

doi:10.16779/j.cnki.1003-5508.2018.02.006

川产天竺桂叶挥发成分的 GC-MS 分析

赵春超¹, 杨学兵², 徐明², 杨磊¹, 莫开林^{2*}

(1. 东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040;

2. 四川省林业科学研究院, 四川 成都 610081)

摘要:使用气相色谱-质谱联用技术对微波无溶剂和水蒸气蒸馏法提取的川产天竺桂叶挥发油成分进行鉴别分析,峰面积归一法确定两种提取方法所得挥发油中各组分的相对百分含量。结果表明:不同提取方法得到的挥发油中主要组分相似,各成分含量稍有不同;微波无溶剂提取法提取挥发油在时间(40 min)、精油得率(6.50 mL·kg⁻¹)方面均优于水蒸气蒸馏法(200 min;5.46 mL·kg⁻¹)。微波无溶剂提取法具有提取速度快、价格便宜、得率高、无污染等优点,是一种值得推广的萃取技术。

关键词:天竺桂叶;挥发油;气相色谱-质谱;化学成分

中图分类号:S567.1 文献标识码:A 文章编号:1003-5508(2018)02-0026-04

GC-MS Analysis of Volatile Oil from Leaves of *Cinnamomum pedunculatum* from Sichuan

ZHAO Chun-chao¹ YANG Xue-bing² XU Ming² YANG Lei¹ MO Kai-lin^{2*}

(1. Key Laboratory of Forest Plant Ecology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China;

2. Sichuan Academy of Forestry, Chengdu 610081, Sichuan, China)

Abstract: The technology of solvent-free microwave-assisted extraction (SFME) was compared with hydrodistillation (HD) by the extraction of volatile oils from the Sichuan *Cinnamomum pedunculatum* leaves, and the GC-MS technology was used in separation and identification of the main constituents. The percentage of the individual volatile component was calculated by the normalization method of peak area. And the conclusions showed that the main components of the volatile oils were similar, nevertheless the yield of the individual constituent was different by the two extraction methods; solvent-free microwave-assisted extraction (SFME) was a more efficiency extraction technology compared with the HD, especially in the extraction time (40 min versus 200 min) and the yield of volatile oils (6.50 mL·kg⁻¹ versus 5.46 mL·kg⁻¹). SFME had the characteristics of efficiency, low cost and no pollution, and it should be widely generalized in the practical application.

Key words: *Cinnamomum pedunculatum*, Volatile oil, GC-MS, Chemical constituents

天竺桂(*Cinnamomum pedunculatum*)为樟科樟属植物,又名大叶天竺桂、山肉桂、土桂,竺香,树叶和树皮可做调料也可做药^[1-3]。常绿乔木,叶可常

年采摘研究,廉价易得,产于我国四川、湖北、安徽、湖南、福建等地,朝鲜和日本也有种植^[4-5]。天竺桂全株含精油,散发清新香气,常被用作绿化树和观赏

收稿日期:2017-12-21

基金项目:国家林业局林业公益性行业科研专项(20150470102)。

作者简介:赵春超(1989-),男,硕士研究生,研究方向:药物化学。

*通讯作者:莫开林,E-mail:mokailin@126.com。

树,研究表明其精油具有抗癫痫、抗菌、杀虫等活性^[6-9]。在已报道的挥发油提取方法中,水蒸气蒸馏法应用最为广泛^[10],但整个提取过程时间较长,消耗能量大,不利于热不稳定物质的萃取,而且长时间高温提取易引起不饱和化合物或者酯类化合物的分解^[11]。微波无溶剂提取法对新鲜材料进行微波辐射加热,使植物细胞内部温度快速升高、压力逐渐增大及水分快速气化,导致细胞膨胀破裂使挥发性成分随着水蒸气一起出来^[12],具有速度快、操作简单、节约能源、无污染等优点^[13]。到目前为止,还没有使用微波无溶剂提取装置对川产天竺桂叶挥发油进行提取的相关报道。因此本实验采用微波无溶剂法提取天竺桂叶挥发油成分,并和传统水蒸气蒸馏法相比较,用气相色谱-质谱(GC-MS)分析鉴定,并用峰面积归一化法确定天竺桂挥发油各成分的相对百分含量,为川产天竺桂的深入研究提供方法及相应数据。

