

# 无溶剂微波萃取肉桂精油及成分分析

陈珏锡<sup>1,2</sup>, 张俊丰<sup>1</sup>, 李源栋<sup>2</sup>, 夏建军<sup>2</sup>

(1. 湘潭大学环境与资源学院, 湖南湘潭 411105) (2. 云南中烟工业有限责任公司, 云南昆明 650032)

**摘要:** 优化无溶剂微波萃取肉桂油的工艺条件, 结合气相色谱质谱联用仪进行肉桂油成分鉴定, 同时探究该工艺提取肉桂油的体外抗氧化能力和肉桂表面微观形貌, 并与水蒸气蒸馏法萃取肉桂油进行对比。以肉桂精油得率为评价指标, 通过正交试验得出最佳试验条件, 提取时间 60 min、微波功率 450 W、含水率 60%、浸润时间 2.5 h; 在该试验条件下的肉桂精油得率为 3.15%, 较传统的水蒸气蒸馏法提高了 35.78%; 采用气相色谱质谱联用仪对肉桂精油进行成分分析, 并通过质谱库与保留指数验证, 从无溶剂微波工艺萃取的肉桂精油中共鉴定出了 24 种化合物, 主要包括肉桂醛 (67.69%)、丁香酚 (11.36%)、芳樟醇 (4.26%)、柠檬烯 (2.40%) 等, 且肉桂醛及柠檬烯的含量较水蒸气蒸馏法萃取肉桂油分别提高了 14.49% 和 34.51%, 表明无溶剂微波萃取肉桂油有更高的药理活性; 扫描电子显微镜 SEM 观察到无溶剂微波萃取后的肉桂样品有明显的空隙和大量不规则的空腔结构; 无溶剂微波萃取肉桂油对 DPPH 自由基和羟基自由基的清除作用的 IC<sub>50</sub> 分别为, 2.10 mg/mL 和 0.17 mg/mL, 优于传统水蒸气蒸馏法萃取肉桂油; 综上, 无溶剂微波萃取工艺是种较理想的提取肉桂精油的方法, 具有提取效率高、肉桂精油得率高及品质优良等优点。

**关键词:** 无溶剂微波工艺; 肉桂精油; GC/MS; 抗氧化

文章编号: 1673-9078(2021)08-258-265

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.8.1119

## Solvent-free Microwave Extraction and Composition of Cinnamon Essential Oil

CHEN Jue-xi<sup>1,2</sup>, ZHANG Jun-feng<sup>1</sup>, LI Yuan-dong<sup>2</sup>, XIA Jian-jun<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(2. Yunnan China Tobacco Industry, Kunming 650032, China)

**Abstract:** A solvent-free microwave extraction (SFME) process was optimized to extract cinnamon essential oil, and the components of the extract were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry. The *in vitro* antioxidant capacity and surface micromorphology of the cinnamon essential oil extracted by SFME were also examined and compared with those of cinnamon essential oil extracted by steam distillation (SD). Using the oil yield as an indicator, the optimal extraction conditions were obtained by conducting orthogonal tests. The conditions are as follows: extraction time, 60 min; microwave power, 450 W; moisture content, 60%; and infiltration time, 2.5 h. The essential oil yield under these conditions was 3.15%, which is 35.78% higher than that of the traditional SD. Gas chromatography/mass spectrometry was used to analyze the composition of the extracted cinnamon essential oil, and the results were verified using mass spectrum library and retention indexes. In total, 24 compounds were identified. The main components include cinnamaldehyde (67.69%), eugenol (11.36%), linalool (4.26%), and limonene (2.40%). The cinnamaldehyde and limonene content in the cinnamon oil extracted by SFME was 14.49% and 34.51% higher, respectively, than that extracted by SD, indicating that the cinnamon oil extracted by SFME has superior pharmacological activity. The SEM results suggest that the solvent-free microwave extracted cinnamon essential oil has distinct voids and many irregular cavities. The IC<sub>50</sub> values for DPPH (2.10 mg/mL) and hydroxyl free radicals (0.17 mg/mL) in the cinnamon oil extracted by SFME are higher than those for the cinnamon oil extracted by SD. In summary, SFME is a suitable method for extracting cinnamon essential oil because high extraction efficiency, high oil yield, and excellent oil quality can be achieved using this method.

引文格式:

陈珏锡, 张俊丰, 李源栋, 等. 无溶剂微波萃取肉桂精油及成分分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(8): 258-265, +167

CHEN Jue-xi, ZHANG Jun-feng, LI Yuan-dong, et al. Solvent-free microwave extraction and composition of cinnamon essential oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(8): 258-265, +167

收稿日期: 2020-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51574204); 研究生创新基金 (CX20190485); 湖南省大学生创新项目 (S201910530026)

作者简介: 陈珏锡(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 天然植物研究与开发; 通讯作者: 张俊丰(1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 环境工程

**Key words:** solvent-free microwave extraction, cinnamon essential oil, gas chromatography/mass spectrometry, anti-oxidation

