

脱水与冷冻干燥青胡椒挥发油中化学成分的GC-MS分析

丁成翠¹, 徐志^{2,*}, 章程辉¹, 牛雷¹

(1. 海南大学食品学院, 海南 海口 571101; 2. 中国热带农业科学院分析测试中心, 海南 海口 571101)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法提取脱水青胡椒和冷冻干燥青胡椒中的挥发油, 得率分别为 2.25% 和 2.56%; 并对其进行气相色谱-质谱分析, 从两种青胡椒产品的挥发油中共鉴定出 42 种化学成分, 其中从脱水青胡椒挥发油中鉴定出 35 种化学成分, 从冷冻干燥青胡椒挥发油中鉴定出 38 种化学成分, 两种产品中共同检测到的化学成分有 31 种, 但相对含量有一定差异。

关键词: 脱水青胡椒; 冷冻干燥青胡椒; 挥发油; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱联用

Comparative GC-MS Analysis of Volatile Oil Composition of Dehydrated and Freeze Dried Green Pepper (*Piper nigrum* L.)

DING Cheng-cui¹, XU Zhi^{2,*}, ZHANG Cheng-hui¹, NIU Lei¹

(1. College of Food Science, Hainan University, Haikou 571101, China;

2. Analysis and Testing Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract: In this study, the volatile oil composition of dehydrated and freeze dried green pepper (*Piper nigrum* L.) was extracted by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results demonstrated that the yields of volatile oil from dehydrated and freeze dried green peppers were 2.25% and 2.56%, respectively. Meanwhile, a total of 42 chemical components were identified in the volatile oils of green pepper subjected to the different treatments, including 35 found in dehydrated green pepper and 38 in freeze dried green pepper. Thirty-one components were presented in both of them.

Key words: dehydrated green pepper; freeze dried green pepper; volatile oil; steam distillation; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0196-04

胡椒是世界重要的热带香辛料植物, 素有“香料之王”的美誉^[1]; 广泛用于饮(食)品加工业^[2], 可作为饮(食)品的香料添加剂、保鲜和防腐剂^[3]; 在医药方面, 胡椒具有温中散寒、下气、消痰之功效^[4], 被用来治疗多种疾病。目前, 国际市场上对胡椒产品的需求逐年增加, 国内外都积极研发胡椒新产品。青胡椒粒是胡椒植物开花后结成青绿色的浆果, 相对于黑、白胡椒, 青胡椒产品避免了传统的死水浸泡脱皮加工中微生物污染产生的异味和晒干过程中大量风味物质的挥发, 因而能更好的保存胡椒的风味和色泽, 有效地提高了胡椒产品的总体质量^[5]; 在国外, 青胡椒产品主要

是做高档西餐的调味品, 经济附加值很高。许多胡椒主产国如印度、马来西亚等已经研制出了青胡椒产品, 主要有盐水青胡椒、醋浸青胡椒、脱水青胡椒^[6]、冷冻干燥青胡椒、速冻青胡椒、青胡椒酱和青胡椒面^[7]等。国内也有单位进行了脱水青胡椒^[8]和青胡椒酱^[8]的研制, 但还未见在市面上销售。目前国际市场上, 青胡椒系列产品需求量正呈逐年上升趋势^[5]。据文献报道^[9-13], 对胡椒中挥发油的成分分析主要是针对黑、白胡椒产品, 对青胡椒产品中的挥发油研究还未见报道。本实验采用水蒸气蒸馏法对脱水青胡椒与冷冻干燥青胡椒中的挥发油成分进行提取和气质联用(gas chromatography-

收稿日期: 2011-03-22

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项(200903024-03)

作者简介: 丁成翠(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为热带作物农产品加工与贮藏工程。E-mail: 467217239@qq.com

* 通信作者: 徐志(1978—), 男, 研究员, 硕士, 研究方向为农产品检测与分析。E-mail: honic@yeah.net

mass spectrometry, GC-MS)分析,对青胡椒产品挥发油中的化学成分进行全面的研究,旨在为国内开发利用青胡椒产品提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

青胡椒产于海南。

乙醚、无水硫酸钠等所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

TRACE GC/MS 气相-质谱仪(NIST、Wiley 质谱检索数据库) 美国 Thermo Fisher 公司; RE52CS-1 型旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂; 水蒸气蒸馏装置 海口曙光玻璃仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 青胡椒挥发油的提取