1 材料与方 法

1.1 原料与试剂

供试天竺桂叶 2016 年 9 月采自四川省乐山市,经东北林业大学林学院谷会岩副教授进行品种鉴定。采摘后当日空运至实验场所,剪成 4 mm ~ 7 mm 方块,测得初始含水率为 56%,存于 -18℃ 冰箱内。分析纯正己烷购自德州市富凯化工有限公司,无水硫酸钠购自上海恒远生物科技有限公司。

1.2 仪器

试验中用到的仪器有:广东格兰仕集团有限公司生产的 WP700TL23-K5 型微波炉、郑州长城科工贸有限公司生产的 SHB-IV 双 A 循环水式多用真空泵和美国安捷伦公司生产的气相色谱-质谱联用仪。

1.3 精油制备

1.3.1 微波无溶剂提取

准确取鲜叶 225 g 置于连有挥发油提取装置的圆底烧瓶(1L)中,微波 540 W 功率下辐射提取,直到收集器中挥发油产量不再增多,计算挥发油得率。

1.3.2 水蒸气蒸馏

准确取鲜叶 225 g 置于连有挥发油提取装置的圆底烧瓶(1L)中,加入 475 mL 蒸馏水,电热套 540 W 加热提取,直到收集器中挥发油产量不再增多,计算挥发油得率。

上述所得挥发油均存放于 4℃ 冰箱内。GC-MS

检测前用正己烷稀释及无水硫酸钠干燥。

1.4 GC-MS 分析

测试仪器为 Agilent 6890GC 和 5973MS 系统,弹性石英毛细柱型号为 HP-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序:柱温从 50℃ 保持 5 min,以 5℃ · min⁻¹升温至 260℃,保持 5 min;最后以 15℃ · min⁻¹升至 280℃,保持 10 min。色谱参数:氦为载气,柱内流速 1.0 mL · min⁻¹,进样口温度 270℃,进样量 1 μL,分流进样,分流比 80:1。质谱条件:电子轰击能量 70 eV,离子源温度 230℃,扫描质量范围(m/z)15 amu ~ 500 amu。采用 WileyNIST0 标准谱库进行检索,面积归一法计算各组分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 挥发油提取率及理化常数

所得挥发油经无水硫酸钠干燥后,得到淡黄色、浓郁香味的液态精油。不同提取方法对天竺桂叶挥发油进行提取的时间动力学及挥发油得率见图 1。

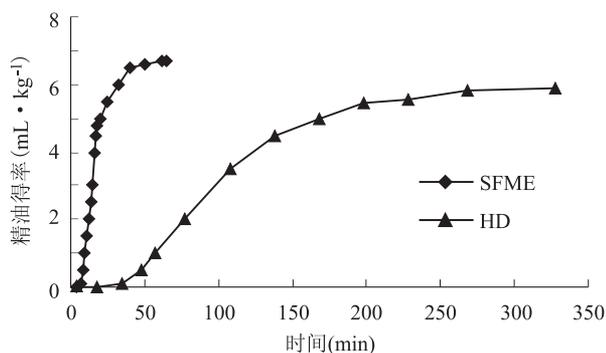


图 1 微波无溶剂提取法和水蒸气蒸馏法提取挥发油得率

由图 1 可知,随着时间的延长,两种提取方法所得精油得率逐渐增多。水蒸气蒸馏法提取天竺桂挥发油约 200 min 可基本提取完全,精油得率 5.46 mL · kg⁻¹;微波无溶剂提取法在 40 min 左右即可提取完全,精油得率 6.50 mL · kg⁻¹。这是因为水蒸气蒸馏法的长时间加热使精油中热不稳定成分氧化、水解降低产量;而微波无溶剂提取法通过微波辐射加热可使叶子内水分快速气化,进而将内部挥发油成分带出,所得精油产量高,品质好^[14]。

2.2 天竺桂叶精油的化学成分分析

通过 GC-MS 分析所得挥发油,图 2 和图 3 分别是微波无溶剂提取法和水蒸气蒸馏法提取的天竺桂叶挥发油的总离子流图,各组分的相对含量及定性分析结果见表 1。

