

# 微波辅助提取-气相色谱质谱联用 测定肉桂中的挥发油

朱晓楠<sup>1</sup>, 魏士刚<sup>1</sup>, 王浩南<sup>2</sup>, 孙颖<sup>1</sup>, 姜春竹<sup>1</sup>, 王健<sup>1</sup>,  
王璐<sup>1</sup>, 王丽英<sup>1</sup>, 宋大千<sup>1</sup>

(1. 吉林大学化学学院, 2. 环境与资源学院, 长春 130012)

**摘要** 利用非极性溶剂微波辅助提取(NPSMAE)-气相色谱质谱联用研究了肉桂中的挥发油成分, 并测定了挥发油中的主要成分肉桂醛(Cinnamaldehyde)的含量. 考察了NPSMAE提取溶剂的种类、提取温度、提取时间及固液比等对测定的影响, 同时将NPSMAE与超声波辅助提取(UAE)及水蒸气蒸馏(HD)等方法进行了比较. 结果表明, 与常规提取方法相比, NPSMAE具有提取时间短、提取产率高等优点, 是一种实用的中药挥发油提取方法.

**关键词** 肉桂; 挥发油; 非极性溶剂微波辅助提取; 气相色谱质谱联用

**中图分类号** O657

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)07-1300-05

肉桂来源于樟科植物肉桂(*Cinnamomum cassia* Presl)的干燥树皮, 具有补火助阳, 引火归源, 散寒止痛, 活血通经之功效, 其挥发油中的主要成分肉桂醛(Cinnamaldehyde)具有镇静、镇痛、解热、抗惊厥、增强胃肠蠕动、利胆及抗肿瘤等作用<sup>[1]</sup>.

肉桂挥发油的提取方法很多. 董岩等<sup>[2]</sup>将肉桂(市售)粉碎后, 用挥发油提取器按常规水蒸气蒸馏提取, 经无水硫酸钠干燥后得挥发油, 这种方法虽仪器简单, 操作简便, 但耗时较长. 王光雨等<sup>[3]</sup>利用超临界CO<sub>2</sub>萃取法从肉桂中提取肉桂挥发油, 采用正交试验考察了超临界CO<sub>2</sub>萃取的最佳工艺条件, 但由于设备投资费用大, 限制了超临界流体提取的实际应用. 全其根等<sup>[4]</sup>用超声波提取肉桂挥发油, 并确定了肉桂有效成分提取率工艺参数, 但耗时相对较长.

近年来, 微波辅助提取法已被广泛应用于中草药有效成分的提取<sup>[5~11]</sup>, 但用于肉桂挥发油提取的溶剂多选用极性溶剂<sup>[12]</sup>或非极性溶剂和极性溶剂分步提取<sup>[13]</sup>, 尚没有利用非极性溶剂微波辅助提取肉桂中的挥发油的报道. Parè等<sup>[14]</sup>最早将非极性溶剂用于微波辅助提取, 利用几乎不吸收微波的正己烷提取了新鲜薄荷叶中的挥发油组分, 并证明了非极性溶剂微波辅助提取在提取热敏性的化合物方面特别有效. 但该方法要求样品足够新鲜或含有足够多的水分吸收微波, 以确保微波提取的进行, 且对干燥的样品无法直接提取.

羰基铁粉(CIP)有着极强的微波吸收性能, 与传统的微波吸收介质(水、乙醇等)相比, CIP在微波辐照下的升温速度要快的多, 且有较好的热稳定性和化学稳定性. 因此, 本文以非极性溶剂正己烷为提取剂, 以CIP为微波吸收介质, 提取肉桂中的挥发油, 改进了传统的微波辅助提取方法, 提高了肉桂挥发油的提取率.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

GC/MS-QP2010 气相色谱质谱联用仪(岛津); WR-C 微波样品处理系统(北京盈安科技有限公司); 双层密封提取罐, 内罐材料TFM; KQ 2200E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),

收稿日期: 2009-01-13.

