

不同产地肉桂质量及炮制过程成分变化研究

梅菊¹,吴涛¹,李强¹,
刘洋¹,殷涛¹,廖香莲^{1,2},孙代华¹,胡力飞^{1,3*}

¹湖北省中药配方颗粒工程技术研究中心,黄石 435100; ²湖北师范大学生命科学学院,黄石 435002;

³湖北工业大学教育部工业发酵省部共建协同创新中心,武汉 430068

摘要:建立了肉桂指纹图谱和5种有效成分的含量测定方法,对不同产地28批肉桂药材差异及炮制前后的成分变化进行了研究。采用超高效液相色谱法建立了肉桂指纹图谱并对共有峰进行了指认,采用OriginPro 2023软件对28批样品指纹图谱进行了聚类分析和主成分分析,聚类分析的样本和共有峰分类情况与主成分分析情况相近,其中阳春市、肇庆市高要区、防城港市和贵港市样本分类较为集中,采用SIMCA14.1软件进行了正交偏最小二乘判别分析,可实现对广东、广西两省/自治区肉桂的有效区分。通过香豆素、肉桂醇、肉桂酸、桂皮醛、2-甲氧基桂皮醛及挥发油的含量测定对炮制前后的肉桂样本进行对比分析,结果表明,药材与饮片5个成分和挥发油含量均值较为相近,肉桂炮制过程的成分差异较小;且各批次间桂皮醛、肉桂酸和肉桂醇的整体变化趋势相近,2-甲氧基桂皮醛和香豆素的变化趋势相近,与化学计量学分析结果一致。本研究可为肉桂产地选择、质量研究提供参考。

关键词:肉桂;炮制;桂皮醛;化学计量学;含量测定

中图分类号:R283;R284.1

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2024)3-0377-12

DOI:10.16333/j.1001-6880.2024.3.002

Study on the quality of Cinnamomi Cortex from different origins and the changes of components in the processing process

MEI Ju¹, WU Tao¹, LI Qiang¹, LIU Yang¹,
YIN Tao¹, LIAO Xiang-lian^{1,2}, SUN Dai-hua¹, HU Li-fei^{1,3*}

¹Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of Traditional Chinese Medicine Formula Granules, Huangshi 435000, China;

²College of Life Science, Hubei Normal University, Huangshi 435002, China;

³Cooperative Innovation Center of Industrial Fermentation (Ministry of Education & Hubei Province), Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China

Abstract: The fingerprint of Cinnamomi Cortex was established by ultra high performance liquid chromatography (UPLC) and the common peaks were identified. The cluster analysis (CA) and principal component analysis (PCA) of 28 batches of samples were carried out by OriginPro 2023 software. The classification of samples and common peaks of CA is similar to that of PCA, among which the sample classification of Yangchun City, Gaoyao District of Zhaoqing City, Fangchenggang City and Guigang City is more concentrated. Orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) was carried out by using SIMCA14.1 software, which can effectively distinguish Cinnamomi Cortex from Guangdong and Guangxi provinces. The samples of Cinnamomi Cortex before and after processing were compared and analyzed by determining the content of coumarin, cinnamyl alcohol, cinnamic acid, cinnamaldehyde, 2-methoxycinnamaldehyde and volatile oil. The results showed that the average content of five components and volatile oil between medicinal materials and decoction pieces were similar, and there was little difference in the composition of Cinnamomi Cortex in the processing process. The overall change trends of cinnam-

dehyde, cinnamic acid and cinnamyl alcohol were similar, and the changes of 2-methoxycinnamaldehyde and coumarin were similar, which were consistent with the results of chemometrics analysis. This study can provide reference for the selection of origins and quality research of Cinnamomi Cortex.

Key words: Cinnamomi Cortex; processing; cinnamaldehyde; chemometrics; content determination

肉桂为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥树皮,多于春、秋季剥取,阴干,始载于《神农本草经》,为我国应用非常广泛的药食同源药材,有“补火助阳,引火归元,散寒止痛,温通经脉”的功效^[1]。现代药理学研究表明,肉桂具有降血糖、降血脂、抗肿瘤、抗氧化、抗菌、抗病毒、减轻胃损伤、改善学习记忆能力等多种药理作用^[2-12];肉桂中含有挥发油、黄酮、倍半萜、多糖等多种成分,其中挥发性成分为其主要功效成分^[13];作为有祛寒作用的传统中药,肉桂还可激活棕色脂肪组织,通过上调产热蛋白的表达显著增加非寒颤产热^[14,15]。

肉桂的炮制方法为除去杂质及粗皮。《雷公炮炙论》《本草经集注》《太平圣惠方》明确了去粗皮、去削上虚软甲错、去皱纹等制法,《太平惠民和剂局

方》则称“去皮,不见火”,称肉桂去皮与否视功效而定^[16]。肉桂去粗皮前后的功效往往与其中的化学成分相关,本文主要以广东阳春、云浮、肇庆及广西防城港、贵港的肉桂为研究对象,通过多指标成分评价肉桂原料产地,并对不同产地肉桂炮制过程中的成分变化进行分析,可为肉桂产地选择、质量评价等研究工作提供参考。

1 材料与试剂

1.1 实验材料

本次研究所用 28 批不同产地肉桂药材由劲牌持正堂药业有限公司高级工程师殷涛于 2022 年 11 月采集,具体采集产地信息见表 1,样本经湖北师范大学张新潮副教授鉴定均为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥树皮。