肉桂 (*Cinnamomum cassia Presl*), 又名牡桂和玉桂, 属双子叶樟科乔木。原产自中国广东、福建、云南等热带及亚热带地区, 境外如印度、老挝、越南至印度尼西亚等地也广为栽培<sup>[1]</sup>。中国对肉桂的药用价值的探究, 可以追溯到秦朝之前, 《神农本草经》中记载, 肉桂主上气咳逆, 结气喉痹吐吸, 利关节, 补中益气。肉桂富含丰富的挥发油, 张箎晦等的研究表明肉桂中挥发油的含量达到 1.75%~6.41%<sup>[2]</sup>。肉桂精油为黄色或红棕色油状液体, 其含有桂皮醛、醋酸桂皮酯、苯甲醛和桂皮酸等<sup>[3,4]</sup>天然成分, 广泛应用于医疗、食品及香料领域。

目前肉桂精油的提取主要采用水蒸气蒸馏法 (Steam distillation, SD)<sup>[5]</sup>, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术 (Supercritical CO<sub>2</sub> extraction, SFE-CO<sub>2</sub>)<sup>[6]</sup>, 超声波辅助水蒸气蒸馏法 (Ultrasonic assisted hydrodistillation, UAHD)<sup>[7]</sup>。但这些方法面临着提取效率不高、操作复杂、有机溶剂残留及能耗大等问题, 并且提取过程中可能会造成部分挥发性化合物的损失。本着“绿色化学”的理念, 本研究采用无溶剂微波萃取工艺 (Solvent-free Microwave Extraction, SFME), 该方法利用微波辐射使植物细胞中的分子键位产生热效应, 促使细胞膜和细胞壁破裂, 让细胞组织内的精油充分释放出来<sup>[8]</sup>。与传统的水蒸气蒸馏法相比, 无溶剂微波萃取工艺提取效率更高、不需要添加任何溶剂、并能获得更高品质的植物挥发油以及更加清洁和环保。

目前还未有关于无溶剂微波萃取工艺提取肉桂精油的相关报道, 因此本研究对无溶剂微波萃取工艺条件进行优化; 采用气相色谱-质谱 (Gas chromatography mass spectrometry, GC-MS) 对精油进行成分鉴定; 并利用扫描电子显微镜 SEM 观察萃取后的肉桂微观形貌; 此外, 将精油成分、抗氧化性能力和肉桂表面形貌特征与水蒸气蒸馏法相对比, 以期对肉桂的开发及利用提供理论依据和数据支撑。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原 料

药材购于云南省官渡区菊花村中药材批发市场, 产地云南, 经鉴定为樟科植物肉桂的干燥树皮, 粉碎过 40 目筛。

### 1.2 仪 器 与 试 剂

试剂: 二氯甲烷、甲醇、正己烷、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH)、无水乙醇、邻二氮菲、硫酸亚铁、双氧水、磷酸二氢钠, GR 级, 百灵威科技有限公司; L-抗坏血酸 (Vc)、正构烷烃 C7-C30, 美国 Sigma-Aldrich 公司。

仪器: WLD07S-05 型微波设备, 南京三乐微波技术发展有限公司; 超高速多功能粉碎机, SZ-500A-3 永康市善竹贸易有限公司; Agilent7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪+自动进样器, 美国安捷伦科技有限公司; 万分之一电子天平, 瑞士 Mettler Toledo 公司; 10 mL 移液器, 德国 Eppendorf 公司; JSM-6610LV 扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司。

### 1.3 肉桂挥发油提取方法

#### 1.3.1 无溶剂微波萃取工艺

将 100.00 g 桂皮原料 (40 目), 通过间歇式喷雾加水配置成一定含水量的样品, 装入 500 mL 蒸馏烧瓶中, 将样品浸润一定时间后放入微波萃取装置内, 调节微波功率和提取时间。观察挥发油收集器中挥发油含量, 将提取的精油于 4 °C 下保藏, 待测<sup>[9]</sup>。

#### 1.3.2 水蒸气蒸馏法

将 100.00 g 桂皮原料 (40 目), 装入 500 mL 蒸馏烧瓶中, 按常规水蒸气蒸馏法进行连续萃取, 直到挥发油收集器中挥发油含量不再增加为止 (耗时 6 h), 测得挥发油测定器内的精油量, 于 4 °C 下保藏, 待测。

### 1.4 GC/MS 分析条件

色谱条件: Rxi-5sil MS 石英毛细管柱 (60 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气为氦气 (纯度为 99.99%), 流速: 1.00 mL/min。升温程序: 初始温度 60 °C, 保持 6 min; 以 3 °C/min 的速率升温至 180 °C; 再以 10 °C/min 的速率升温至 230 °C, 保持 10 min。进样口温度: 250 °C, 进样量: 1.0 μL, 分流比: 10:1, 溶剂延迟 6 min。

质谱条件: 电轰击电离 (EI) 源; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 电离能量: 70 eV; 传输线温度: 280 °C; 扫描范围: 40 m/z~450 m/z, 质谱检索图库: Nist11 谱库。

