醛; 顶空气相色谱-质谱

中图分类号: R282.710.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)01-0076-02

## Comparative experiments in bark of *Cinnamomum cassia* and its adulterants by HSGC-MS

ZHANG Hai-xia, CHEN Jian-wei, WU Zhi-ping  
(Nanjing University of TCM, Nanjing 210029, China)

**Key words** bark of *Cinnamomum cassia* Presl; *C. japonicum* Sied.; *C. tamala* (Buch-Ham.) Nees et Eberm.; cinnamaldehyde; HSGC-MS.

肉桂为常用中药之一, 是樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥树皮。具有补阳、温肾、祛寒、通脉、止痛的功效。肉桂中挥发油的含量较高, 作为辛温类药材其辛香气味是判断肉桂质量优劣的指标之一。其挥发油中含有多种化学成分, 主要含有桂皮醛、醋酸桂皮酯、桂皮酸等成分。鉴于目前市场上肉桂药材质量参差不齐, 混伪品也较多, 故本实验试图通过 HSGC-MS 法对肉桂及其混伪品桂皮、柴桂进行比较研究, 从而得出肉桂的 HSGC 指纹图谱。

### 1 仪器与材料

1.1 仪器: 微型高速万能试样粉碎机; 自制简易顶空进样器; 美国惠普 HP6890 Series GC System-5793 MSD 色质联用仪, 附 MSD 化学工作站软件。

1.2 材料: 肉桂购自南京中西医结合门诊及南京中医药大学门诊部, 经南京中医药大学药学院中药鉴定教研室王春根教授鉴定为肉桂 *C. cassia* Presl 的干燥树皮。桂皮为同属植物天竺桂 *C. japonicum* Sied 的干燥树皮为南京市售品。柴桂为樟科植物柴

桂 *C. tamala* (Buch-Ham.) Nees et Eberm. 的干燥树皮, 产自云南, 由南京中医药大学药学院标本室提供。桂皮醛对照品 (本校中药化学实验室提供)。

### 2 实验方法

2.1 药材的处理: 将样品用小型高速粉碎机在数十秒内粉碎成一定的颗粒, 过 60 目筛, 装于玻璃瓶中保存, 密闭备用。

2.2 样品分析: 取样品粉末约 3 cm<sup>3</sup> 置 10 mL 注射用瓶中, 加橡皮塞密封, 放入 75℃ 自制顶空进样器内。自注射用瓶顶空部分精密抽吸 0.5 mL 顶空气体, 注入气相色谱-质谱联用仪。

2.3 HSGC-MS 条件: 色谱柱: HP-INNOWax (Crosslinked Polyethylene Glycol, 30 m×0.32 mm×0.50 μm); 柱头压: 13.56 psi; 柱温: 程序升温, 60℃ (保持 3 min) 以 12℃/min 的速率上升至 100℃ (保持 1 min), 再以 5℃/min 的速度上升至 150℃ (保持 3 min); 进样口温度: 150℃; 接口温度: 250℃; 载气: He, 4.1 mL/min; 直接进样 (不分流); 进样量: 0.5 mL。

2.4 HP5973 质谱仪分析条件: 质量范围: 50~550, 电离方式 EI, 离子源温度: 230℃, 电子能量: 70 eV, 扫描频率: 2.94 次/min

2.5 顶空进样器条件: 顶空瓶体积: 10 mL; 顶空瓶温度: 75℃; 样品容积: 3 cm<sup>3</sup>; 进样量: 0.5 mL; 平衡时间: 15 min; 进样方式: 气体; 分析时间: 21.33 min