表 1 肉桂样品产地信息
Table 1 Origin information of Cinnamomi Cortex samples

编号 No.	产地来源 Origin	编号 No.	产地来源 Origin
S1	广东省阳春市	S15	广东省肇庆市高要区
S2	广东省阳春市	S16	广东省肇庆市高要区
S3	广东省阳春市	S17	广东省肇庆市高要区
S4	广东省云浮市罗定市	S18	广东省肇庆市高要区
S5	广东省云浮市罗定市	S19	广西壮族自治区防城港市防城区
S6	广东省云浮市罗定市	S20	广西壮族自治区防城港市防城区
S7	广东省云浮市郁南县	S21	广西壮族自治区防城港市防城区
S8	广东省云浮市郁南县	S22	广西壮族自治区防城港市防城区
S9	广东省云浮市郁南县	S23	广西壮族自治区防城港市防城区
S10	广东省肇庆市德庆县	S24	广西壮族自治区防城港市防城区
S11	广东省肇庆市德庆县	S25	广西壮族自治区贵港市平南县
S12	广东省肇庆市德庆县	S26	广西壮族自治区贵港市平南县
S13	广东省肇庆市德庆县	S27	广西壮族自治区贵港市平南县
S14	广东省肇庆市高要区	S28	广西壮族自治区贵港市平南县

1.2 实验试剂

乙腈(色谱级,美国 Fisher chemical 公司);香豆素(批号:240034-202111,含量 98.00%,上海鸿永生物科技有限公司);肉桂醇(批号:180011-202207,含量 99.67%,上海鸿永生物科技有限公司);肉桂酸

(批号:110786-201604,含量 98.80%,中国食品药品检定研究院);桂皮醛(批号:110710-202223,含量 98.80%,中国食品药品检定研究院);2-甲氧基桂皮醛(批号:AF21060951,含量 99.84%,成都埃法生物科技有限公司);水为超纯水;其余试剂为分析纯。

1.3 仪器与设备

Agilent 1290 超高效液相色谱仪(美国安捷伦有限公司);Agilent ZORBAX SB-Aq RRHT 液相色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm)(美国安捷伦有限公司);XS-105DU 电子分析天平(梅特勒托利多科技有限公司)。

2 方法与结果

2.1 指纹图谱的建立

2.1.1 色谱条件

色谱柱:Agilent ZORBAX SB-Aq RRHT(2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm);流动相:乙腈(A)-0.1% 磷酸(B),梯度洗脱(0~4 min, 15%→22% A; 4~6 min, 22% A; 6~12 min, 22%→55% A);检测波长为265 nm;进样量2 μL;流速为0.4 mL/min;柱温30 °C。

2.1.2 溶液制备

2.1.2.1 供试品溶液制备

取肉桂药材粉末(过3号筛)约0.10 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入70%甲醇50 mL,称定重量,超声处理(功率350 W,频率35 kHz)30

min,再称定重量,用70%甲醇补足减失的重量,摇匀,滤过,取续滤液,即得。

2.1.2.2 对照品溶液制备

精密称取香豆素、肉桂醇、肉桂酸、桂皮醛、2-甲氧基桂皮醛对照品10.98、11.61、10.30、49.01、11.10 mg至10、10、10、50、10 mL容量瓶中,加甲醇配成香豆素、肉桂醇、肉桂酸、桂皮醛、2-甲氧基桂皮醛浓度分别为1.076、1.157、1.018、0.969 4、1.108 mg/mL的对照品储备液;分别精密吸取5个对照品储备液1、1、1、10、4 mL置20 mL容量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,即得混合对照品工作液。

2.1.3 专属性试验及共有峰的指认

精密吸取供试品(S1)、对照品、空白溶液(70%甲醇溶液)适量,在“2.1.1”项下色谱条件进样测定,结果如图1。由此可知,各成分色谱峰分离度均大于1.5,空白无干扰,表明该方法专属性良好。与对照品保留时间比对,确认峰6~10分别为香豆素、肉桂醇、肉桂酸、桂皮醛、2-甲氧基桂皮醛。

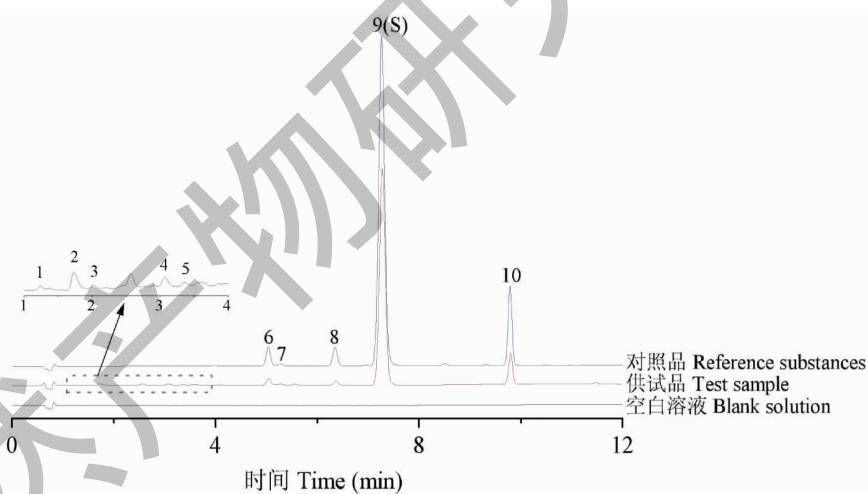


图1 对照品及肉桂样品 UPLC 色谱图

Fig. 1 UPLC chromatograms of reference substances and Cinnamomi Cortex sample

注:6:香豆素;7:肉桂醇;8:肉桂酸;9(S):桂皮醛;10:2-甲氧基桂皮醛。Note:6:Coumarin;7:Cinnamyl alcohol;8:Cinnamic acid;9(S):Cinnamaldehyde;10:2-Methoxycinnamaldehyde.

