

不同产地肉桂及桂枝中有效成分量的分析

尹亮亮, 刘子琛, 李 慧, 王 弘, 陈世忠

(北京大学药学院 中药研究室, 北京 100083)

桂枝为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥幼嫩枝条, 肉桂为其干燥树皮或粗枝皮, 主产于广东、广西, 始载于《神农本草经》, 具有发汗解肌、温通经脉、助阳化气和缓冲降气的功效^[1]。《中国药典》2005 年版仅有 TLC 鉴别, 本实验建立 HPLC 法同时测定桂枝及肉桂中香豆素、桂皮酸和桂皮醛的量。结果表明该法简便、准确, 重现性好, 可有效地控制桂枝药材的质量。并用此法测定了广西、广东和海南不同产地及药用部位的 45 个桂枝和肉桂样品中的 3 个有效成分的量。

1 仪器与试剂

岛津 LC-10A 高效液相色谱仪; SPD-10Avp 紫外检测器; GS2010 色谱数据工作站。

对照品桂皮醛(批号 110710-200212)、桂皮酸(批号 110786-200403)均为中国药品生物制品检定所提供; 香豆素(批号 970601)沈阳市试剂三厂生产; 桂皮醇(批号 010306)北京化学试剂公司提供。

药材由广西、广东和海南省的不同县市采集, 经北京大学药学院中药研究室陈世忠副教授鉴定。乙腈、甲醇为色谱纯, 其余试剂为分析纯。

2 方法与结果

2.1 色谱条件: 色谱柱为迪马公司 DiamonsilTMC₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-乙腈-0.3%磷酸(15:35:60); 体积流量: 1.0 mL/min; 检测波长: 285 nm; 柱温: 室温。

2.2 对照品溶液的制备: 精密称取香豆素对照品 3 mg、桂皮酸对照品 1.0 mg、桂皮醛对照品 10.5 mg、桂皮醇 4.0 mg, 置 50 mL 棕色量瓶中, 加甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀, 制成对照品溶液。精密吸取对照品溶液 0.25、0.5、1.0、2.0、4.0 mL, 分别置于 10 mL 棕色量瓶中, 加入甲醇稀释至刻度, 摇匀, 制成系列质量浓度对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备: 取供试品细粉 1.0 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 mL, 称质量, 超声提取 30 min, 取出, 待冷却后称质量, 加甲醇补足减失质量, 用 0.45 μm 微孔滤膜滤过, 取续

滤液备用。即得供试品溶液。

2.4 标准曲线和线性范围: 将 2.2 项下制得的混合对照品溶液, 精密吸取 10 μL, 注入液相色谱仪中, 以上述色谱条件进行分析, 测定峰面积。以进样量 (Y) (μg) 对峰面积 (X) 绘制标准曲线, 回归方程分别为: 桂皮醛 $Y = 9.7594 \times 10^{-8} X - 2.6179 \times 10^{-3}$, $r = 0.9999$; 桂皮酸 $Y = 1.3799 \times 10^{-7} X - 2.3813 \times 10^{-4}$, $r = 0.9998$; 香豆素 $Y = 2.2269 \times 10^{-7} X - 1.1536 \times 10^{-3}$, $r = 0.9999$ 。结果表明, 桂皮醛在 0.0533~0.8528 μg, 桂皮酸在 0.00471~0.07536 μg, 香豆素在 0.0155~0.2480 μg 线性关系良好。

2.5 精密度试验: 取供试品(广西容县县底镇)1.0 g, 按 2.3 项下制备供试品溶液, 然后精密吸取上述供试品溶液 1 mL, 置 10 mL 棕色量瓶中, 加入甲醇至刻度。精密吸取 5 μL, 注入液相色谱仪中, 连续进样 5 次, 测定; 分别计算桂皮醛、桂皮酸、香豆素的相对标准偏差, 其 RSD 分别为: 0.89%、1.53%、1.46% ($n=5$), 结果表明仪器精密度良好。

2.6 稳定性试验: 取供试品(广西容县县底镇)1.0 g, 按 2.3 项下制备供试品溶液, 然后精密吸取上述样品溶液 1 mL, 置 10 mL 棕色量瓶中, 加入甲醇至刻度。精密吸取 5 μL, 分别于 0、2、4、6、8 h 进样, 记录峰面积; 计算桂皮醛、桂皮酸、香豆素 RSD 分别为: 1.12%、2.81%、2.12% ($n=6$), 结果表明供试品溶液在 8 h 稳定性良好。

2.7 重现性试验: 取供试品(广西容县县底镇)6 份, 每份 1.0 g, 按 2.3 项下制备, 取该溶液 1 mL 至 10 mL 棕色量瓶中, 加入甲醇至刻度。分别精密吸取各供试品溶液 10 μL 进样, 在上述色谱条件下分析, 计算桂皮醛、桂皮酸、香豆素的量, 桂皮醛、桂皮酸、香豆素的 RSD 分别为 1.76%、1.42%、1.03% ($n=6$)。