### 1.5 扫描电子显微镜 SEM

使用 JSM-6610LV 扫描电子显微镜表征不同提取方法的样品表现形貌变化。将无溶剂微波处理肉桂样品、水蒸气蒸馏处理肉桂样品和空白样品干燥

后,用导电胶固定在台面上,然后将样品喷金 100 s;并在高真空和 10.0 kV 电压的条件下进行测试。

## 1.6 抗氧化活性的测定方法

### 1.6.1 DPPH 自由基的清除

参考王园等的方法<sup>[10]</sup>,准确称取 2.0 mL 不同浓度样品溶液于试管中,加入 0.2 mmol/L 的 DPPH 溶液 2.0 mL,震荡均匀后,置于阴暗处 20 min,在 517 nm 波长处测定吸光度,测到样品溶液和 DPPH 溶液的吸光度  $A_{\text{sample}}$ ;准确称取 2.0 mL 样品溶液于试管中,加入蒸馏水 2.0 mL,震荡均匀后,于阴暗处放置 20 min,在 517 nm,测得空白样品吸光度  $A_{\text{blank}}$ ;再准确取 2.0 mL 的 DPPH 溶液于试管中,加入蒸馏水 2.0 mL,震荡均匀后,置于阴暗处 20 min,在 517 nm 处测定吸光度,测得 DPPH 溶液吸光度  $A_{\text{DPPH}}$ ;各重复 3 次试验,后求平均值, DPPH 自由基清除率计算公式如下:

$$\text{DPPH 自由基清除率}/\% = \left(1 - \frac{A_{\text{sample}} - A_{\text{blank}}}{A_{\text{DPPH}}}\right) \times 100$$

### 1.6.2 羟基自由基的清除

参考纪俊敏等的方法<sup>[11]</sup>,向 10 mL 试管中准确加入 7.5 mmol/L 的邻二氮菲溶液 1.0 mL, 2 mol/L 的 PH7.4 磷酸盐缓冲溶液 2 mL 和样品溶液 1.0 mL,充分震荡后,加入 7.5 mmol/L 硫酸亚铁溶液 1.0 mL,再次混匀后加入 1.0 mL 0.1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,置于 38 °C 恒温水浴中 60 min 后,于波长 536 nm 处测吸光度,记作  $A_s$ ;以去离子水代替样品作为空白实验进行对比,测得的吸光度记作  $A_b$ ;以去离子水替代  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为损伤组,测得的吸光度记作  $A_n$ , OH 自由基清除率计算公式如下:

$$\text{OH 自由基清除率}/\% = [(A_s - A_n) / (A_b - A_n)] \times 100\%$$

## 1.7 数据处理

采用 Minitab 19 软件进行正交试验设计及无溶剂微波工艺条件优化;肉桂油化学成分鉴定采用 Nist 11 谱库进行检索后,结合 ESO 香精保留指数进行对比和定性,利用面积归一化计算各成分相对百分含量;采用 SPSS 22 和 origin 8.0 对试验数据结果进行数据处理和可视化分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SFME 各因素对精油得率的影响

#### 2.1.1 提取时间对精油得率的影响

从图 1 可以看出,提取时间在 30~50 min 时,肉桂精油提取率有较大增幅,50~60 min 肉桂精油提取

率的增速减缓,60 min 以后肉桂精油提取率基本不再增加。因为微波处理时间过短,肉桂的细胞壁及胞内热效应程度低,细胞不能完全破裂,精油不能充分溶出,随着提取时间的延长,植物细胞破碎程度增高,精油提取率也相应增加<sup>[12]</sup>。

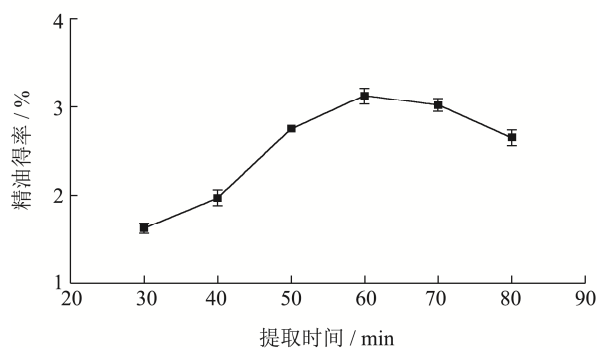


图 1 提取时间对精油得率的影响

Fig.1 Effect of extraction time on the yield of essential oils

#### 2.1.2 微波功率对精油得率的影响

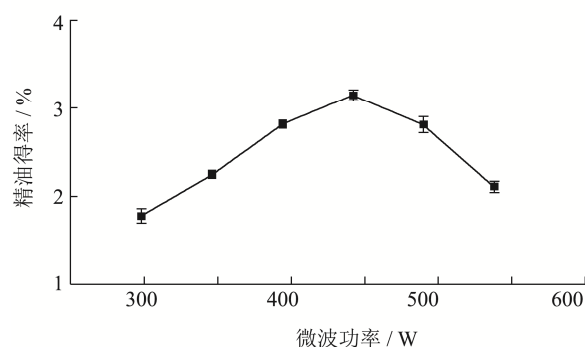


图 2 微波功率对精油得率的影响

Fig.2 Effect of microwave power on the yield of essential oils

由图 2 可知,在微波功率调至 300 W~400 W 时,肉桂精油提取率增长迅速,当微波功率达到 400 W~450 W,肉桂精油提取率呈现一个峰值,微波功率在 450 W 以后,肉桂精油呈下降趋势。因为微波功率会影响整个系统的升温速度和溶剂分子的震荡频率,当微波功率过小时,系统升温速度慢,植物细胞破碎程度低,而微波辐射功率过高时,会降解挥发出来的化合物以及植物材料<sup>[13,14]</sup>。在微波功率 500 W 下萃取 60 min,植物样品出现了碳化现象。

#### 2.1.3 含水率对精油得率的影响

从图 3 可以看出,随着含水率的增加,精油得率也呈先上升后下降趋势。含水率在 60%~70% 之间使肉桂精油得率达到峰值。而含水率超过 70%,肉桂精油得率逐渐降低。其原因主要是,含水率适当时,分子扩散有利于肉桂精油的提取<sup>[15]</sup>。过高的含水率使水分子对微波有强的吸附作用,降低达到细胞内部的辐射,从而使肉桂油得率下降。