2.1.4 方法学考察

2.1.4.1 精密度试验

取肉桂供试品(S1)粉末,按“2.1.2.1”项下方法制备供试品溶液,按“2.1.1”项下色谱条件测定6次,以峰9(桂皮醛)为参照峰S,结果显示各共有峰相对保留时间和相对峰面积RSD值分别为0.02%~0.95%和0.11%~1.0%,均小于2.0%,表明仪

器精密度良好。

2.1.4.2 重复性试验

取同一批肉桂供试品(S1)粉末,按“2.1.2.1”项下方法制备成6份供试品溶液,按“2.1.1”项下色谱条件测定,以峰9(桂皮醛)为参照峰S,结果显示各共有峰相对保留时间和相对峰面积RSD值分别为0.02%~1.0%和0.15%~1.1%,均小于

2.0%，表明该方法重复性良好。

2.1.4.3 稳定性试验

取“2.1.4.2”项下供试品溶液，按“2.1.1”项下色谱条件分别在0、2、4、6、8、10、24 h测定，以峰9（桂皮醛）为参照峰S，结果显示各共有峰相对保留时间和相对峰面积RSD值分别为0.03%~0.29%和0.17%~1.2%，均小于3.0%，表明供试品溶液在24 h内稳定性良好。

2.1.5 相似度评价

取28批肉桂样品按上述方法测定并记录色谱

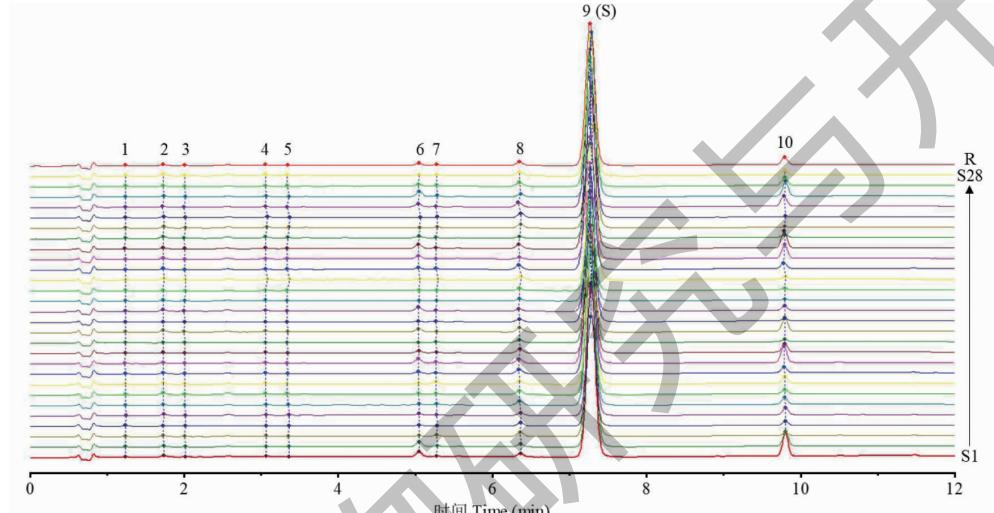


图2 28批肉桂UPLC指纹图谱

Fig. 2 UPLC fingerprints of 28 batches of Cinnamomi Cortex

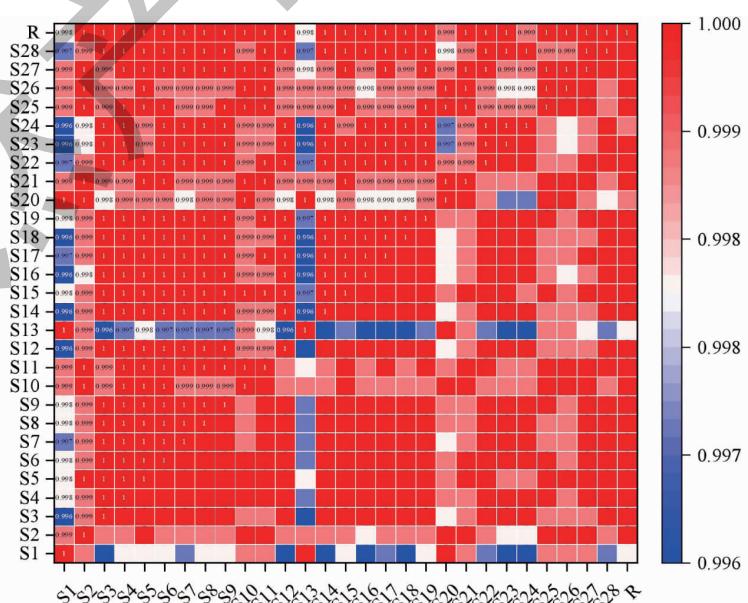


图3 28批肉桂UPLC指纹图谱相似度评价结果

Fig. 3 UPLC fingerprint similarity evaluation results 28 batches of Cinnamomi Cortex

图，将色谱图导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012版)”，采用中位数法及多点校正后进行色谱峰匹配，共标定了10个共有峰，分别生成肉桂样品的叠加图谱和对照指纹图谱(见图2)。与对照品比对指认了其中5个色谱峰，分别为香豆素(6号峰)、肉桂醇(7号峰)、肉桂酸(8号峰)、桂皮醛(9号峰)、2-甲氧基桂皮醛(10号峰)。计算28批样品指纹图谱与对照指纹图谱的相似度，相似度均在0.996及以上(见图3)，表明各批样品有较好的一致性，所建立的指纹图谱可用于评价肉桂的质量。

2.2 化学计量学研究

2.2.1 聚类分析(CA)

以共有峰面积为变量,采用OriginPro 2023软件将28批肉桂的共有峰面积进行聚类分析,以ward聚类方法结合Euclidean距离计算对28批肉桂样品进行聚类分析,以ward聚类方法结合Pearson相关性对10个共有峰进行聚类分析,聚类分析结果见图4。结果表明,样品可被分为3类,大部分防城港样本(S19~S22、S24)及肇庆市高要区样本(S14、S16~S18)及其他少量样本聚为一类,大部分广西贵港样本(S26~S28)和部分广东云浮(S5、S7、S8)、广东

肇庆样本(S10、S11)聚为一类,广东阳春样本(S1~S3)与其他样本(S12、S23、S25)聚为一类,其中广东阳春、肇庆市高要区及广西防城港、贵港样品分类较为集中,而广东云浮市和肇庆市德庆县样品分类相对分散。10个峰可被分为4个组别,香豆素和2-甲氧基桂皮醛聚为一组,肉桂醇、肉桂酸、桂皮醛聚为一组,峰2~5聚为一组,峰1为一组;从聚类热图中可见,原料分类与聚为一类的色谱峰有一定相关性,表明不同产地肉桂原料存在一定成分差异,可通过所含化学成分进行区分。