### 3 结果与讨论

3.1 按上述条件测得肉桂、桂皮、柴桂的顶空气相色谱-质谱总离子流图, 分别见图 1~3

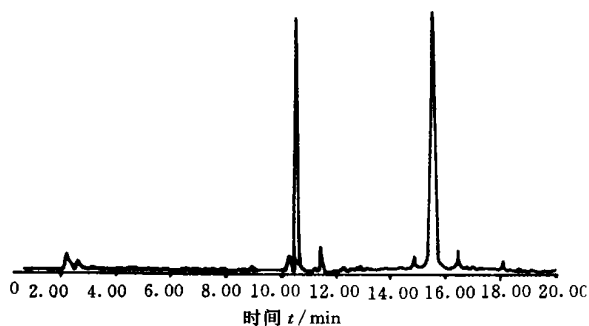


图 1 肉桂的 HSGC-MS 总离子流色谱图

Fig. 1 Total ionic current chromatogram on bark of *C. cassia* by HSGC-MS

由上面各图可以看出, 肉桂、桂皮及柴桂 3 者顶空挥发性组成差异较大, 各成分的贡献率迥异, 肉桂主要为桂皮醛, 它的特征峰分别位于 10.60, 15.60 min 处; 而桂皮的主要特征峰则分别位于 5.36,

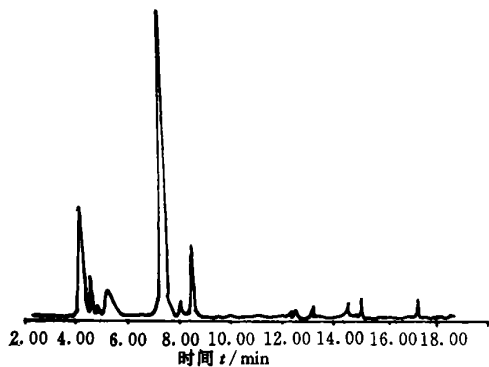


图 2 天竺桂的 HSGC-MS 总离子流色谱图

Fig. 2 Total ionic current chromatogram on bark of *C. japonicum* by HSGC-MS

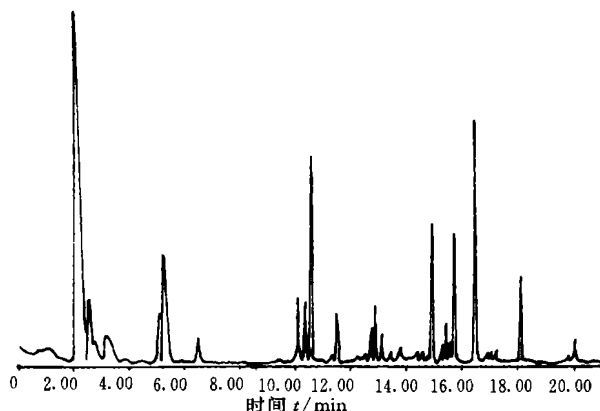


图 3 柴桂的 HSGC-MS 总离子流色谱图

Fig. 3 Total ionic current chromatogram on bark of *C. tamala* by HSGC-MS

2.14, 6.50 min 处; 柴桂的主要特征峰分别位于 2.15, 5.30, 10.58, 14.93, 15.73, 16.47, 18.13 min 处。可见 3 者有很大的区别, 可作为各自的特征谱。

3.2 将肉桂所得质谱碎片图, 用化学质谱谱库进行计算机检索, 比较质荷比数和相对丰度及裂解机理, 进行鉴定。各组分的相对含量可知, 肉桂中主要含有桂皮醛, 含量达 59.53%。

3.3 通过计算机质谱谱库的检索, 可知柴桂的主要成分为  $\alpha$ -蒎烯, 含量达 34.93%; 它的图谱中无桂皮醛的特征峰。桂皮中主要成分桉油精 (eucalyptol) 位于 HSGC 指纹图谱的 5.36 min 处, 含量达 54.50%, 其次为  $\alpha$ -蒎烯, 含量达 19.86%; 与肉桂差别显著, 其顶空气体中桂皮醛的含量甚微。《本草图经》谓: “天竺桂, 生西湖, 功用似桂, 不过烈, ……”。从我们实验结果推测, 两者药性差别可能与成分构成有关。

3.4 桂皮醛是肉桂的镇静、镇痛、解热、抗真菌及抗肿瘤作用的有效成分, 在柴桂、桂皮顶空气体中含量甚微, 说明药性差异较大, 不可替代肉桂药用。

3.5 从上述 HSGC-MS 离子流色谱图可见, 采用 HSGC-MS/SD 法鉴别肉桂及其混伪品, 具有简便、快速、准确的优点, 可广泛用于含挥发性成分中药材的品种与质量监控。

热烈祝贺《中草药》杂志以“双奖期刊”进入中国期刊方阵!