联系人简介: 宋大千, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物分析和药物分析研究. E-mail: songdq@jlu.edu.cn

100 W); 80-2B 台式离心机(上海安亭科学仪器制造厂, 4000 r/min); 水蒸气蒸馏装置按国家药典规定组装.

肉桂醛标准品(AccuStandard Company, 美国)、正己烷和石油醚(天津天泰精细化学品有限公司)、环己烷(北京化工厂)及无水乙醇(天津北方天医化学试剂厂)均为分析纯; 羰基铁粉(吉林吉恩镍业股份有限公司, 含铁量 97.80%, 平均粒度 4.30  $\mu\text{m}$ ); 肉桂购于长春市吉林大药房(产地广西, 粉碎至 60 目备用).

## 1.2 实验过程

1.2.1 非极性溶剂微波辅助提取(NPSMAE) 将 2 g 样品与 1 g CIP 充分混合后加入微波提取罐内, 并加入 15 mL 正己烷, 以 120  $^{\circ}\text{C}$  进行微波提取 10 min 后, 将提取液离心, 并将上层清液转移至 25 mL 容量瓶中, 加入萘内标物溶液(最终浓度为 0.08 mg/mL), 用正己烷定容, 加无水硫酸钠脱水干燥, 在 4  $^{\circ}\text{C}$  下密封冷藏保存.

1.2.2 混合溶剂微波提取(CSMAE) 将 2 g 样品与 15 mL 混合溶剂(5 mL 无水乙醇和 10 mL 正己烷)加入微波提取罐内. 其后的操作步骤同 1.2.1 节.

1.2.3 超声波辅助提取(UAE) 将 2 g 样品与 15 mL 正己烷加入至 50 mL 具塞锥形瓶中, 超声提取 30 min. 其后的操作步骤同 1.2.1 节.

1.2.4 水蒸气蒸馏(HD) 将 20 g 样品与 300 mL 蒸馏水置于挥发油提取器中, 提取 6 h, 得到约 0.5 mL 浅黄色挥发油. 用正己烷稀释 25 倍后转移至 250 mL 容量瓶. 其后的操作步骤同 1.2.1 节.

## 1.3 气相色谱质谱条件

色谱条件: 色谱柱: Rxi-5ms 30.0 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ; 进样口温度: 260  $^{\circ}\text{C}$ ; 程序升温: 初始 100  $^{\circ}\text{C}$ , 以 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率升至 150  $^{\circ}\text{C}$  (保持 3 min), 再以 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 180  $^{\circ}\text{C}$ , 最后以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 220  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量 1  $\mu\text{L}$ , 分流比为 1:10; 载气为 He, 流速为 1 mL/min.

质谱条件: 离子源: EI 电子轰击源; 离子源温度: 200  $^{\circ}\text{C}$ ; 电离电压: 70 eV; 接口温度: 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 扫描范围( $m/z$ ): 45 ~ 450.

## 2 结果与讨论

### 2.1 NPSMAE 提取条件优化

2.1.1 CIP 与样品质量比的影响 考察了 CIP 与样品质量比分别为 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 和 1:5 时的提取效果. 结果表明, 当质量比大于 1:2 时, 肉桂样品烧灼现象较严重, 样品有焦糊味; 而当 CIP 用量过少时, 提取体系升温速度较慢, 耗时较长, 因此实验选取 CIP 与样品的质量比为 1:2.

2.1.2 正交试验法考察最佳微波提取条件 实验以肉桂醛提取产率为指标, 根据预实验的结果, 确定了影响 NPSMAE 肉桂挥发油提取产率的主要因素为提取溶剂、提取时间、提取温度及固液比( $m/V$ ), 采用  $L_9(3^4)$  正交试验, 确定最佳微波提取条件如下: 提取剂为正己烷, 提取时间 10 min, 提取温度 120  $^{\circ}\text{C}$ , 固液比 1:7.5 (mg/mL), 并确定影响最大的因素是提取温度.