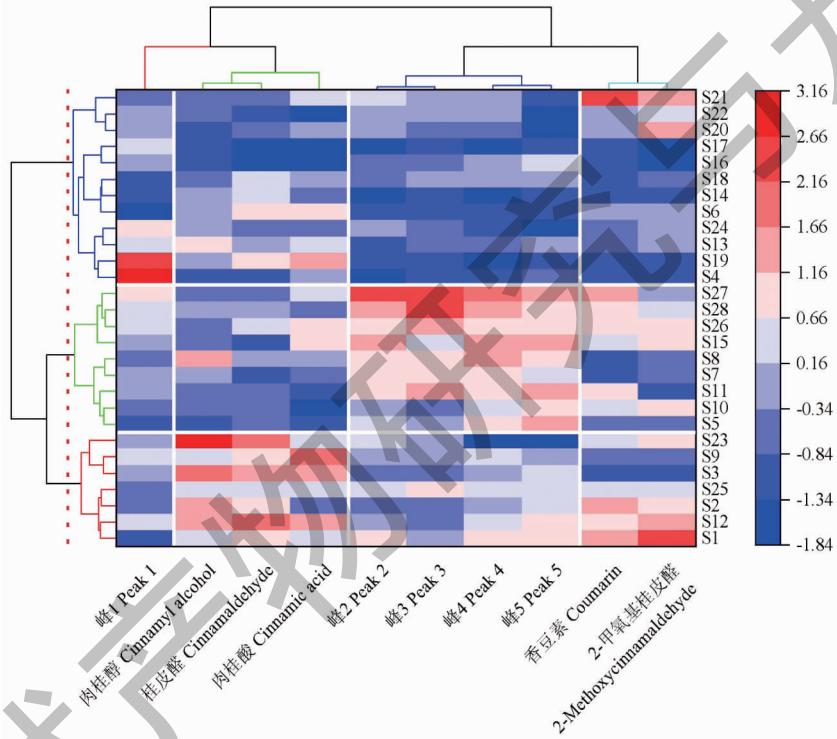


图4 28批肉桂聚类分析评价结果

Fig. 4 Evaluation results of cluster analysis of 28 batches of Cinnamomi Cortex

2.2.2 主成分分析(PCA)

采用Origin Pro 2023软件对10个共有峰面积进行主成分分析,计算相关矩阵的特征值、特征向量和分值。确定了特征值 >1 的4个主成分,4个主成分的累计方差贡献率为87.15%,并以PC1、PC2、PC3绘制28批次肉桂样本的双标图(见图5)。第一主成分(PC1)解释了总方差的39.19%,信息主要来自于峰2~5及香豆素,与这几个成分均呈正相关;第二个主成分(PC2)解释了总方差的24.21%,信息主要来自于肉桂醇、肉桂酸和肉桂醛,并均呈正相关;第三个主成分(PC3)解释了总方差的

12.72%,信息主要来自于峰1、香豆素和2-甲氧基桂皮醛,与峰1呈正相关,与香豆素和2-甲氧基桂皮醛呈负相关;第四个主成分(PC4)解释了总方差的11.03%,信息主要来自于峰1且呈正相关。广西防城港、贵港、广东阳春及部分肇庆样本分布较为集中,云浮及部分肇庆样本分布相对分散,但分布仍有一定规律,可能受其他相近的样本的影响了其分类,而各变量主成分载荷情况则与“2.2.1”中色谱峰的聚类分析结果相似;肉桂样本主成分分析情况与聚类分析结果相近。

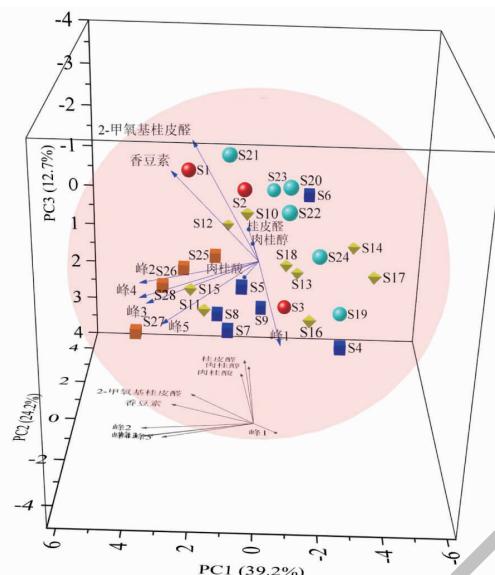


图 5 PCA 双标图

Fig. 5 PCA biplot

2.2.3 正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)

采用 SIMCA14.1 软件对样本及 10 个共有峰变量进行 OPLS-DA 分析, 结果表明, 通过 OPLS-DA, 各市县分类模型拟合效果不佳, 但可实现对广东、广西两省肉桂的有效区分。分析中的自变量拟合指数(R^2X)为 0.864, 因变量拟合指数(R^2Y)为 0.833, 模型预测指数(Q^2)为 0.629, R^2 和 Q^2 均超过了 0.5, 表明该模型拟合结果可接受; 同时通过 200 次置换检测, Q^2 回归线与纵轴的相交点小于 0, 说明模型不存在过拟合, 所建立的模型有效, 认为该结果可用于肉桂产地对比分析, 相关分析结果如图 6、图 7 所示。结果表明, OPLS-DA 将肉桂样本分为两类,

所生成的变量 VIP 图 8 所示, 并以 VIP 大于 1 为阈值, 筛选出 5 个贡献值较大的成分, 依次为香豆素、峰 3、峰 5、2-甲氧基桂皮醛和峰 2, 判断其为区分广东、广西样本的代表性差异成分; 成分差异可能与两省药材种植环境的不同相关。

