

海南黑胡椒果挥发性成分气相色谱-质谱分析

侯冬岩^{1,2}, 回瑞华^{1,2}, 李铁纯¹, 杨梅², 朱永强¹, 刘晓媛¹

(1. 鞍山师范学院化学系, 辽宁鞍山 114005; 2. 辽宁师范大学化学系, 辽宁大连 116029)

摘要: 用蒸馏-萃取法提取黑胡椒中挥发性物质, 测得黑胡椒挥发油的含量为 5.0%。用气相色谱-质谱法 (GC/MS) 从黑胡椒挥发油中分离并确定出 37 种化学成分, 占总检出量的 99.37%。其中 20 种萜类化合物分别是单萜类 10 种, 占总检出量的 29.89%; 倍半萜类 8 种, 占总检出量的 44.62%; 倍半萜氧化物 2 种, 占总检出量的 4.41%。石竹烯的含量为 31.66%, 比文献报道值高。

关键词: 挥发性成分; 气相色谱-质谱; 黑胡椒果; 蒸馏-萃取

中图分类号: O 657.63; Q 749.732.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2005)01-40-03

Analysis of the Volatile Constituents of Black *P. nigrum* L. fruits in Hainan by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HOU Dong-yan^{1,2}, HU Rui-hua^{1,2}, LI Tie-chun¹, YANG Mei²,
ZHU Yong-qiang¹, LU Xiao-yuan¹

(1. Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114005, China;

2. Department of Chemistry, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

Abstract: The water distillation-extractor was used for extracting the volatile substances of black *P. nigrum* L. in Hainan. The average oil yield obtained is 5.0%. Thirty-seven kinds of volatile constituents were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Twenty components of the identified terpenoid made up 78.92% of the total volatile substances detected. The main constituents are carene (12.33%), limonene (8.05%), copaene (4.89%) and carophyllene (31.66%). The content of carophyllene is higher than reference value reported.

Key words: volatile constituent; gas chromatography-mass spectrometry; black *P. nigrum* L. fruits; distillation-extraction

黑胡椒果为胡椒科植物胡椒的干燥成熟果实^[1], 又名黑川。黑胡椒果的药用作用与辣椒相

似, 但刺激性小, 可刺激肠胃, 促进蠕动。内服可作驱风、健胃剂, 外用可作刺激剂、发赤剂。黑胡

收稿日期: 2003-12-21; 修回日期: 2004-02-09

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术基金资助课题(20331079)

作者简介: 侯冬岩(1962~), 男(汉族), 教授, 从事有机气相色谱-质谱分析研究。E-mail: dhy@mail.asnc.edu.cn



椒果所含胡椒碱曾用作解热和驱风剂, 并有微弱的抗疟作用。胡椒的水、醚或酒精提取物有杀绦虫的作用。黑胡椒果有强烈芳香和刺激性辣味, 还具有除臭、防腐和抗氧化作用, 是当今食用香辛料中消耗最多、最为人们喜爱的一种香料, 在食品中广泛使用^[2-4], 为咖喱粉、沙司、调味番茄酱等调味料的重要原料。果实中的芳香油, 可用作食用香料的原料。为进一步研究其应用价值, 本工作拟采用水蒸气蒸馏法从黑胡椒果中提取挥发性成分, 并采用气相色谱-质谱(GC/MS)技术对其萜类化学成分进行分析确定, 为进一步开发利用黑胡椒提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

HP6890-5973 气相色谱-质谱联用仪: 美国 Hewlett Packard 公司产品; R2-201 型旋转蒸发器: 上海中科机械研究所产品。

1.2 主要试剂和样品

乙醚、无水硫酸钠: 均为分析纯; 黑胡椒样品: 采自我国海南省三亚野生黑胡椒果, 将刚成熟或自行脱落下的果实经堆积发酵 1~2 日后脱粒, 晒 3~4 日直至颜色变黑褐色, 干燥后即成黑胡椒样品。

1.3 黑胡椒果挥发油的提取

称取黑胡椒果粉碎样品 100 g, 置于 1 000 mL 圆底烧瓶中, 加入 200 mL 去离子水浸泡, 用水蒸汽蒸馏 6 h, 馏出液用乙醚连续萃取 3 次, 获得黑胡椒果挥发性化学成分的乙醚萃取液, 用旋转蒸发器除去乙醚, 得到具有浓郁清香气味的淡黄色透明液体。然后用经活化的无水硫酸钠脱水, 挥发油的收率为 5.0%。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱: HP-5 弹性石英毛细管(30 m × 0.25 mm × 0.33 μm); 升温程序: 起始温度 60 °C, 以 5 °C/min 升至 200 °C; 汽化室温

度 230 °C; 溶剂延迟 4 min; 传输线温度 230 °C; 进样量 0.2 μL; 载气(He)流量 2 mL/min; 分流比 40:1。

1.4.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源; 离子源温度 230 °C; 电子能量 70 eV; 发射电流 34.6 μA; 电子倍增器电压 1 200 V; 质量扫描范围 m/z 20~500。