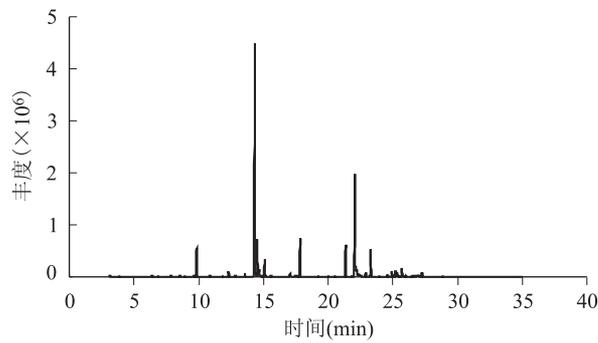


图2 微波无溶剂提取法提取的川产天竺桂叶挥发油的总离子流色谱图

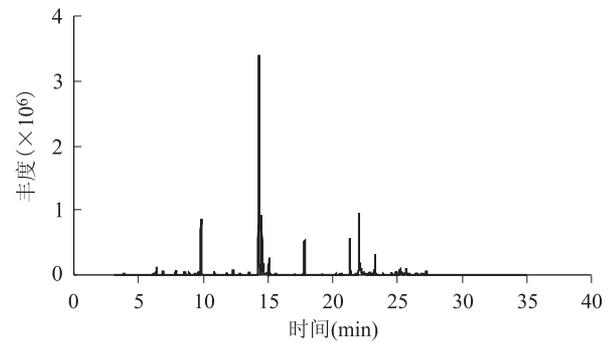


图3 水蒸气蒸馏法提取的天竺桂叶挥发油的总离子流色谱图

表1 GC-MS分析微波无溶剂法和水蒸气蒸馏法提取的川产天竺桂叶挥发性成分

| 序号 | t_R (min) | 化合物 | 分子式 | 相对分子质量 | 质量分数(%) | |
|----|----------------|---|-------------------|--------|---------|-------|
| | | | | | SFME | HD |
| 1 | 3.86 | 反式-2-己烯醛 trans-2-Hexenal | $C_6H_{10}O$ | 98 | 0.06 | 0.09 |
| 2 | 6.36 | α -蒎烯 α -Pinene | $C_{10}H_{16}$ | 136 | 0.16 | 1.14 |
| 3 | 6.85 | 蒎烯 Camphene | $C_{10}H_{16}$ | 136 | 0.09 | 0.61 |
| 4 | 7.86 | β -蒎烯 β -Pinene | $C_{10}H_{16}$ | 136 | — | 1.08 |
| 5 | 8.90 | α -水芹烯 α -Phellandrene | $C_{10}H_{16}$ | 136 | 0.071 | 0.254 |
| 6 | 9.12 | 薷烯 Cymene | $C_{10}H_{14}$ | 134 | 0.19 | 0.03 |
| 7 | 9.82 | 桉叶油素 Eucalyptol | $C_{10}H_{18}O$ | 154 | 4.48 | 10.13 |
| 8 | 10.28 | 水杨醛 Salicylaldehyde | $C_7H_6O_2$ | 122 | 0.06 | 0.06 |
| 9 | 10.57 | β -罗勒烯 β -Ocimene | $C_{10}H_{16}$ | 136 | — | 0.07 |
| 10 | 10.84 | γ -松油烯 γ -Terpinene | $C_{10}H_{16}$ | 136 | 0.14 | 0.47 |
| 11 | 12.16 | 反式-水化香桉稀 trans-Sabinenehydrate | $C_{10}H_{18}O$ | 154 | 0.02 | — |
| 12 | 12.28 | 芳樟醇 Linalool | $C_{10}H_{18}O$ | 154 | 0.82 | 0.74 |
| 13 | 12.62 | 葑醇 Fenchol | $C_{10}H_{18}O$ | 154 | 0.04 | 0.05 |
| 14 | 13.54 | 樟脑 Camphore | $C_{10}H_{16}O$ | 168 | 0.46 | 0.36 |
| 15 | 14.28 | 冰片 Borneol | $C_{10}H_{18}O$ | 154 | 41.91 | 36.15 |
| 16 | 14.63 | 松油烯-4-醇 Terpinen-4-ol | $C_{10}H_{18}O$ | 154 | 1.44 | 1.88 |
| 17 | 14.95 | 三甲基苯甲 p-Cymen-8-ol | $C_{10}H_{14}O$ | 150 | 0.02 | — |
| 18 | 15.06 | α -松油醇 α -Terpineol | $C_{10}H_{18}O$ | 154 | 2.52 | 2.39 |
| 19 | 15.57 | 癸醛 Decanal | $C_{10}H_{20}O$ | 156 | 0.11 | — |
| 20 | 15.94 | β -环柠檬醛 β -Cyclocitral | $C_{10}H_{16}O$ | 152 | 0.02 | — |
| 21 | 16.12 | 甲酸异龙脑酯 Isobornyl formate | $C_{11}H_{18}O_2$ | 182 | 0.03 | 0.04 |
| 22 | 16.59 | 橙花醛 Neral | $C_{10}H_{16}O$ | 152 | 0.09 | 0.06 |
| 23 | 16.65 | 2-乙酸苯乙 2-Phenylethyl acetate | $C_{10}H_{12}O_2$ | 164 | 0.66 | 0.25 |