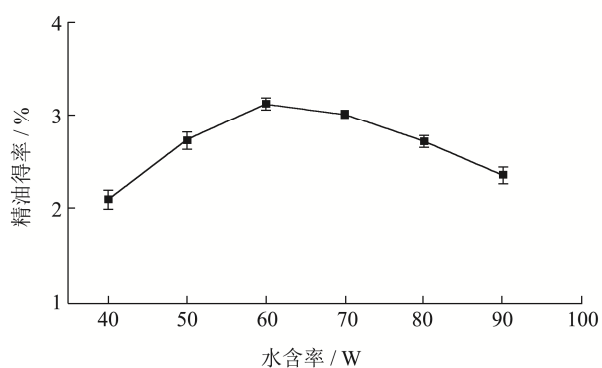


图3 含水率对精油得率的影响

Fig.3 Effect of moisture content on the yield of essential oils

2.1.4 浸润时间

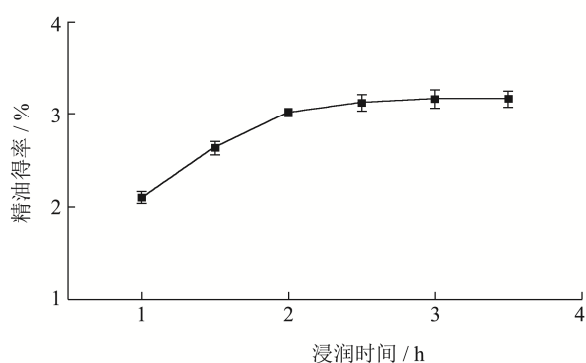


图4 浸润时间对精油得率的影响

Fig.4 The effect of soaking time on the yield of essential oils

由图4可知,肉桂精油得率随着浸泡时间的增加而上升。肉桂精油存在于细胞组织中,用水浸润过后

能加速植物细胞壁和细胞膜的膨胀和分裂,从而提高针叶精油肉桂精油的提取率。当提取时间达到2h时,肉桂精油提取率的增长速率放缓,在2.5h以后趋于稳定。适当的含水率有利于肉桂精油的溶出,但是当浸润时间在2~3h的时候,肉桂粉末对水的吸收已经达到了饱和,延长浸润时间无助于提高肉桂精油的提取率<sup>[16]</sup>。

2.2 正交试验优化无溶剂微波萃取工艺条件

在上述单因素试验结果中,以肉桂精油得率为评价指标。选择提取时间(50 min、60 min、70 min)、微波功率(400 W、450 W、500 W)、含水率(50%、60%、70%)、浸润时间(1.5 h、2 h、2.5 h)进行四因素三水平正交试验,从而优化无溶剂微波萃取工艺条件。正交试验因素设计表如表1所示,试验设计结果如表2所示。

表1 正交试验因素水平表

Table 1 Horizontal table of orthogonal test factors

水平	因素			
	A(提取时间/min)	B(微波功率/W)	C(含水率/%)	D(浸润时间/h)
1	50	400	50	1.5
2	60	450	60	2
3	70	500	70	2.5

表2 试验结果与分析

Table 2 Orthogonal test design and results

实验号	因素 A (提取时间)	因素 B (微波功率)	因素 C (含水率)	因素 D (浸润时间)	精油得率/%
1	1(50)	1(400)	1(50)	1(1.5)	0.84
2	1(50)	2(450)	2(60)	2(2)	2.21
3	1(50)	3(500)	3(70)	3(2.5)	1.57
4	2(60)	1(400)	2(60)	3(2.5)	2.64
5	2(60)	2(450)	3(70)	1(1.5)	3.02
6	2(60)	3(500)	1(50)	2(2)	2.41
7	3(70)	1(400)	3(70)	2(2)	1.95
8	3(70)	2(450)	1(50)	3(2.5)	2.01
9	3(70)	3(500)	2(60)	1(1.5)	1.70
K1	1.54	1.81	1.75	1.85	
K2	2.69	2.41	2.18	2.19	
K3	1.15	1.89	2.18	2.07	
R	1.15	0.60	0.43	0.34	
主次顺序	A>B>C>D				
最优组合	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> D <sub>3</sub>				

从表2可以看出,4个重要因素指标对试验影响大小的排序为:提取时间>微波功率>含水率>浸润时

间,无溶剂微波萃取工艺提取肉桂油的最佳试验条件为提取时间60 min、微波功率450 W、含水率60%、

浸润时间 2.5 h。在此条件下,进行 5 次平行试验后精油得率平均值为 3.15%, 优于工艺优化前的得率, 较水蒸气蒸馏法提高了 35.78%, 因此最优工艺条件为 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>。无溶剂微波萃取工艺四因素三水平正交试验结果与显著性分析见表 3, 因为浸润时间对肉桂油得率影响最小, 故将 D 浸润时间作为误差项, 对其他因素进行显著性分析, 得出提取时间 A 对肉桂油得率具有显著影响( $p < 0.05$ )。

### 2.3 肉桂油 GC/MS 分析

肉桂油中化学成分经 GC/MS 检测所得到总离子

流色谱图如图 5 所示, 其结果采用 Nist11 谱库进行检索后结合 ESO 香精保留指数进行对比对其定性<sup>[17]</sup>, 利用面积归一化计算得出桂皮油中各成分相对百分含量, 结果见表 4。