脱水青胡椒:采用七八成熟的新鲜青胡椒,经过杀青,热风干燥处理制得;冷冻干燥青胡椒:采用七八成熟的新鲜青胡椒,冷冻干燥制得。

水蒸气蒸馏法:称取青胡椒产品粉末(过40目筛)50.0g,置于1000mL圆底烧瓶中,加入500mL去离子水浸泡过夜,用水蒸气蒸馏4h,馏出液用乙醚连续萃取3次,收集到青胡椒挥发油的乙醚萃取液,在20℃条件下用旋转蒸发仪浓缩除去乙醚,然后向其中投入过量无水硫酸钠干燥,得到具有浓郁香气的淡黄色透明液体,用正己烷稀释100倍,用于GC-MS分析。

1.3.2 GC-MS 分析条件

色谱条件:色谱柱 Agilent DB-17MS(30m × 320 μm, 0.25 μm); 进样口温度 250℃; 载气为 He 气,柱流量 1.0mL/min。程序升温条件:初始温度 60℃,保持 2min,以 15℃/min 升至 290℃,保持 8min。进样量 1.0 μL; 分流比 40:1。

质谱条件:标准质谱调谐; 电离方式 EI, 电子能量 70eV; 离子源温度 230℃; 接口温度 280℃; 发射电流 210 μA; 检测器电压 500V; 数据采集扫描模式:全扫描; 质量扫描范围 m/z 47~467。

2 结果与分析

对采用水蒸汽蒸馏法提取的脱水青胡椒与冷冻干燥青胡椒中的挥发油进行 GC-MS 分析,其 GC-MS 总离子流图见图1,以峰面积归一化法计算挥发油各组分的相对含量。对各峰质谱图进行 NIST 标准谱库的检索,人工谱图解析^[6-7],确定挥发油中的化学成分,结果见表1。

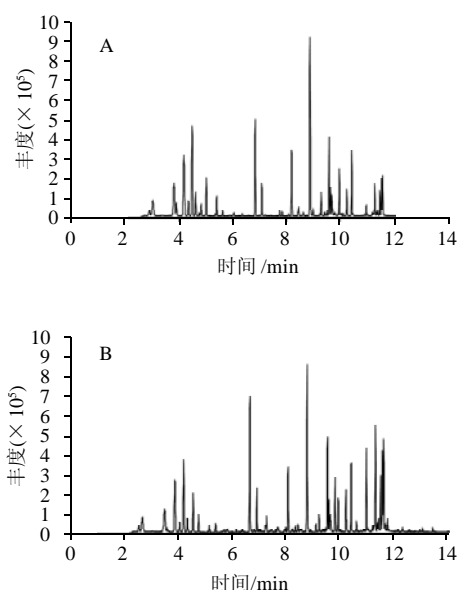


图1 脱水青胡椒(A)和冷冻干燥青胡椒(B)挥发油成分的 GC-MS 总离子流图

Fig.1 GC-MS total ion current chromatograms of volatile oils from dehydrated and freeze dried green pepper

由表1可知,从脱水青胡椒和冷冻干燥青胡椒的挥发油中共鉴定出42种化学成分,其中从脱水青胡椒挥发油中鉴定出35种化学成分,主要成分有反式-石竹烯(17.26%)、*D*-柠檬烯(10.05%)、3-萜烯(8.85%)、4-萜烯醇(7.68%)、 α -胡椒烯(5.23%)、 β -蒎烯(4.31%)、榄香醇(4.13%)、 β -水芹烯(2.15%)等。从冷冻干燥青胡椒挥发油中鉴定出38种化学成分,主要成分有反式-石竹烯(11.74%)、4-萜烯醇(9.51%)、 γ -桉叶醇(6.36%)、*D*-柠檬烯(6.08%)、3-萜烯(5.81%)、 α -胡椒烯(4.00%)、 β -蒎烯(2.97%)、榄香醇(3.79%)等。两种产品中共同检测到的化学成分有31种。其中,石竹烯具有较强辛辣气味,是胡椒特殊辛辣风味最主要来源,也是贵重的天然香料;3-萜烯具有一定的辛辣味,对胡椒的辛辣风味有一定贡献; β -水芹烯具有胡椒气味,是胡椒的特征风味成分; β -蒎烯具有萜烯气味,芳樟醇具有花香的气味, δ -榄香烯具有温和的木香气味,这些成分对胡椒特殊风味也有一定的贡献。

通过分析可知,脱水青胡椒与冷冻干燥青胡椒中挥发油的主要化学成分基本相同,但相对含量有一定差异。与郑炯^[9]、邱丽丽^[10]等对白胡椒挥发油成分的研究结果相比较,挥发油中的主要成分基本一致,但相对含量有差异;青胡椒产品挥发油中各成分的相对含量差距较小,说明青胡椒产品更好的保存了胡椒挥发油中的成分和含量。