2.3 药材含量测定

结合上述分析及峰面积情况, 确定对肉桂中香豆素、2-甲氧基桂皮醛、肉桂醇、肉桂酸、桂皮醛 5 个成分进行含量测定。

2.3.1 线性关系考察

将“2.1.2.2”项下混合对照品工作液分别稀释 2、5、10、50、200、1 000 倍后各进样 2 μL , 进样测定,

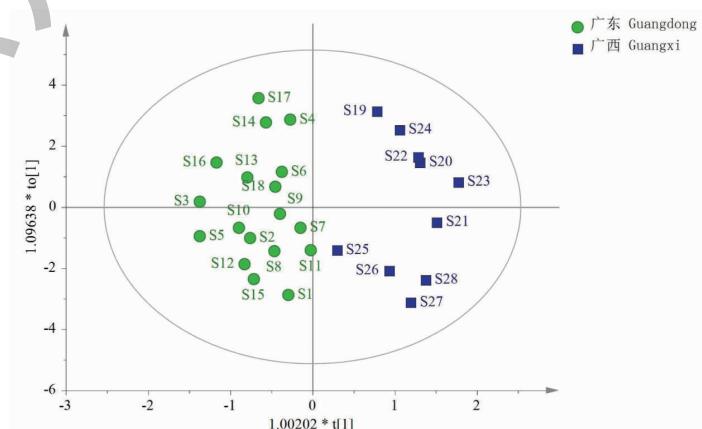


图 6 OPLS-DA 得分图

Fig. 6 OPLS-DA score plot

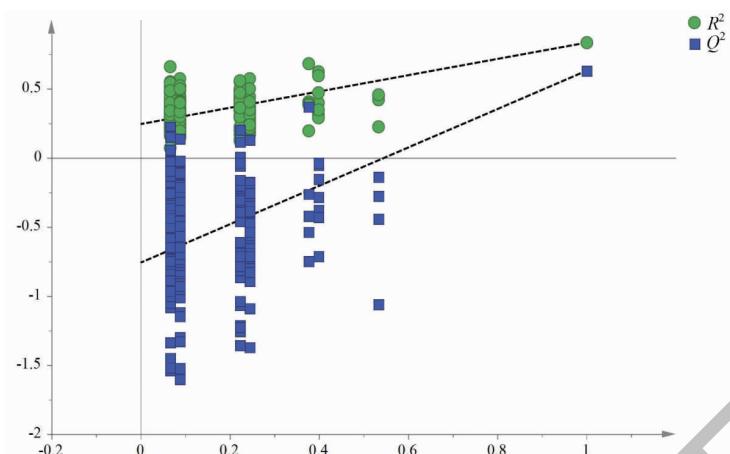


图 7 OPLS-DA 模型置换验证图
Fig. 7 OPLS-DA model permutation test diagram

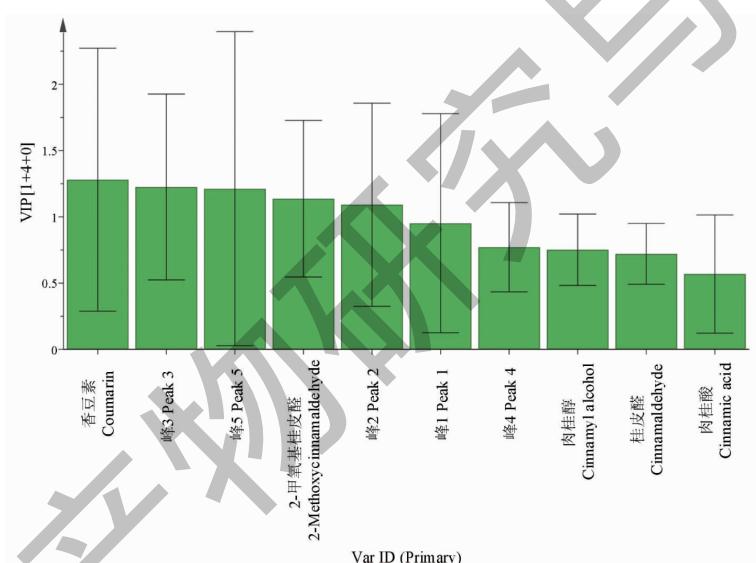


图 8 OPLS-DA 模型 VIP 值
Fig. 8 VIP value of OPLS-DA model

记录 5 个成分峰面积,以峰面积为纵坐标,对照品浓度 (mg/mL) 为横坐标,绘制曲线方程,得到 5 个成

分的回归方程及线性范围,结果见表 2。

表 2 各成分线性关系

Table 2 Linear relationship of various constituents

成分 Component	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (<i>R</i>)	线性范围 Linear range ($\mu\text{g/mL}$)
香豆素 Coumarin	$Y = 1.513 \times 10^4 X + 1.606$	0.999 8	0.054 ~ 53.802
肉桂醇 Cinnamyl alcohol	$Y = 1.554 \times 10^4 X + 1.709$	0.999 8	0.058 ~ 57.858
肉桂酸 Cinnamic acid	$Y = 3.193 \times 10^4 X + 2.257$	0.999 9	0.051 ~ 50.882
桂皮醛 Cinnamaldehyde	$Y = 2.099 \times 10^4 X + 30.06$	0.999 7	0.485 ~ 484.709
2-甲氧基桂皮醛 2-Methoxycinnamaldehyde	$Y = 1.171 \times 10^4 X + 5.694$	0.999 8	0.222 ~ 221.645

2.3.2 精密度试验

取肉桂供试品(S1)粉末,按“2.1.2.1”项下方法制备供试品溶液,按“2.1.1”项下色谱条件测定6次,记录香豆素、肉桂醇、肉桂酸、桂皮醛、2-甲氧基桂皮醛的峰面积,并计算峰面积RSD值分别为0.60%、1.4%、0.51%、1.8%和0.40%,表明该仪器精密度良好。