表 3 正交试验结果方差分析

方差来源	自由度	SS	MS	F 值	P 值
A (提取时间)	2	2.088	1.044	11.91	>0.05
B (微波功率)	2	0.641	0.321	3.66	<0.05
C (含水率)	2	0.367	0.183	2.09	<0.05
误差	2	0.175	0.087	-	-

表 4 GC/MS 方法对肉桂油挥发性成分的定性结果

序号	名称	化学式	保留时间/min	保留指数		相对百分含量/%	
				计算值	引用值	SFME	SD
1	$\alpha$ -蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	13.67	935.00	930.00	0.01	0.12
2	蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	14.59	959.00	951.00	0.05	0.05
3	苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	14.98	969.00	963.00	0.14	0.06
4	$\beta$ -蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	15.67	987.00	979.00	0.17	0.15
5	$\alpha$ -水芹烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	16.68	1013.00	1006.00	/	0.031
6	$\delta$ -3-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	16.92	1019.00	1011.00	0.01	0.01
7	$\alpha$ -松油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	17.15	1025.00	1019.00	0.01	0.02
8	邻异丙基苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	17.45	1032.00	1021.00	0.40	0.31
9	柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	17.63	1037.00	1033.00	2.40	1.78
10	(Z)-氧化芳樟醇 5(呋喃型)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	19.31	1080.00	1077.00	0.03	/
11	芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	20.27	1104.00	1101.00	4.26	5.39
12	乙酸苜酯	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	22.68	1168.00	1163.00	/	0.01
13	苯丙醛	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	22.75	1170.00	1172.00	0.03	/
14	$\alpha$ -松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	23.84	1199.00	1191.00	0.19	0.01
15	(Z)-肉桂醛	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	24.90	1229.00	1217.00	0.50	0.37
16	香叶醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	25.95	1258.00	1258.00	0.03	/
17	胡椒酚	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	26.15	1263.00	1253.00	/	0.01
18	(E)-肉桂醛	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	27.06	1289.00	1267.00	67.69	59.12
19	黄樟素	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	27.45	1300.00	1290.00	0.25	0.19
20	$\alpha$ -甲基肉桂醛	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	28.64	1335.00	1318.00	/	0.13
21	丁香酚	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	29.74	1368.00	1364.00	11.36	14.13
22	$\alpha$ -咕巴烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	30.49	1391.00	1379.00	0.15	0.12
23	$\beta$ -石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	32.02	1439.00	1427.00	0.74	0.72
24	乙酸肉桂酯	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	32.43	1452.00	1453.00	0.35	0.28
25	$\alpha$ -蛇麻烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	33.11	1473.00	1463.00	/	0.11
26	乙酸丁香酚酯	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	34.96	1533.00	1535.00	0.80	0.84
27	$\delta$ -杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	35.10	1538.00	1524.00	0.04	/
28	石竹烯氧化物	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	37.15	1607.00	1594.00	0.32	0.38
29	苯甲酸苜酯	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	42.01	1783.00	1761.00	0.71	0.51

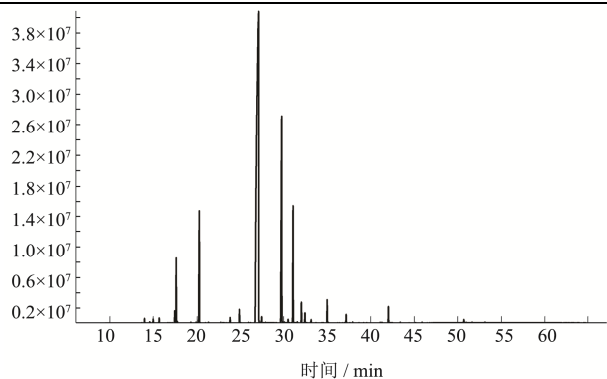


图5 肉桂油(SFME)气相色谱/质谱总离子流色谱图

Fig.5 Gas chromatographic/mass spectrometry total ion chromatogram of cinnamon oil extracted by SFME method

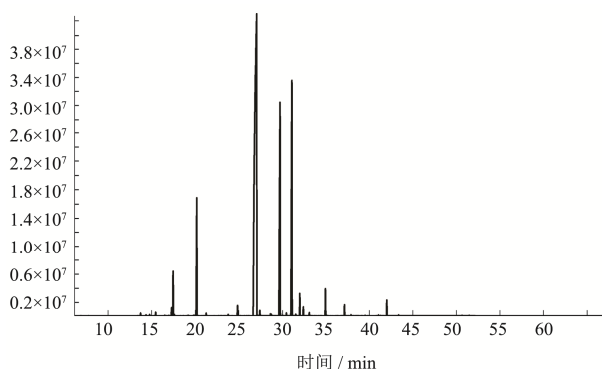


图6 肉桂油(SD)气相色谱/质谱总离子流色谱图

Fig.6 Gas chromatography/mass spectrometry total ion chromatogram of cinnamon oil extracted by SD method