2.8 回收率试验: 取供试品(广西密县县底镇)5 份, 每份 1.0 g, 分别精密加入 1 倍量对照品溶液, 即分别加桂皮醛对照品 20.1917 mg, 桂皮酸 0.3854 mg, 香豆素 2.3373 mg, 按照 2.3 项下方法制备供

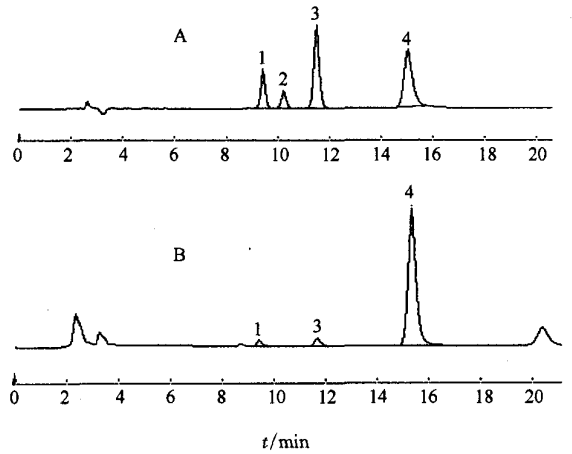
试品溶液,在上述色谱条件下分析,计算回收率,结果桂皮醛平均回收率为 99.17% (n=5);桂皮酸平均回收率为 100.64% (n=5);香豆素平均回收率为 96.37% (n=5)。

2.9 样品分析:取供试品溶液及对照品溶液各进样 10 μL,按上述色谱条件进行分析,记录色谱图(见图 1)。测定结果见表 1。结果表明在所测得 45 个样品中,桂皮醇的量均极低,所以本试验测了香豆素、桂皮酸、桂皮醛 3 个有效成分的量。

3 讨论

3.1 本实验用 HPLC 法对不同产地、不同药用部位的 45 个桂枝及肉桂样品中的桂皮醛、桂皮酸和香豆素进行了量的比较,为合理利用桂枝及肉桂资源,进一步控制桂枝及肉桂的质量标准提供了参考。

3.2 广西是我国肉桂的主产区 and 道地产区,在对广西商品肉桂的量测定中,其蛤蟆桂的桂皮醛量尤其高,广西藤县罗坪蛤蟆桂中桂皮醛量达 50.9810mg/g,而



1-香豆素 2-桂皮醇 3-桂皮酸 4-桂皮醛
1-coumarin 2-cinnamomic 3-cinnamic acid 4-cinnamaldehyde

图 1 对照品(A)及桂枝药材(B)HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC Chromatograms of reference substances (A) and *Ramulus Cinnamomi* sample (B) from Guangxi

表 1 不同产地桂枝及肉桂中桂皮醛、桂皮酸及香豆素的测定 (n=3)

Table 1 Determination of coumarin, cinnamic acid, and cinnamaldehyde in *Ramulus Cinnamomi* and from different habitats of China (n=3)

商品名	来源	香豆素/(mg·g ⁻¹)	桂皮酸/(mg·g ⁻¹)	桂皮醛/(mg·g ⁻¹)
广西 西江桂	岑溪市筋竹镇	0.798 5	0.856 1	13.007 8
肉桂	岑溪市筋竹镇南	4.555 6	0.296 7	31.499 2
清化桂	岑溪市筋竹镇黄陵村	3.352 2	0.343	22.362 4
西江桂	岑溪市筋竹镇黄陵村	0.048 1	0.158 9	20.223 9
桂枝皮	容县县底镇蓝塘村	1.930 6	0.244 5	27.277 5
桂枝尖	容县县底镇蓝塘村	2.597 7	0.394 8	19.669 6
肉桂	容县县底镇	1.835 1	0.211 2	24.804 3
桂碎	容县县底镇	2.443 6	0.352 2	12.764 9
桂皮	容县县底镇蓝塘村	3.338 4	0.692 4	32.015 4
肉桂	容县县底镇(2005-03 采收)	0.208 3	0.209 9	19.400 1
桂枝片	容县县底镇蓝塘村	2.200 5	0.293 9	28.805 6
肉桂皮	藤县罗坪	1.115 9	0.302 3	26.419 3
肉桂	藤县罗坪	0.776 5	1.959 4	31.389 0
蛤蟆桂	藤县罗坪	1.552 0	0.509 8	50.981 0
蛤蟆桂	防城那堪(2005-04 采收)	0.096 3	0.424 6	35.849 1
蛤蟆桂	防城那堪(2004-04 采收)	0	0.467 9	23.949 0
蛤蟆桂	防城那堪	0.066 8	0.490 4	24.711 2
白桂皮	防城那梭东山	0.166 3	0.256 8	29.390 2
蛤蟆桂	防城那梭东山	0.383 2	0.386	31.712 1
肉桂	防城	0.151 0	0.634 3	23.119 1
锡兰肉桂(小枝)	广西林业科学研究院	0.044 3	0.276 7	18.881 9
锡兰肉桂(大枝)	广西林业科学研究院	0.170 9	0.443 1	23.367 1
肉桂(蛤蟆桂)	平南平山镇	0.781 1	0.520 2	38.693 0
肉桂	平南平山镇	0.391 6	0.463 6	36.934 7
板桂(糠桂)	平南平山镇	2.148 8	0.562 1	23.878 5
板桂	平南	0.199 6	0.944 0	28.559 5
肉桂	博白县江宁镇	0.121 8	0.274 3	10.754 7
板桂	梧州市近郊	0.059 3	0.581 1	17.650 7
桂碎	梧州市近郊	1.076 8	0.648 6	21.418 8
桂枝	梧州市近郊	0.507 0	0.972 9	11.602 3
肉桂	梧州市近郊	1.109 1	0.613 5	18.086 6