| 24 | 17.81 | 乙酸冰片酯 Bornyl acetate | $C_{12}H_{20}O_2$ | 196 | 5.21 | 4.89 |
| 25 | 18.14 | 茶香螺烷 Theaspirane | $C_{13}H_{22}O$ | 194 | 0.02 | 0.03 |
| 26 | 18.41 | 反式-肉桂酸甲酯 trans-Methyl Cinnamate | $C_{10}H_{10}O_2$ | 162 | 0.01 | — |
| 27 | 19.99 | 乙酸香叶酯 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol, acetate | $C_{12}H_{20}O_2$ | 196 | 0.28 | — |
| 28 | 20.11 | α -衣兰烯 α -Ylangene | $C_{15}H_{24}$ | 204 | 0.07 | 0.05 |
| 29 | 20.66 | β -榄香烯 β -Elemene | $C_{15}H_{24}$ | 204 | 0.09 | 0.09 |
| 30 | 21.33 | 石竹烯 Caryophyllene | $C_{15}H_{24}$ | 204 | 4.43 | 5.33 |
| 31 | 21.83 | 别香橙烯 Aromadendrene | $C_{15}H_{24}$ | 204 | 0.07 | 0.16 |
| 32 | 21.82 | 乙酸肉桂酯 Cinnamyl acetate | $C_{11}H_{12}O_2$ | 176 | 17.97 | 10.91 |
| 33 | 23.27 | γ -榄香烯 γ -Elemene | $C_{15}H_{24}$ | 204 | 3.93 | 3.09 |
| 34 | 23.94 | α -杜松烯 δ -Cadinene | $C_{15}H_{24}$ | 204 | 0.05 | 0.10 |
| 35 | 24.55 | 榄香醇 Elemol | $C_{15}H_{26}O$ | 222 | 0.40 | 0.32 |
| 36 | 24.91 | 反-橙花叔醇 trans-Nerolidol | $C_{15}H_{26}O$ | 222 | 0.85 | 0.62 |
| 37 | 25.21 | (-)-桉油烯醇 (-)-Spathulenol | $C_{15}H_{24}O$ | 220 | 0.85 | 0.81 |
| 38 | 25.31 | 环氧石竹烯 Caryophyllene oxide | $C_{15}H_{24}O$ | 220 | 0.80 | 0.74 |
| 39 | 25.67 | 愈创醇 Guaiol | $C_{15}H_{26}O$ | 222 | 1.30 | — |
| 40 | 26.02 | 肉豆蔻醛 Tetradecanal | $C_{14}H_{28}O$ | 212 | 0.07 | 0.03 |
| 41 | 26.84 | β -桉叶油醇 β -Eudesmol | $C_{15}H_{26}O$ | 222 | 0.11 | — |
| 42 | 26.91 | α -桉叶油醇 α -Eudesmol | $C_{15}H_{26}O$ | 222 | 0.21 | — |
| 43 | 27.23 | α -布黎烯 α -Bulnesene | $C_{15}H_{24}$ | 204 | 0.68 | 0.59 |
| 44 | 33.90 | 棕榈酸乙酯 Ethyl hexadecanoate | $C_{18}H_{36}O_2$ | 284 | 0.07 | — |

注：“—”表示未检出

由图 2 和图 3 可知,两种不同的提取方法所得川产天竺桂叶挥发油的主要组成成分相似,各组分相对含量略有不同。

由表 1 可知,两种方法所得精油共检测出 44 种化合物,其中主要组分相似,各组分含量略有不同。微波无溶剂提取法提取所得挥发油中共检测出 42 个化学成分,占总挥发油的 90.86%,其中以冰片为主要成分,占 41.91%,其它相对含量较高的依次为乙酸肉桂酯(17.97%)、乙酸龙脑酯(5.21%)、桉叶油素(4.48%)、石竹烯(4.43%)、 γ -榄香烯(3.93%)、 α -松油醇(2.52%)、松油烯-4-醇(1.44%)、愈创醇(1.30%)等。