### 2.2 肉桂挥发油的 GC-MS 分析

通过 GC-MS 分析测定了挥发油中组分的种类和相对含量(被测组分的色谱峰面积与内标物的峰面积之比), 并将所得结果与 CSMAE, UAE 和 HD 提取产物的结果进行了比较. 4 种方法所得肉桂挥发油的总离子流图如图 1 所示, 挥发油组分经 MS 鉴定后与文献报道<sup>[7,15]</sup>的结果进行比较, 确定后的已知组分名称和相对含量列于表 1.

从图 1 和表 1 可以看出, 肉桂挥发油组分主要以倍半萜化合物为主, 还包括少数的单萜类和芳香族化合物, 4 种方法所提取的肉桂挥发油组分的种类和相对含量均相差不大, 没有发现因使用微波吸收介质而产生的新化合物. 采用 NPSMAE, CSMAE, UAE 和 HD 所得挥发油经 GC-MS 分析, 分别鉴定出 18, 19, 15 及 15 种化合物, 已知组分总相对含量(各组分相对含量加和)分别为 13.448%, 12.267%, 11.171%, 9.897%. 在鉴定的化合物中, 相对含量最高的组分是肉桂醛(Cinnamaldehyde), 4 种方法检测到的相对含量分别为 8.641%, 8.534%, 7.471% 和 6.986%, 其它相对含量较高的主要

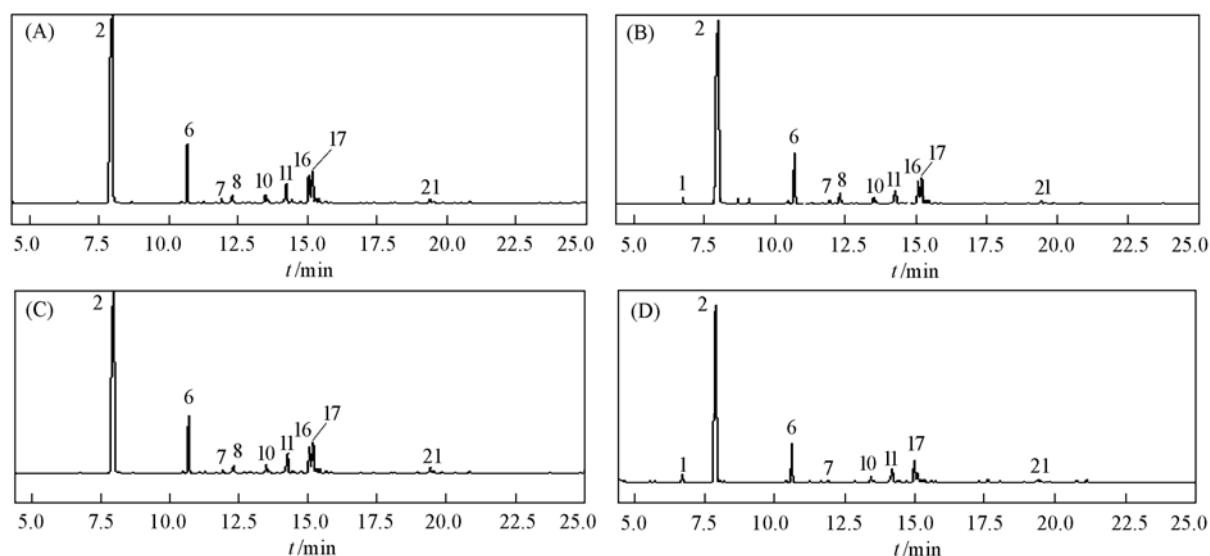


Fig. 1 Gas chromatograms of essential oils obtained by different methods

(A) NPSMAE; (B) CSMAE; (C) UAE; (D) HD.