1.5 实验步骤

取黑胡椒果挥发油 0.2 μL, 用 GC/MS 联用仪进行分析鉴定。通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统, 检索 NIST98 谱图库, 并分别与八峰索引及 EPA/NIH 质谱图集的标准谱图进行对照、复合, 再结合有关文献进行人工谱图解析^[5,6], 确认黑胡椒果挥发油的各个化学成分。按面积归一化法, 分别求得各化学成分及萜类化合物在挥发油中的相对含量。

2 结果与讨论

按前述实验步骤进行实验的结果, 由化学工作站给出黑胡椒果挥发油的总离子流图(图略), 将确认的黑胡椒挥发油中的化学成分及萜类化合物在挥发油中相对含量, 列于表 1。

由黑胡椒果挥发油中鉴定出 37 种化合物, 占总检出量的 99.37%。其中萜类化合物 20 种, 占总检出量的 78.92%; 单萜类 10 种, 占总检出量的 29.89%; 倍半萜类 8 种, 占总检出量的 44.62%; 倍半萜氧化物 2 种, 占总检出量的 4.41%。其中含量较多的是: 萹烯、柠檬烯、可巴烯和石竹烯。特别引人注意的是海南省三亚野生黑胡椒果挥发油的提取率为 5.0%, 其中萜类化合物含量较高, 石竹烯的含量为 31.66%, 高于以往文献报道。石竹烯具有丁香-松香香气, 是合成石竹醇的重要香料, 也可用于日用香料和食用香精中, 如制备调味品、口香糖等, 是贵重的天然香料。此项研究将为进一步开发利用黑胡椒果提供了科学依据。

表 1 黑胡椒果挥发油中的化学成分及萜类化合物鉴定结果

Table 1 Identified results of compounds from the black *P. nigrum* L fruits

No	R _r /m in	Compound	Relative content/%	Sim ilarity /%	No	R _r /m in	Compound	Relative content/%	Sim ilarity/%
1	4.26	6-甲基-2-庚酮	0.31	91	20	15.49	石竹烯	31.66	99
2	4.42	6-甲基-2-庚醇乙酸酯	0.48	53	21	16.20	1,1,4,8-四甲基-4,7,10-环十一三烯	3.28	98
3	4.57	α -蒎烯	0.41	93	22	16.98	4-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基乙炔基)十氢化萘	0.83	99
4	4.74	β -蒎烯	4.14	95	23	17.19	4,8-二甲基-2-(1-甲基乙炔基)八氢化萘	1.03	99
5	4.93	4-甲基-1-异丙基双环[3.1.0]己-2-烯	1.05	80	24	17.85	4,7-二甲基-1-异丙基-1,2,3,5,6,8a-六氢化萘	2.56	96
6	5.02	2-异丙基-1,3-二氧戊环烷	0.34	83	25	19.07	3-乙炔基-3-甲基-2-(1-甲基乙炔基)-6-异丙基环醇	0.33	38
7	5.23	α -水芹烯	1.80	91	26	19.26	氧化石竹烯	4.08	91
8	5.38	萜烯-3	8.60	94	27	19.43	1,7,7-三甲基-2-乙炔基双环[2.2.1]庚-2-烯	0.75	90
9	5.64	1-甲基-4-异丙基苯	1.46	95	28	19.55	十五烷	0.33	98
10	5.75	柠檬烯	8.05	91	29	20.31	1,7,7-三甲基-2-乙炔基双环[2.2.1]庚-2-烯	6.33	30
11	7.04	3,7,7-三甲基双环庚二烯	0.46	96	30	20.46	10,10-二甲基-2,6-二亚甲基双环[7.2.0]十一碳-5- β 醇	0.42	46
12	7.28	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	1.31	95	31	21.38	十六烷	0.34	90
13	8.78	双环[4.1.0]庚-2-烯	0.41	50	32	21.77	十七烷	0.61	98
14	9.54	α -松油醇	0.40	91	33	23.88	十八烷	0.72	96
15	9.83	2-甲基-5-异丙基-13-环己二烯	0.35	98	34	24.07	2,6,10,14-四甲基十九烷	0.41	94
16	13.29	萜烯-4	3.73	93	35	25.32	1,2-间苯甲酸双(2-甲基丙基)酯	5.13	95
17	13.58	α -橙椒烯	0.39	98	36	25.90	十九烷	0.59	97
18	14.28	可巴烯	4.89	97	37	27.83	二十烷	0.42	98
19	14.67	1-乙炔基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙炔基)环己烷	0.98	91					

参考文献:

- [1] 江苏新医学院编 中药大词典(下册)[M]. 上海: 上海人民出版社, 1959.
- [2] 赵谋明 调味品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 265.
- [3] 文瑞明 香料香精手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2000. 106~ 110.
- [4] 凌关庭 天然食品添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 330~ 331.
- [5] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 等 黄柏挥发性化学成分分析[M]. 分析化学, 2001, 29(3): 361~ 364.
- [6] Heller SR, Milne GWA. EPA/NIH Mass Spectral Database[M]. Washington: US Government Print Office, 1978. Vol 1~ 4.