2.3.3 重复性试验

取同一肉桂供试品(S1)粉末6份,按“2.1.2.1”项下方法制备成6份供试品溶液,按“2.1.1”项下色谱条件进行测定,记录5个成分的峰面积,测定含量并计算RSD值,5种成分的平均质量分数分别为0.81、0.04、0.29、26.26、4.93 mg/g,RSD分别为0.33%、3.6%、0.46%、1.3%、0.59%,表明该方法重复性良好。

2.3.4 稳定性试验

取肉桂供试品(S1)粉末,按“2.1.2.1”项下方

法制备成供试品溶液,按“2.1.1”项下色谱条件分别在0、2、4、6、8、10、12、24 h进样测定,记录5个成分的峰面积并计算RSD值,结果显示5个成分RSD值分别为0.59%、1.1%、0.52%、0.19%、0.20%,表明供试品溶液在24 h内稳定性良好。

2.3.5 加样回收率试验

称取同一肉桂供试品粉末(S1)0.05 g共6份,精密称定,分别加入含香豆素0.053 8 mg/mL、肉桂醇0.002 3 mg/mL、肉桂酸0.030 6 mg/mL、桂皮醛1.454 1 mg/mL、2-甲氧基桂皮醛0.277 1 mg/mL的混合对照品溶液1 mL,按“2.1.2.1”项下方法制备供试品溶液,按“2.1.1”项下色谱条件进行测定,计算5个成分的加样回收率及RSD值,结果见表3。结果表明5个成分的平均回收率为97.65%~103.4%,其RSD均在1.2%~2.5%之间,可以满足5个成分的含量测定要求。

表3 加样回收率试验结果
Table 3 The result of recovery rate test

成分 Component	取样量 Sample weight(g)	原有量 Original amount (mg)	加标量 Added amount (mg)	测得量 Found amount (mg)	回收率 Recovery rate (%)	平均回收率 Average recovery rate (%)	RSD (%)
香豆素 Coumarin	0.051 7	0.041 8	0.053 8	0.096 4	101.5	101.0	1.5
	0.052 4	0.042 3	0.053 8	0.097 1	101.9		
	0.052 7	0.042 6	0.053 8	0.097 6	102.2		
	0.052 6	0.042 5	0.053 8	0.097 6	102.4		
	0.051 6	0.041 7	0.053 8	0.095 4	99.81		
	0.051 9	0.041 9	0.053 8	0.095 0	98.70		
肉桂醇 Cinnamyl alcohol	0.051 7	0.001 8	0.002 3	0.004 2	104.4	100.9	2.3
	0.052 4	0.001 9	0.002 3	0.004 2	100.0		
	0.052 7	0.001 9	0.002 3	0.004 3	104.4		
	0.052 6	0.001 9	0.002 3	0.004 2	100.0		
	0.051 6	0.001 8	0.002 3	0.004 1	100.0		
	0.051 9	0.001 8	0.002 3	0.004 1	100.0		
肉桂酸 Cinnamic acid	0.051 7	0.015 1	0.030 6	0.047 0	104.2	103.4	1.2
	0.052 4	0.015 3	0.030 6	0.047 0	103.6		
	0.052 7	0.015 4	0.030 6	0.047 6	105.2		
	0.052 6	0.015 4	0.030 6	0.047 2	103.9		
	0.051 6	0.015 1	0.030 6	0.046 3	102.0		
	0.051 9	0.015 2	0.030 6	0.046 5	102.3		
桂皮醛 Cinnamaldehyde	0.051 7	1.357 4	1.454 1	2.753 6	96.02	99.80	2.5
	0.052 4	1.375 8	1.454 1	2.797 5	97.77		
	0.052 7	1.383 7	1.454 1	2.870 8	102.3		

续表3(Continued Tab. 3)

成分 Component	取样量 Sample weight(g)	原有量 Original amount (mg)	加标量 Added amount (mg)	测得量 Found amount (mg)	回收率 Recovery rate (%)	平均回收率 Average recovery rate (%)	RSD (%)
桂皮醛 Cinnamaldehyde	0.052 6	1.381 0	1.454 1	2.847 7	100.9	99.80	2.5
	0.051 6	1.354 8	1.454 1	2.767 5	97.15		
2-甲氧基桂皮醛 2-Methoxycinnamaldehyde	0.051 9	1.362 7	1.454 1	2.830 5	100.9		
	0.051 7	0.254 8	0.277 1	0.526 7	98.12	97.65	1.9
	0.052 4	0.258 2	0.277 1	0.531 8	98.74		
	0.052 7	0.259 7	0.277 1	0.536 6	99.93		
	0.052 6	0.259 2	0.277 1	0.532 9	98.77		
	0.051 6	0.254 3	0.277 1	0.519 1	95.56		
	0.051 9	0.255 8	0.277 1	0.519 7	95.24		

2.3.6 药材及饮片含量测定

取肉桂药材样品按《中华人民共和国药典》(2020年版)第一部肉桂项下要求除去粗皮,28批饮片的得率范围为91.85%~97.39%之间(每批约150.0 g),将炮制前后的药材及饮片分别按“2.1.2.1”项下方法制备成供试品溶液,每批样品平行两份,按“2.1.1”项下色谱条件进行含量测定,采用外标一点法计算香豆素、肉桂醇、肉桂酸、桂皮醛和2-甲氧基桂皮醛的含量。同时,取约20 g通过2号筛至3号筛的肉桂粉末,每批样品平行两份,采用《中

华人民共和国药典》(2020年版)挥发油测定法项下乙法测定其挥发油量,计算肉桂中挥发油含量。

5个成分及挥发油含量测定结果及对比情况见表4及图9。其中各批次药材和饮片中5个成分及挥发油含量虽略有差异,但各指标含量均值较为相近。其中5个成分的含量平均值由高到低均为桂皮醛、2-甲氧基桂皮醛、香豆素、肉桂酸和肉桂醇;同时各批次间桂皮醛、肉桂酸和肉桂醇的整体变化趋势相近,2-甲氧基桂皮醛和香豆素的变化趋势相近,与前期共有峰分类结果一致。

表4 肉桂样本炮制前后含量测定结果

Table 4 Content determination results of Cinnamomi Cortex samples before and after processing