Table 1 Retention time ( $t_R$ ), formula and relative content of chemical compositions in essential oil obtained from *Cinnamomum cassia* Presl by NPSMAE, CSMAE, UAE and HD

No.	$t_R$ /min	Compound	Formula	Relative content (%)			
				NPSMAE	CSMAE	UAE	HD
1	6.76	3-Phenyl-2-propenal	$C_9H_8O$	—	0.065	—	0.142
2	8.01	Cinnamaldehyde	$C_9H_8O$	8.641	8.534	7.471	6.986
3	8.70	3-Phenyl-2-propen-1-ol	$C_9H_{10}O$	—	0.063	—	—
4	9.09	4-(1-Hydroxyethyl) benzaldehyde	$C_9H_{10}O_2$	—	0.062	—	—
5	10.48	(+)-Cycloisotavene	$C_{15}H_{24}$	0.063	—	0.060	0.032
6	10.69	Copaene	$C_{15}H_{24}$	1.077	0.905	1.026	0.686
7	11.92	Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	0.090	0.068	0.083	0.091
8	12.30	2H-1-Benzopyran-2-one	$C_9H_6O_2$	0.235	0.263	0.165	—
9	12.87	$\alpha$ -Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	0.049	—	—	—
10	13.49	1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1- $\alpha$ ,4a- $\alpha$ ,8a- $\alpha$ )-naphthalene	$C_{15}H_{24}$	0.335	0.140	0.262	0.304
11	13.58	1-(1,5-Dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-benzene	$C_{15}H_{24}$	0.122	0.079	0.101	0.124
12	14.25	1,2,4a,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene	$C_{15}H_{24}$	0.562	0.411	—	0.496
13	14.44	1-Methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-cyclohexene	$C_{15}H_{24}$	0.091	0.058	—	—
14	15.06	1,2,3,5,6,8a-Hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-naphthalene	$C_{15}H_{24}$	0.707	0.548	0.664	0.052
15	15.18	3-(2-Methoxyphenyl)-2-propenal	$C_{10}H_{10}O_2$	0.850	0.650	0.754	0.295
16	15.31	2,6-Dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	$C_{15}H_{24}$	0.134	0.084	0.127	0.140
17	15.43	1,2,3,4,4a,7-Hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	$C_{15}H_{24}$	0.119	0.079	0.109	0.170
18	15.67	cis- $\alpha$ -Bisabolene	$C_{15}H_{24}$	0.105	0.066	0.095	—
19	18.87	Di-epi- $\alpha$ -cedrene-(I)	$C_{15}H_{26}O$	—	—	—	0.083
20	19.41	$\alpha$ -Cadinol	$C_{15}H_{26}O$	0.138	0.089	0.123	0.182
21	19.55	1,2,3,4,4a,7,8,8a-Octahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, [1R-(1- $\alpha$ ,4- $\beta$ ,4a- $\beta$ ,8a- $\beta$ )]-1-naphthalenol	$C_{15}H_{26}O$	0.130	0.050	0.067	—
22	20.84	$\alpha$ -Bisabolol	$C_{15}H_{26}O$	0.070	0.053	0.064	0.114

成分还包括 copaene (1.077%, 0.905%, 1.026% 和 0.686%), 3-(2-methoxyphenyl)-2-propenal (0.850%, 0.650%, 0.754% 和 0.295%), 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)- (1S-cis)-naphthalene (0.707%, 0.548%, 0.664% 和 0.052%), 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-naphthalene (0.562%, 0.411%, 未知和 0.496%), 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-(1- $\alpha$ ,4a- $\alpha$ ,8a- $\alpha$ )-naphthalene (0.335%, 0.140%, 0.262% 和 0.304%), 虽然用 4 种方法所得到的肉桂挥发油主要成分所占比例各不相同, 但彼此相差不大, 对挥