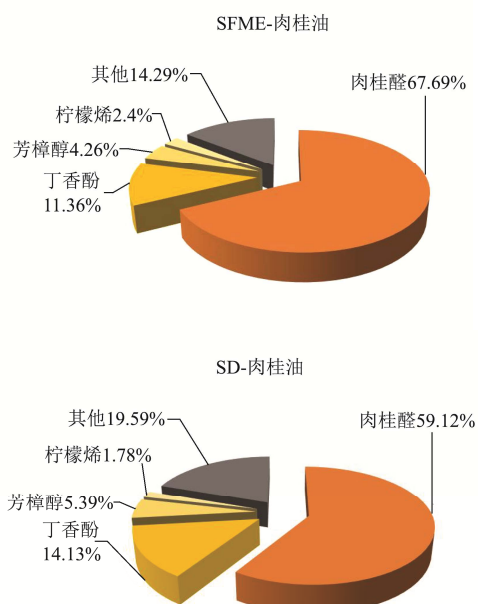


图7 无溶剂微波和水蒸气蒸馏肉桂油中主要化合物的百分比含量

Fig.7 Percentage content of the main compounds of cinnamon essential oil extracted by SFME and HD

通过质谱库检索和人工图谱解析,并结合保留指

数比对,在无溶剂微波萃取肉桂油中主要鉴定出 24 种化合物,占挥发性成分 91.63%, 烯炔类 10 种, 酯类 3 种, 醇类 4 种, 醛类 4 种, 其它化合物 3 种, 按含量数值从大到小依次为: (E)-肉桂醛 (67.69%)、丁香酚 (11.36%)、芳樟醇 (4.26%)、柠檬烯 (2.40%) 等化合物; 水蒸气蒸馏萃取肉桂油中主要鉴定出 25 种化合物, 占挥发性成分 88.94%, 烯炔类 11 种, 酯类 4 种, 醇类 3 种, 醛类 4 种, 其它化合物 4 种, 按含量数值从大到小依次为: (E)-肉桂醛 (59.12%)、丁香酚 (14.13%)、芳樟醇 (5.39%)、柠檬烯 (1.78%) 等化合物。无溶剂微波萃取工艺不需要溶剂, 产生的水解效应更低, 因此能得到高比例的含氧化合物<sup>[18]</sup>。

无溶剂微波萃取与水蒸气蒸馏萃取肉桂油的共有成分 20 种, 主要为萜烯类。而无溶剂微波萃取肉桂油中增添了(Z)-氧化芳樟醇 5(呋喃型)、苯丙醛、香叶醇、 $\delta$ -杜松烯, 未检测出  $\alpha$ -水芹烯、乙酸苜酯、胡椒酚、 $\alpha$ -甲基(E)-肉桂醛、 $\alpha$ -蛇麻烯。相较于水蒸气蒸馏萃取肉桂油, 无溶剂微波萃取肉桂油中抗肿瘤活性成分(E)-肉桂醛含量提升了 14.49%, 肉桂醛是肉桂油的主要成分, 肉桂醛的含量直接影响肉桂油的品质, 肉桂醛广泛应用于医疗、食品和保健领域<sup>[19,20]</sup>, 具有杀菌防腐、促进血液循环和抗肿瘤的效果<sup>[21,22]</sup>。此外, 无溶剂微波萃取肉桂油中柠檬烯的含量较水蒸气蒸馏萃取肉桂油提高了 34.51%, 柠檬烯能有效抑制致腐微生物的生长, 而且对人体无毒害作用, 具有良好的药用潜在价值<sup>[23,24]</sup>。

## 2.4 SEM 形貌特征

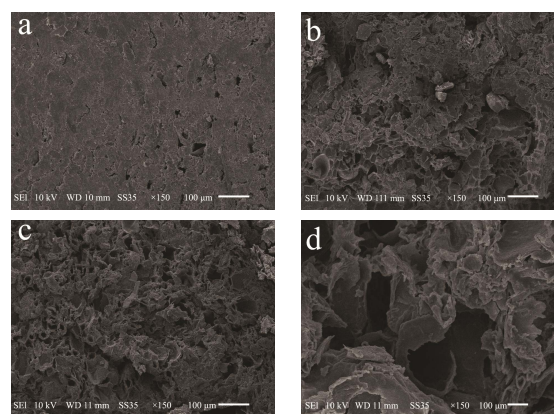


图8 肉桂表面的 SEM 形貌特征

Fig.8 SEM images of cinnamon

注: a: 未经处理的肉桂; b: 水蒸气蒸馏后的肉桂; c、d: 无溶剂微波萃取后的肉桂。

为了进一步阐明无溶剂微波萃取肉桂油的机理, 采用扫描电子显微镜 SEM 观察未经处理的肉桂样本、水蒸气蒸馏后的肉桂样本和无溶剂微波萃取后的肉

桂样本。如图 8a 所示, 未经任何处理的样品的外部结构光滑且较为完整, 没有观察到明显的破坏。经水蒸气蒸馏提取后(图 8b), 样品表面出现了一定程度的破裂。而经无溶剂微波萃取后(图 8c 和图 8d), 样品表面可以观察到明显的空隙, 并且具有许多不规则的空腔结构。水蒸气蒸馏工艺的传热主要是通过传导和对流实现的; 相比之下, 无溶剂微波萃取过程中, 细胞内部的热量积累超过了其传输能力, 而导致细胞破裂得更快及更彻底<sup>[25]</sup>。显然, 与水蒸气蒸馏提取工艺相比, 无溶剂微波萃取工艺能获得更高的精油得率。