表1 青胡椒挥发油成分的GC-MS分析结果
Table 1 GC-MS analytical results of volatile oil composition of green pepper

序号	保留时间/min	化合物名称	CAS号	分子式	相对分子质量	相对含量/%	
						脱水青胡椒	冷冻干燥青胡椒
1	3.29	α -侧柏烯	2867-05-2	C ₁₀ H ₁₆	136	0.52	0.66
2	3.41	(-)- α -蒎烯	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	136	2.79	2.01
3	4.16	β -蒎烯	127-91-3	C ₁₀ H ₁₆	136	4.31	2.97
4	4.24	月桂烯	123-35-3	C ₁₀ H ₁₆	136	0.78	0.25
5	4.51	3-萜烯	13466-78-9	C ₁₀ H ₁₆	136	8.85	5.81
6	4.67	α -异松油烯	99-86-5	C ₁₀ H ₁₆	136	1.33	0.76
7	4.80	D-柠檬烯	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	136	10.05	6.08
8	4.92	β -水芹烯	555-10-2	C ₁₀ H ₁₆	136	2.15	0.99
9	5.11	1-甲基乙基-甲苯	25155-15-1	C ₁₀ H ₁₄	134	0.91	2.87
10	5.29	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	99-85-4	C ₁₀ H ₁₆	136	3.29	1.17
11	5.66	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)环己烯	586-62-9	C ₁₀ H ₁₆	136	1.43	0.39
12	5.87	芳樟醇	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.36	0.50
13	7.02	4-萜烯醇	562-74-3	C ₁₀ H ₁₈ O	154	7.68	9.51
14	7.25	β -萜醇	470-08-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.16	2.71
15	7.58	α , α -4-三甲基苯甲醇	1197-01-9	C ₁₀ H ₁₄ O	150	—	0.93
16	7.88	δ -榄香烯	20307-84-0	C ₁₅ H ₂₄	204	0.33	—
17	7.97	α -萜荜油烯	17699-14-8	C ₁₅ H ₂₄	204	0.30	—
18	8.30	β -胡椒烯	3856-25-5	C ₁₅ H ₂₄	204	5.23	4.00
19	8.54	β -榄香烯	515-13-9	C ₁₅ H ₂₄	204	0.86	0.30
20	8.70	[1A R-(1A α , 4 α , 4A α , 7B α)]-1A, 2, 3, 4, 4A, 5, 6, 7B-八氢化-1, 1, 4, 7-四甲基-1H-环丙烯并[E]奥	489-40-7	C ₁₅ H ₂₄	204	0.33	—
21	8.94	反式-石竹烯	87-44-5	C ₁₅ H ₂₄	204	17.26	11.74
22	9.05	反式- β -金合欢烯	502-60-3	C ₁₅ H ₂₄	204	0.39	—
23	9.24	马苧烯酮	80-57-9	C ₁₀ H ₁₄ O	150	—	0.44
24	9.34	α -律草烯	6753-98-6	C ₁₅ H ₂₄	204	1.62	0.99
25	9.62	β -红没药烯	495-61-4	C ₁₅ H ₂₄	204	4.91	5.02
26	9.66	β -瑟林烯	17066-67-0	C ₁₅ H ₂₄	204	1.70	1.62
27	9.72	α -瑟林烯	473-13-2	C ₁₅ H ₂₄	204	1.63	1.00
28	9.74	α -木罗烯	31983-22-9	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.49
29	9.88	(+)-(1S, 5R)-内型-3(R)-双环[3.3.1]壬-6-二乙基苄基酮	109960-68-1	C ₁₇ H ₂₀ O	240	—	3.54
30	9.98	δ -杜松烯	483-76-1	C ₁₅ H ₂₄	204	2.98	0.18
31	10.24	橙花叔醇	7212-44-4	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.56	2.76
32	10.41	榄香醇	639-99-6	C ₁₅ H ₂₆ O	222	4.13	3.79
33	10.59	α -二氢莰蒲烯	21391-99-1	C ₁₅ H ₂₀	200	—	0.72
34	10.92	(-)-石竹烯氧化物	1139-30-6	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.72	4.47
35	11.22	γ -桉叶醇	NA.	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.15	6.36
36	11.28	β -愈创木烯	88-84-6	C ₁₅ H ₂₄ O	204	0.20	0.45
37	11.32	香榧醇	19435-97-3	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.31	0.66
38	11.40	δ -毕橙茄醇	36564-42-8	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.64	3.00
39	11.46	α -桉叶醇	473-16-5	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.50	4.74
40	11.50	β -桉叶醇	473-15-4	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.65	4.88
41	11.55	α -胡椒烯-11-醇	41370-56-3	C ₁₅ H ₂₄ O	220	—	0.45
42	11.64	2,5-十八二烯酸甲酯	57156-91-9	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	290	—	0.79