发油的品质不会产生明显影响。

采用 CSMAE 所得的肉桂挥发油中含氧化合物组分稍多, 如 3-phenyl-2-propen-1-ol, 4-(1-hydroxyethyl)benzaldehyde 等, 可能与提取溶剂的极性有关, 但这些组分含量较低, 对肉桂挥发油的品质不会有明显影响。此外, 肉桂的色素及糖类<sup>[16]</sup>在肉桂挥发油的提取过程中同样被提取出来, CSMAE 的挥发油提取液颜色为褐色, 容量瓶底部存在大量的沉积物。在用正己烷定容时, 色素、糖类等与正己烷和无水乙醇的混合溶液互溶需较长时间, 因此溶液呈乳浊液状, 放置片刻才澄清, 给样品检测带来不便。同时, 在进行 GC/MS 检测时, 色素和糖类等也会污染色谱柱。而 NPSMAE 的挥发油提取液为浅黄色, 容量瓶底部几乎无沉积物, 提取液中的干扰组分少, 有利于样品的检测。

用 UAE 和 HD 方法所得的肉桂挥发油与 NPSMAE 所得挥发油相比, 挥发油组分较少且已知组分总含量较低。

### 2.3 方法的精密度

分别称取 5 份 2 g 肉桂样品, 在优化的实验参数下进行提取, 以肉桂挥发油中 3 种主要组分 cinnamaldehyde, copaene 及 3-(2-methoxyphenyl)-2-propenal 的相对含量变化考察了 NPSMAE 的精密度。实验结果表明, 5 次重复实验分析得到 3 种主要挥发油组分的相对含量的相对标准偏差分别为 1.5%, 3.0% 和 3.4%, 相对偏差较小, 说明 NPSMAE 具有较好的精密度。

### 2.4 肉桂样品的分析

将肉桂醛标准品配制成浓度为 2.100 mg/mL 的标准储备液, 将储备液稀释成浓度分别为 0.168, 0.504, 1.008, 1.512 和 2.100 mg/mL 的溶液, 且加入萘内标物溶液(最终浓度为 0.08 mg/mL)。按照上述 GC-MS 条件进行测定, 以相对峰面积(A)为纵坐标, 肉桂醛浓度( $\rho$ )为横坐标, 绘制标准曲线, 肉桂醛的浓度在 0.168 ~ 2.100 mg/mL 范围内线性关系良好, 回归方程为  $A = 4.460\rho + 0.939$ ,  $r = 0.9939$ 。

比较了 NPSMAE, CSMAE, UAE 和 HD 4 种方法所得肉桂醛的提取产率和所消耗的时间, 结果列于表 2, 可见用 NPSMAE 法所得肉桂醛的产率最高, 且耗时短, 相比 CSMAE, UAE 和 HD 具有高效、快速等优点。用 NPSMAE 法进行了回收率测定, 所得回收率为 80%, 其 RSD 为 1.77% ( $n = 3$ )。

Table 2 Comparison of different extraction methods

Method	Extraction time/min	Extraction yield/(mg · g <sup>-1</sup> )	RSD(%)(n=3)
NPSMAE	15—20	21.43	1.5
CSMAE	15—20	21.28	0.4
UAE	30	17.67	3.3
HD	360	17.33	1.9

## 3 结 论

本文研究了以 CIP 为微波吸收介质, 用 NPSMAE 法提取肉桂中的挥发油组分。经过比较, NPSMAE 所得挥发油与用 CSMAE, UAE 和 HD 所得挥发油在组分的种类和相对含量均比较接近, 没有发现因加入了微波吸收介质而产生新的化合物, 这表明在 NPSMAE 方法提取肉桂挥发油组分的过程中所用的微波吸收介质 CIP 仅作为热源加热样品, 并没有作为反应物与样品中的任何组分发生化学反应。通过实验, 得到 NPSMAE 最佳提取条件: 提取温度 120 °C, 提取时间 10 min, 提取剂正己烷, 固液比为 1:7.5 (mg/mL), 在此条件下, NPSMAE 提取干燥中草药中的挥发油仅需 15 ~ 20 min, 可用于快速提取干燥肉桂中的挥发油组分。

## 参 考 文 献

- [1] Pharmacopoeia Committee of China(国家药典委员会). Chinese Pharmacopoeia (Part A) (中华人民共和国药典一部)[M], Beijing: Chemistry Industry Press, 2005: 91—92
- [2] DONG Yan(董岩), CUI Qing-Xin(崔庆新), WEI Xing-Guo(魏兴国), et al. Jorunal of Chinese Medicinal Materials(中药材)[J], 2003, 26(5): 329—330