## 2.5 抗氧化活性测定

### 2.5.1 DPPH 自由基清除率

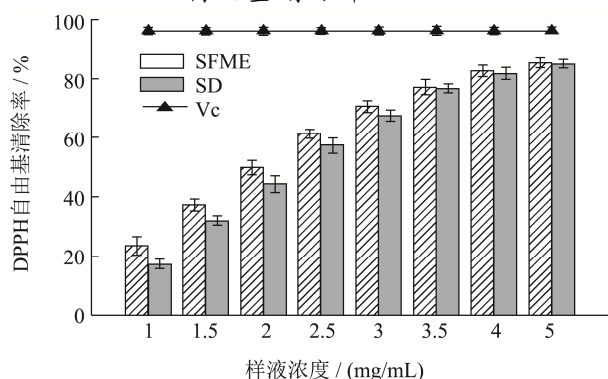


图 9 不同方法萃取肉桂油对 DPPH 自由基的清除作用

Fig.9 Scavenging activity of cinnamon oil extracted by different methods on DPPH free radical

对 DPPH 的清除率, 如图 9 所示。随着质量浓度的不断增加, 无溶剂微波萃取肉桂油和水蒸气蒸馏肉桂油和对 DPPH 自由基的清除率皆呈先增高后趋于稳定的趋势; 当质量浓度提升至 5 mg/mL 时, 两种方法提取的肉桂油对 DPPH 自由基的清除率皆达到 80% 以上, 且无溶剂微波萃取肉桂油的 DPPH 清除率优于水蒸气蒸馏肉桂油; 对两者的  $IC_{50}$  进行计算, 分别为 2.10 mg/mL (无溶剂微波萃取肉桂油)、2.37 mg/mL (水蒸气蒸馏萃取肉桂油)。

### 2.5.2 羟基自由基清除率

由图 10 可知, 无溶剂微波萃取肉桂油和水蒸气蒸馏肉桂油在 0.1~0.8 mg/mL 范围内, 对羟基自由基的清除率随精油浓度的升高而趋于平缓, 在 0.8 mg/mL 的浓度时, 两者的清除率分别为 90.57% 和 86.27%; 无溶剂微波萃取肉桂油和水蒸气蒸馏萃取肉桂油和对羟基自由基清除能力的  $IC_{50}$  进行计算, 结果分别为 0.17 mg/mL (无溶剂微波萃取肉桂油)、0.22 mg/mL (水蒸气蒸馏萃取肉桂油), 表明无溶剂微波萃取肉桂油的羟基自由基清除效果明显强于水蒸气

蒸馏萃取肉桂油。

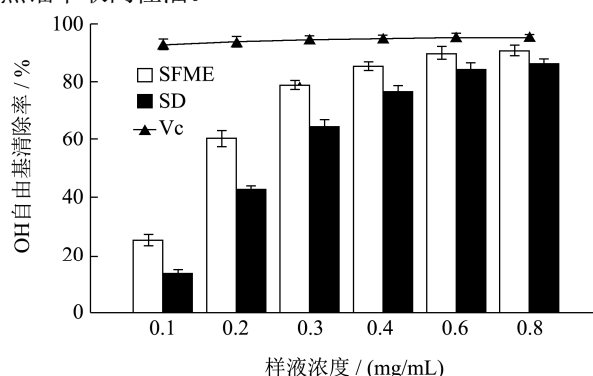


图 10 不同方法萃取肉桂油对羟基自由基的清除作用

Fig.10 Scavenging activity of cinnamon oil extracted by different methods on hydroxyl radicals

## 3 结论

3.1 采用无溶剂微波萃取工艺对肉桂油进行萃取, 并利用正交试验进行工艺优化, 得到最佳试验条件: 提取时间 60 min、微波功率 450 W、含水率 60%、浸润时间 2.5 h。萃取的肉桂精油为橙黄色油状液体, 具有浓郁香味, 精油得率为 3.15%, 较传统的水蒸气蒸馏法提高了 35.78%。利用气象色谱/质谱法对肉桂精油成分进行分析, 从无溶剂微波萃取肉桂油中鉴定出 24 种物质, 占挥发性成分 91.63%, 主要成分为烯类 10 种、酯类 3 种、醇类 4 种、醛类 4 种及其它化合物 3 种, 按含量数值从大到小依次为: (E)-肉桂醛 (67.69%)、丁香酚 (11.36%)、芳樟醇 (4.26%)、柠檬烯 (2.40%) 等。无溶剂微波萃取肉桂油中的肉桂醛及柠檬烯含量较水蒸气蒸馏萃取肉桂油分别提高了 14.49% 和 34.51%, 表明无溶剂微波萃取肉桂油有更强的药理活性。扫描电子显微镜 SEM 观察到无溶剂微波萃取后的肉桂样品有明显的空隙和大量不规则的空腔结构, 更有利于肉桂油的产出。无溶剂微波萃取肉桂油对 DPPH 和羟基自由基清除作用的  $IC_{50}$  分别为 2.10 mg/mL 和 2.37 mg/mL, 均优于传统水蒸气蒸馏法萃取肉桂油的 0.17 mg/mL 和 0.22 mg/mL。

3.2 无溶剂微波萃取工艺是一种高效、清洁、无污染和无残留的提取技术, 可作为传统水蒸气蒸馏法提取肉桂油的替代工艺。与传统水蒸气蒸馏法相比, 无溶剂微波萃取工艺有效避免了溶剂的消耗和可能产生的环境污染, 同时降低了肉桂油成分中含氧化合物的水解并有效提高了肉桂油得率。本研究为进一步开发以肉桂为原料的天然香料和植物精油防腐剂等提供了数据支撑。