编号 No.	含量 Content(%)											
	香豆素 Coumarin		肉桂醇 Cinnamyl alcohol		肉桂酸 Cinnamic acid		桂皮醛 Cinnamaldehyde		2-甲氧基桂皮醛 2-Methoxycinnamaldehyde		挥发油 Volatile oil	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
S1	0.080	0.085	0.012	0.007	0.022	0.023	2.969	2.603	0.496	0.432	4.2	4.1
S2	0.078	0.099	0.016	0.011	0.017	0.017	2.828	2.573	0.296	0.469	3.2	3.1
S3	0.007	0.008	0.020	0.012	0.028	0.024	3.355	2.652	0.060	0.033	3.5	3.1
S4	0.014	0.013	0.003	0.004	0.020	0.014	1.906	1.689	0.087	0.094	1.8	1.7
S5	0.023	0.025	0.005	0.006	0.016	0.023	2.293	2.801	0.148	0.046	3.1	3.0
S6	0.045	0.017	0.009	0.021	0.022	0.024	2.913	2.856	0.177	0.140	3.3	3.3
S7	0.011	0.005	0.009	0.014	0.017	0.023	1.901	2.463	0.107	0.088	3.0	2.7
S8	0.014	0.012	0.016	0.034	0.019	0.019	2.516	3.025	0.146	0.140	3.2	3.8
S9	0.021	0.027	0.012	0.014	0.030	0.027	2.991	2.712	0.121	0.119	3.2	2.5
S10	0.052	0.039	0.007	0.003	0.011	0.025	2.245	2.609	0.297	0.034	2.3	3.3
S11	0.062	0.028	0.005	0.003	0.015	0.014	2.138	1.976	0.096	0.088	2.3	2.2
S12	0.072	0.020	0.016	0.008	0.027	0.028	3.651	3.147	0.363	0.215	4.2	3.8

续表4(Continued Tab. 4)

编号 No.	含量 Content(%)											
	香豆素 Coumarin		肉桂醇 Cinnamyl alcohol		肉桂酸 Cinnamic acid		桂皮醛 Cinnamaldehyde		2-甲氧基桂皮醛 2-Methoxycinnamaldehyde		挥发油 Volatile oil	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
S13	0.029	0.018	0.013	0.012	0.023	0.018	2.236	1.899	0.166	0.121	2.5	2.3
S14	0.002	0.002	0.009	0.005	0.018	0.020	2.692	2.518	0.047	0.055	3.2	3.0
S15	0.050	0.035	0.006	0.004	0.026	0.023	1.747	1.701	0.298	0.205	2.6	2.2
S16	0.001	0.001	0.003	0.004	0.013	0.016	1.629	1.788	0.020	0.023	1.7	2.0
S17	0.005	0.007	0.005	0.005	0.012	0.014	1.538	1.595	0.030	0.039	1.6	1.9
S18	0.016	0.009	0.007	0.006	0.020	0.027	2.708	3.198	0.121	0.092	3.3	4.0
S19	0.012	0.006	0.009	0.017	0.025	0.023	2.885	2.248	0.063	0.045	2.3	2.6
S20	0.042	0.044	0.004	0.004	0.018	0.017	2.026	2.107	0.346	0.335	1.9	1.8
S21	0.104	0.080	0.005	0.009	0.021	0.023	2.108	2.418	0.366	0.348	2.1	2.2
S22	0.041	0.038	0.005	0.006	0.013	0.015	1.813	2.023	0.256	0.248	1.8	1.9
S23	0.051	0.047	0.022	0.016	0.021	0.024	3.401	3.264	0.305	0.330	3.5	3.5
S24	0.025	0.027	0.009	0.004	0.017	0.017	1.985	1.738	0.182	0.193	2.3	2.3
S25	0.052	0.049	0.011	0.007	0.021	0.021	2.717	2.524	0.232	0.219	3.2	3.1
S26	0.063	0.087	0.006	0.006	0.023	0.023	2.474	2.593	0.328	0.397	3.3	3.3
S27	0.090	0.078	0.006	0.005	0.022	0.024	2.215	2.349	0.185	0.245	2.8	2.5
S28	0.073	0.094	0.009	0.011	0.018	0.019	2.489	2.798	0.251	0.316	2.9	3.4
平均值 Average	0.041	0.036	0.009	0.009	0.020	0.021	2.442	2.424	0.200	0.182	2.8	2.8

注:A:药材(炮制前肉桂);B:饮片(炮制后肉桂)。

Note: A: Medicinal materials (Cinnamomi Cortex before processing) ; B: Decoction pieces (Cinnamomi Cortex after processing).

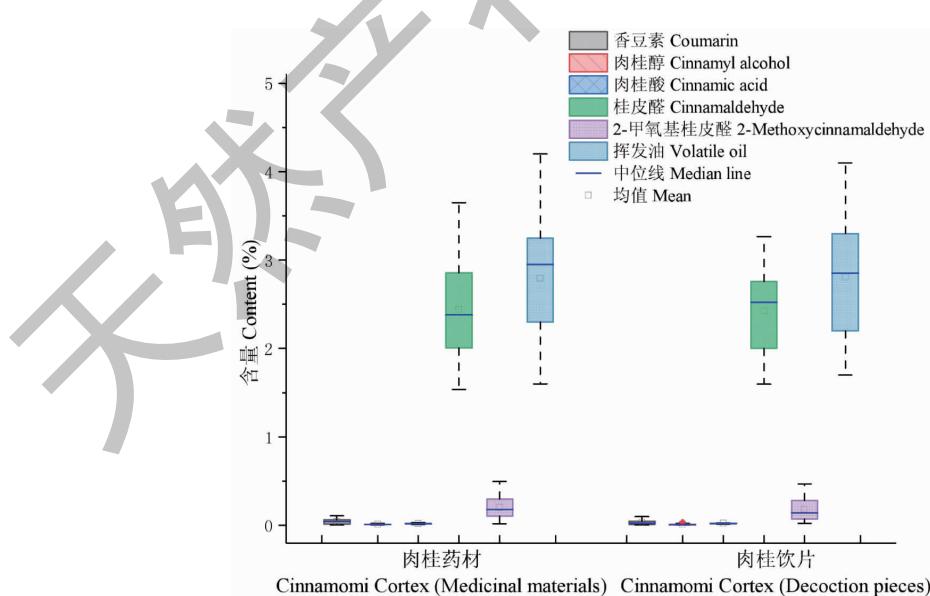


图9 肉桂药材和饮片多指标成分含量对比图

Fig. 9 Comparison of multi-index components content of Cinnamomi Cortex medicinal materials and decoction pieces