柱：—, 未检出。NA. 无CAC号。

本实验从青胡椒挥发油中发现了 β -红没药烯, 且含量较高(分别是4.91%和5.02%), 但在文献[9-10]中未检出。分析得知 β -红没药烯具有温暖的木香、柑橘香、花香、果香、青香和甜润的香脂香气。原因是由于青胡椒产品是选用尚未完全成熟的新鲜青胡椒直接干制而成的, 还保留着青胡椒果原有的果香和青香。

采用水蒸气蒸馏法提取脱水青胡椒与冷冻干燥青胡椒中的挥发油, 得率分别为2.25%和2.56%, 冷冻干燥青胡椒的得率略高于脱水青胡椒的得率; 对比采用水蒸气蒸馏法提取白胡椒挥发油的得率^[9], 青胡椒产品挥发油的得率略高, 说明青胡椒产品更好的保存了胡椒的风味和色泽; 而且青胡椒产品略带果味和青香, 更易被消费者接受。

3 结 论

从脱水青胡椒和冷冻干燥青胡椒的挥发油中共鉴定出 42 种化学成分, 两种产品中共同检测到的化学成分有 31 种。其中有 7 种成分在脱水青胡椒挥发油中未检测出, 分别是 α , α -4-三甲基苯甲醇、马苧烯酮、 α -木罗烯、(1*S*, 5*R*)-内型-3(*R*)-双环[3,3,1]壬-6-二乙基苄基酮、 α -二氢菖蒲烯、 α -胡椒烯-11-醇、2,5-十八二烯酸甲酯; 有 4 种成分在冷冻干燥青胡椒中未检测出, 分别是 δ -榄香烯、 α -萆澄茄油烯、[1*A**R*-(1*A* α , 4 *α* , 4*A* β , 7*B* α)]-1*A*, 2, 3, 4, 4*A*, 5, 6, 7*B*-八氢化-1, 1, 4, 7-四甲基-1*H*-环丙烯并[*E*]奥、反式- β -金合欢烯。

参考文献:

- [1] 欧阳欢, 邢谷阳. 海南胡椒标准化生产技术推广体系的建立[J]. 农业与技术, 2006, 26(5): 53-55.
- [2] PINO J, RODRIGUEZ, BORGES P, et al. Chemical and sensory properties of black pepper oil[J]. Die Nahrung, 1990, 34(6): 555-560.
- [3] 徐燕, 刘德清. 胡椒中天然防腐剂的提取方法及其抑菌作用研究[J]. 中国调味品, 2007(7): 57-60.
- [4] 林通国. 中药学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1984: 162-163.
- [5] 王庆煌, 刘红, 赵建平, 等. 青胡椒加工工艺条件的研究[J]. 热带作物学报, 2010, 8(31): 1391-1397.
- [6] Asian Spices: exporters of pepper from india. Dehydrated green pepper [EB/OL]. [2008-12-04][2011-03-22]. <http://asianspicesindia.com/products.htm>.
- [7] VERGHESE J. Light on dehydrated green *Piper nigrum* L[J]. Pepper News Indonesia, 1992, 16(1): 28-38.
- [8] 陈文学, 周文化, 施瑞城, 等. 青胡椒酱的研制[J]. 华南热带农业大学学报, 2003, 9(2): 17-20.
- [9] 郑炯, 陈静霞, 余静, 等. 白胡椒挥发油中化学成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 110-112.
- [10] 邱丽丽, 容蓉, 张莹, 等. 水蒸气蒸馏与顶空进样 GC-MS 分析白胡椒挥发性成分[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 161-164.
- [11] 李祖光, 乔剑峰, 胡伟, 等. 固相微萃取-气相色谱/质谱法分析白胡椒粉的风味成分[J]. 理化检验: 化学分册, 2005(11): 820-822.
- [12] 李祖光, 高云芳, 刘文涵. 黑胡椒风味成分的研究[J]. 食品科学, 2003, 24(10): 128-131.
- [13] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法分析黑胡椒挥发性成分[J]. 内蒙古民族大学学报, 2009, 15(4): 66-68.