续表 1

商品名	来源	香豆素/(mg·g ⁻¹)	桂皮酸/(mg·g ⁻¹)	桂皮醛/(mg·g ⁻¹)
广东 兰屿肉桂(上部)	深圳花卉大世界	0	0	2.093 1
兰屿肉桂(下部)	深圳花卉大世界	0	0	0.372 4
肉桂 2 年	高要市禄步镇黄田堡乡坑口村	0.784 8	0.307 5	29.887 6
桂皮 1 年	高要市禄步镇黄田堡	0.318 8	0.208	22.471 7
桂皮 1 年	高要市小湘汉塘村	0	0.335 4	27.536 9
肉桂 1 年	高要市小湘汉塘村	0.527 4	0.522 9	28.891 3
肉桂 1 年	高要市小湘镇汉塘村委新围村	0.167 8	0.217 8	17.274 4
桂皮	肇庆市德庆县高良镇都洪村委	0.167 3	0.316 7	26.561 8
桂皮 3 年	肇庆市德庆县高良	0.113 3	0.788 5	42.069 9
桂皮 1 年	肇庆市德庆县回龙	0.197 6	0.163 4	18.080 4
肉桂 1 年	肇庆市德庆县回龙镇滨村渡口村	0.415 3	0.357 9	23.633 4
肉桂	广宁市	0.663 9	0.284 2	27.914 3
海南 大叶清化桂	万宁市兴隆药用植物研究所药用植物园	0.812 6	0.560 6	27.69 2
锡兰桂	万宁市兴隆药用植物研究所药用植物园	0.050 2	0.318 1	8.379

且皮厚重的药材桂皮醛量较高,但香豆素和桂皮酸的量则无明显变化,药材的商品等级与桂皮醛的量高低有一定的相关性,而桂皮酸和香豆素的量与药材的商品等级无相关性。

3.3 广东与广西栽培肉桂的技术不同,广东的肉桂从外观看来皮较薄,但实际桂皮醛的量却并不低,尤其是多年生肉桂的品质很好,所以广东肇庆及高要地区可以考虑改进栽培技术,建立优良的肉桂栽培基地,为我国医药市场拓宽肉桂药材的来源。

3.4 贮存时间对药材中有效成分的量有明显的影响,贮存时间越长,桂皮醛和香豆素的量均明显下降,这是因为桂皮醛和香豆素均易氧化,而且桂皮醛易挥发,所以肉桂药材的贮存应密闭隔绝空气。

3.5 清化桂原产于越南的清化地区,是世界上著名的肉桂产地,其商品清化桂在世界上很著名,我国从 20 世纪 50 年代初从越南引种成功,但在我国生长的清化桂,品质明显不如越南产的清化桂,其质量与

国产的一般肉桂质量相当。

3.6 锡兰桂是原产于斯里兰卡的著名肉桂品种,其品质优良,我国也曾进行过引种栽培,并获得成功,但从分析的结果看,其质量也与国产的一般肉桂质量相当。

3.7 本实验所用药材是由本实验室人员亲自采集的新鲜药材,故测得桂皮醛的量较以往研究中测得的量^[2,3]高很多,估计是以往研究中所用药材放置时间较长,桂皮醛作为易挥发成分,损失较大。本法为桂枝及肉桂量的测定提供了新的参考。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol. 1. 2005.
- [2] Wang Y. HPLC Determination of three main components in *Ramulus cinnamomi* [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2003, 23(2): 130.
- [3] Yang S. RP-HPLC Determination of 4 active components in *Ramulus cinnamomi* [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2004, 24(2): 145.

HPLC 法测定不同产地红景天属植物中红景天苷

安伟建¹, 陈冠¹, 王文彤¹, 陶遵威¹, 刘伟新²

(1. 天津市医药科学研究所, 天津 300020; 2. 新疆药品检验所, 新疆 乌鲁木齐 830002)

现代药理学研究表明,红景天属植物红景天所含的活性成分红景天苷具有显著的抗疲劳和抗缺氧作用,是目前研究开发抗疲劳、抗缺氧、抗衰老药物和保健品的重要原料^[1]。红景天属植物全世界有 90 余种,我国有 70 多种。主要分布于东北、华北、西北及西南等地,在我国的新疆、西藏也有分布。由于产

地不同、品种不同,红景天苷量亦有不同^[2,3]。本实验采用 HPLC 法测定了四川、新疆、西藏地区的 7 种红景天根茎中红景天苷的量^[4],其中有的品种是首次报道,为考察和合理利用我国丰富的红景天资源提供依据。

1 实验材料