3 讨论与结论

本研究采集了广东、广西共7个县/市28批肉桂样品,采用UPLC法建立了肉桂样品的指纹图谱,各批次肉桂样品与对照图谱的相似度在0.996及以上,相似度良好,所建立的指纹图谱可用于评价肉桂的质量。采用Origin Pro 2023软件以10个共有峰面积为变量对28批肉桂进行聚类分析和主成分分析,聚类分析表明样本可分为3类,其中广东阳春、肇庆市高要区及广西防城港、贵港样本分类较为集中,而广东云浮市和肇庆市德庆县样本分类相对分散,10个共有峰被分为4类,香豆素和2-甲氧基桂皮醛聚为一类,肉桂醇、肉桂酸和桂皮醛聚为一类,峰2~5聚为一类,峰1为一类,原料分类与峰的分类有一定相关性,不同产地肉桂原料存在一定差异,可通过所含化学成分进行区分;主成分分析确定了4个主成分,第一个主成分的信息主要来自于峰2~5,第二个主成分的信息主要来自于肉桂醇、肉桂酸和肉桂醛,第三个主成分的信息主要来自于香豆素和2-甲氧基桂皮醛,第四个主成分的信息(PCA4)主要来自于峰1,得分图显示其中广西防城港、贵港、广东阳春及部分肇庆样本分布较为集中,云浮及部分肇庆样本分布相对分散,但各产地分布仍有一定规律,各主成分的信息来源及得分图结果与聚类分析结果相似。同时,采用SIMCA14.1软件对10个共有峰变量进行了OPLS-DA分析,可实现对广东、广西两省肉桂的有效区分,筛选出5个对产地区分贡献值较大的成分(香豆素、峰3、峰5、2-甲氧基桂皮醛和峰2),成分的差异可能与产地的种植环境不同相关。并结合峰面积情况确定对肉桂中的香豆素、2-甲氧基桂皮醛、肉桂醇、肉桂酸、桂皮醛5个成分进行了UPLC含量测定。

含量及挥发油测定结果表明,肉桂炮制前后5个成分及挥发油含量均值较为相似,肉桂“去皮,不见火”的原因与桂皮醛等酚类成分及挥发油的相关性较低;且各批次间桂皮醛、肉桂酸和肉桂醇的整体变化趋势相近,2-甲氧基桂皮醛和香豆素的变化趋势相近,与前期共有峰分类结果一致。

综上所述,本研究建立了肉桂UPLC指纹图谱方法,采用化学计量方法对各产地药材及共有峰进行了分析,建立了5个成分的含量测定方法,并对药材炮制前后的成分差异进行了对比研究,以期为肉桂药材的产地选择、质量研究提供参考。

参考文献

- Commission Chinese Pharmacopoeia. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I* (中华人民共和国药典:第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020: 142-143.
- Zhang C, Fan L, Fan S, et al. *Cinnamomum cassia* Presl: a review of its traditional uses, phytochemistry, pharmacology and toxicology [J]. *Molecules*, 2019, 24: 3473.
- Lee EJ, Chung TW, Lee JH, et al. Water-extracted branch of *Cinnamomum cassia* promotes lung cancer cell apoptosis by inhibiting pyruvate dehydrogenase kinase activity [J]. *J. Pharmacol Sci*, 2018, 138: 146-154.
- Xu X, Li Q, Dong W, et al. *Cinnamon cassia* oil chitosan nanoparticles: physicochemical properties and anti-breast cancer activity [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 224: 1065-1078.
- Eweys AS, Zhao YS, Darwesh OM. Improving the antioxidant and anticancer potential of *Cinnamomum cassia* via fermentation with *Lactobacillus plantarum* [J]. *Biotechnol Rep*, 2022, 36: e00768.
- Minozzo M, De Souza MA, Bernardi JL, et al. Antifungal activity and aroma persistence of free and encapsulated *Cinnamomum cassia* essential oil in maize [J]. *Int J Food Microbiol*, 2023, 394: 110178.
- Zhang Y, Xia MY, Wang L, et al. Determination of anti-Mycobacterium tuberculosis components of *Caulis Euonymi Alati* and *Cinnamomi Cortex* by reverse bioassay guided isolation [J]. *Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发)*, 2022, 34: 1038-1046.
- Lang M, Montjarret A, Duteil E, et al. *Cinnamomum cassia* and *Syzygium aromaticum* essential oils reduce the colonization of *Salmonella typhimurium* in an *in vivo* infection model using *Caenorhabditis elegans* [J]. *Molecules*, 2021, 26: 5598.
- Yeh CF, Chang JS, Wang KC, et al. Water extract of *Cinnamomum cassia* Blume inhibited human respiratory syncytial virus by preventing viral attachment, internalization, and syncytium formation [J]. *J Ethnopharmacol*, 2013, 147: 321-326.
- Lee JH, Kwak HJ, Shin D, et al. Mitigation of gastric damage using *Cinnamomum cassia* extract: network pharmacological analysis of active compounds and protection effects in rats [J]. *Plants (Basel)*, 2022, 11: 716.
- Lee MJ, Seo HJ, Hwang GS, et al. Molecular mechanism of *Cinnamomum cassia* against gastric damage and identification of active compounds [J]. *Biomolecules*, 2022, 12: 525.

(下转第399页)