水蒸气蒸馏法所得挥发油共检测出 34 种化学成分,占总挥发油的 83.61%,也是以冰片为主要成分,占 36.15%;其它相对含量较高的依次为乙酸肉桂酯(10.91%)、桉叶油素(10.13%)、石竹烯(5.33%)、乙酸龙脑酯(4.89%)、 γ -榄香烯(3.09%)、 α -松油醇(2.39%)、松油烯-4-醇(1.88%)、 α -蒎烯(1.14%)等。

3 结论与讨论

使用 GC-MS 技术对微波无溶剂和水蒸气蒸馏法提取的川产天竺桂叶挥发油进行分析,结果表明:采用微波无溶剂提取法提取挥发油需 40min,得率为 $6.50 \text{ mL} \cdot \text{kg}^{-1}$,鉴定出 42 种化合物;采用水蒸气蒸馏法提取挥发油需 200 min,得率为 $5.46 \text{ mL} \cdot \text{kg}^{-1}$,鉴定出 34 种化合物。化学成分均以萜类及其衍生物为主,含量最高的是冰片,其它相对含量较高的是醋酸肉桂酯、桉叶油素、石竹烯、 γ -榄香烯等。

对目标产物挥发油来说,两种提取方法得到的挥发油的组分基本相同。但微波无溶剂提取法是利用鲜叶内的水分实现挥发油的完全萃取,即除天竺

桂鲜叶外,没有添加其它溶剂,具有提取速度快、节约能源、易操作、无污染等优点。该方法也可用于其它新鲜植物中挥发油的提取。

参考文献:

- [1] 毕淑峰,杨梦雅,刘羽.野生天竺桂挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J].黄山学院学报,2013,15(5):66~69.
- [2] 蔡建秀,吴文杰,陈晓梅.天竺桂叶挥发油的提取及抗炎活性研究[J].时珍国医国药,2008,29(6):26~30.
- [3] 舒康云,陶永元,陈成东,等.天竺桂精油的提取及成分分析[J].中南林业科技大学学报,2014,34(1):107~111.
- [4] 王平,张萍,侯茂,等.天竺桂水提液对油樟悬浮细胞黄酮类积累的影响[J].生物学通报,2012,47(10):39~40.
- [5] 福建省科学技术委员会《福建植物志》编写组.福建植物志(第 2 卷)[M].福州:福建科学技术出版社,1982:103~104.
- [6] 蔡建秀,尤祖卿,黄晓东,等.天竺桂挥发油化学成分及抑菌活性研究[J].热带亚热带植物学报,2006,14(5):403~408.
- [7] 黄晓东,黄晓昆,张炯,等.天竺桂叶精油的含量动态、化学成分及体外抗菌活性[J].中国农学通报,2010,26(4):182~188.
- [8] 黄晓冬,蔡建秀,邱凯宁.天竺桂挥发油镇痛、抗癫痫的作用[J].中国医院药学杂志,2011,31(20):1676~1678.
- [9] 申鹤,彭映辉,秦巧慧,等.天竺桂叶精油成分分析及其对蚊虫的毒杀作用[J].中南林业科技大学学报,2010,30(9):132~136.
- [10] 王月亮,陈凯,李慧,等.石菖蒲无溶剂微波提取工艺的优化研究及其挥发性成分的 GC-MS 分析[J].中草药,2016,47(3):414~419.
- [11] 王研,杨美丹,李建亮,等.自制微波辅助无溶剂萃取装置及 GC/MS 分析白玉兰花挥发油[J].质谱学报,2009,30(4):244~249.
- [12] 刘伟.蓝桉叶精油微波无溶剂法提取及抗氧化、抗菌活性研究[D].东北林业大学硕士论文 2015:6.
- [13] 傅小红.微波无溶剂提取的应用进展[J].广东化工,2014,41(9):123~124.
- [14] 吴恒,吴雨淞,殷沛沛,等.西双版纳小叶杜鹃花挥发性成分研究[J].江西农报,2015,27(5):71~74.