## 参考文献

- [1] 李艳,苗明三.肉桂的化学、药理及应用特点[J].中医学报, 2015,30(9):1335-1337  
LI Yan, MIAO Ming-san. Discussion on the chemical, pharmacology and application characteristics of cinnamon [J]. Acta Chinese Medicine, 2015, 30(9): 1335-1337
- [2] 张肇晦,钱信怡,黄广智,等.不同生长环境和生长年限肉桂的出油率、挥发油成分及抑菌活性研究[J].中草药,2019,50(12):2990-2996  
ZHANG Ze-hui, QIAN Xin-yi, HUANG Guang-zhi, et al. Oil yield, components and antimicrobial activity of volatile oils of cinnamomi cortex from different growth environments and growth years [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2019, 50(12): 2990-2996
- [3] 侯小涛,郝二伟,秦健峰,等.肉桂的化学成分、药理作用及质量标志物(Q-marker)的预测分析[J].中草药,2018,49(1):20-34  
HOU Xiao-tao, HAO Er-wei, QING Jian-feng. Chemical components and pharmacological action for *Cinnamomum cassia* and predictive analysis on Q-marker [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2018, 49(1): 20-34
- [4] LI Yan-qun, KONG De-xin, WU Hong. Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC-MS and FTIR spectroscopy [J]. Industrial Crops & Products, 2013, 41: 269-278
- [5] 孙凤蕊.肉桂油提取工艺的研究及优化[D].青岛:青岛科技大学,2019  
SUN Feng-rui. Study and optimization of extraction process of cinnamon [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2019
- [6] 陈铁壁,全沁果,段丽萍,等.超临界 CO<sub>2</sub> 萃取肉桂皮中肉桂油[J].食品与发酵工业,2015,41(12):229-234  
CHEN Tie-bi, QUAN Qin-guo, DUAN Li-ping, et al. Extraction of *Cinnamomum cassia* oil from *Cinnamomum cassia* by supercritical carbon dioxide [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(12): 229-234
- [7] 郭晓蕾,陈刚.超声波辅助萃取肉桂精油的研究[J].现代食品科技,2009,25(12):1431-1433,1441  
GUO Xiao-lei, CHEN Gang. Ultrasonic-assisted extraction of cinamon oil [J]. Modern Food Science & Technology, 2009, 25(12): 1431-1433, 1441
- [8] Rabia Ikram, Kahhin, Najihah Binti, et al. Evaluation of solvent-free microwave extraction conditions on essential oils from *Allium cepa* through chemometric analysis [J]. Current Analytical Chemistry, 2018, 14(6): 646-653
- [9] Mohammed Chenni, Douniazadel, Samirneggaz, et al. Solvent free microwave extraction followed by encapsulation of *O.basilicum* L. essential oil for insecticide purpose [J]. Journal of Stored Products Research, 2020, 86: 2-4
- [10] 王园,惠爱玲,潘见,等.L-抗坏血酸肉桂酸酯的合成及其抗氧化活性研究[J].现代食品科技,2013,29(6):1337-1341  
WANG Yuan, HUI Ai-ling, PAN Jian, et al. Synthesis of L-ascorbic acid cinnamic acid ester and its antioxidant activities [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(6): 1337-1341
- [11] 纪俊敏,谢文磊.生物体系中脂质过氧化及抗氧化剂抗氧化活性的检测与评价[J].中国油脂,2004,7:33-37  
JI Jun-min, XIE Wen-lei. Determination and evaluation of lipid peroxidation and antioxidative activity of antioxidant in biological system [J]. China Oils and Fats, 2004, 7: 33-37
- [12] Hasnia Benmoussa, Asma Farhat, Mehrez Romdhane, et al. Enhanced solvent-free microwave extraction of *Foeniculum vulgare* Mill. essential oil seeds using double walled reactor [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(8): 3863-3870
- [13] 李燕,雷云周.溶剂、微波萃取法提取柑橘皮精油[J].应用化工,2013,42(10):1851-1853  
LI Yan, LEI Yun-zhou. Extraction of orange peel oil by solvent extraction and microwave assisted extraction [J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(10): 1851-1853
- [14] LIU Zai-zhi, DENG Bao-qin, LI Shuai-lan, et al. Optimization of solvent-free microwave assisted extraction of essential oil from *Cinnamomum camphora* leaves [J]. Industrial Crops & Products, 2018, 124: 353-362
- [15] QI Xiao-Lin, LI Ting-Ting, WEI Zuo-Fu, et al. Solvent-free microwave extraction of essential oil from pigeon pea leaves [*Cajanus cajan* (L.) Mill sp.] and evaluation of its antimicrobial activity [J]. Industrial Crops & Products, 2014, 58: 322-328
- [16] Calinescu Ioan, Gavriila Adina, Ivopol Maria, et al. Microwave assisted extraction of essential oils from enzymatically pretreated lavender [J]. Central European Journal of Chemistry, 2014, 12(8): 829-836
- [17] 李源栋,段焰青,刘秀明,等.GC/MS 法结合保留指数分析杜松籽油中香味成分[J].中国粮油学报,2016,31(12):147-152  
LI Yuan-dong, DUAN Yan-qing, LIU Xiu-ming, et al. Analysis of aroma components in juniperberry oil by GC/MS combined with retention index [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(12): 147-152

(下转第 167 页)