- [ 3 ] WANG Guang-Yu(王光雨), SUN Xu-Bo(孙旭波), LIU Han-Gang(刘涵刚), *et al.*. Flavour Fragrance Cosmetic(香精香料化妆品)[J], 2003, **3**: 12—15
- [ 4 ] TONG Qi-Gen(仝其根), WEI Feng-Lian(魏风莲). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技)[J], 2006, **27**(11): 95—97
- [ 5 ] LI Min-jing, YOU Jing-yan, YAO Shuang, *et al.*. Chem. Res. Chinese Universities[J], 2004, **20**(6): 703—706
- [ 6 ] WANG Zi-Ming(汪子明), ZHOU Xin(周新), ZHENG Jian(郑健), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(9): 1623—1626
- [ 7 ] Lidström P., Tierney J., Wathey B., *et al.*. Tetrahedron[J], 2001, **57**(45): 9225—9283
- [ 8 ] LIU Zhong-Ying(刘忠英), HU Xiu-Li(胡秀丽), BU Feng-Quan(卜凤泉), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(3): 431—435
- [ 9 ] Eskilsson C. S., Bjorklund E.. J. Chromatogr. A[J], 2000, **902**(1): 227—250
- [ 10 ] Wang Z. M., Ding L., Li T. C., *et al.*. J. Chromatogr. A[J], 2006, **1102**(1/2): 11—17
- [ 11 ] FAN Hua-Jun(范华均), XIAO Xiao-Hua(肖小华), LI Gong-Ke(李攻科). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(6): 1049—1054
- [ 12 ] HUANG Hui-Hua(黄惠华), LIANG Han-Hua(梁汉华). Science and Technology of Food Industry(食品工业科技)[J], 2005, **26**(2): 88—90
- [ 13 ] CHEN Yi-Sha(陈怡莎), LUO Lu-Yan(罗露燕), FAN Ya-Ming(樊亚鸣). Food Science and Technology(食品科技)[J], 2007, **10**: 93—96
- [ 14 ] Paré J. R. J., Bélanger J. M. R., Stafford S. S.. Trends in Analytical Chemistry[J], 1994, **13**(4): 176—184
- [ 15 ] WANG Lu, WANG Zi-ming, LI Tie-chun, *et al.*. Chem. Res. Chinese Universities[J], 2008, **24**(3): 275—280
- [ 16 ] WANG Zi-Ming(汪子明). Studies on Microwave-assisted Extraction of Chemical Constituents from Traditional Chinese Medicines, Spices and Cosmetics(微波辅助提取中草药、调料和化妆品中化学成分的研究)[D], Changchun: College of Chemistry, Jilin University, 2007: 40—41

## Analysis of Essential Oil from *Cinnamomum cassia* Presl by Microwave-assisted Extraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHU Xiao-Nan<sup>1</sup>, WEI Shi-Gang<sup>1</sup>, WANG Hao-Nan<sup>2</sup>, SUN Ying<sup>1</sup>, JIANG Chun-Zhu<sup>1</sup>,  
WANG Jian<sup>1</sup>, WANG Lu<sup>1</sup>, WANG Li-Ying<sup>1</sup>, SONG Da-Qian<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry, 2. College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** The essential oil from *Cinnamomum cassia* Presl was studied by non-polar solvent microwave-assisted extraction (NPSMAE) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The cinnamaldehyde as a main component in the essential oil was determined. The effects of type of solvent, temperature, extraction time and ratio of solid to solvent ( $m/V$ ) were examined and optimized. Compared with UAE and HD, NPSMAE has several advantages such as shorter extraction time and higher extraction yield. The proposed method is suitable for the extraction of essential oil.

**Keywords** *Cinnamomum cassia* Presl; Essential oil; Non-polar solvent microwave-assisted extraction; Gas chromatography-mass spectrometry

(Ed.: A, G)