

不同时间采收的青花椒 香气成分变化研究

吴素蕊¹, 陈宗道^{2,*}

(1. 中华全国供销合作总社昆明食用菌研究所, 云南昆明 650223; 2. 西南大学, 重庆 400716)

摘要:以重庆江津产的青花椒为原料, 通过同时蒸馏萃取法(SDE)提取花椒中的精油, 并对提取的精油进行 GC-MS 分析, 研究了花椒采收时间对香气成分的影响。研究表明, 花椒的精油集中在种皮上, 精油提取率随着成熟度的升高而降低, 最佳采收时间为 6 月中旬。

关键词:花椒, 香气成分, 采收时间, GC-MS

Study on the change of aroma components in *Zanthoxylum schinifolium* Sieb.et Zucc by different harvest time

WU Su-rui¹, CHEN Zong-dao^{2,*}

(1. Kunming Edible Fungi Institute of All China Federation of Supply and Marketing Cooperatives, Kunming 650223, China;
2. Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract: Using SDE, the change of aroma components of *Zanthoxylum schinifolium* Sieb.et Zucc and their character by gas chromatography-mass spectrometry were studied in this paper. The effect of harvest time and manufacture means on the content and composition of aroma components were also explored. The extraction yield of essential oil increased with the rise of mature degree decreased. The aroma component reached maturity about on June 15.

Key words: *Zanthoxylum schinifolium* Sieb.et Zucc; aroma components; harvest time; GC-MS

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)06-0122-03

花椒 (Chinese prickly ash) 是芸香科 (*Rutaceae*) 花椒属 (*Zanthoxylum* L) 的一种香料植物^[1]。我们通常所说的花椒指的是花椒属 (*Zanthoxylum* L) 植物花椒 (*Zanthoxylum Bungeanum* Maxim) 或青椒 (*Zanthoxylum schinifolium* Sieb.et Zucc) 的成熟干燥果皮^[2]。花椒中发现的主要生物活性成分有: 挥发油、生物碱、酰胺、香豆素、木脂素、脂肪酸以及黄酮等^[3,4], 其中挥发油是其主要香气成分。本文研究了采收时间对重庆产青花椒香气成分的影响, 以期寻找最佳采收时间, 为我国花椒资源的开发利用, 特别是花椒精深加工提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

青花椒 (*Zanthoxylum schinifolium* Sieb.et Zucc)

由重庆市四面山花椒开发有限公司提供, 为 2004 年采收; 无水乙醚 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 花椒精油的提取 采用同时蒸馏萃取法

(SDE) 提取花椒的香气成分 (精油)。将约 50g (准确到 0.01g) 花椒、蒸馏水 500mL, 加入 1000mL 圆底烧瓶中, 30mL 乙醚在 SDE 装置上连续萃取 3h 后, 加无水硫酸钠脱水 10h 过滤, 滤液旋转蒸发除去乙醚, 得到花椒精油, 计算其含量。

1.2.2 花椒精油含量的测定 根据《中华人民共和国药典》^[5] 附录中精油的测定方法 (甲法), 计算公式如下:

精油含量 (mL/100g) = 精油体积 (mL) / 样品质量 (g) × 100

1.2.3 花椒香气成分的分析 采用 GC-MS 进行分析。不同干燥方法的 SDE 花椒精油采用美国惠普 6890/5973GC-MS 仪, 气相色谱条件: 石英毛细管柱 HP-1INNOWax (25m × 0.25mm × 0.2μm), 进行程序升温, 柱温 50℃, 1.5℃/min, 60℃, 2℃/min, 120℃, 10℃/min, 150℃, 14℃/min, 240℃, 保留时间 10min; 载气为高纯 He; 流量 0.7mL/min; 进样口温度 140℃; 分流比 30:1; 接样口温度 260℃。质谱条件: EI 电子源; 电子能量 50eV; 扫描质量范围 20~400amu, 标准图库 WILEY (27.5 万张)。

2 结果与分析

2.1 不同采摘时期的花椒果实的精油含量的变化

收稿日期: 2008-10-07 * 通讯联系人

作者简介: 吴素蕊 (1978-), 女, 硕士, 主要从事食用菌的研究开发。

花椒的采摘时期随着花椒的品种及种植的区域不同而有很大的差异,根据传统经验,江津的青花椒在6,7月份成熟,因此,对不同采摘时期花椒的精油提取率进行了研究,以确定合适的采摘时期。自5月18日开始,每隔一周采摘一次;6月15日后,每隔两周采摘一次,将采摘下的鲜花椒,根据《中华人们共和国药典》附录中精油的测定方法(甲法)提取花椒精油,测定其精油提取率,结果如图1所示。

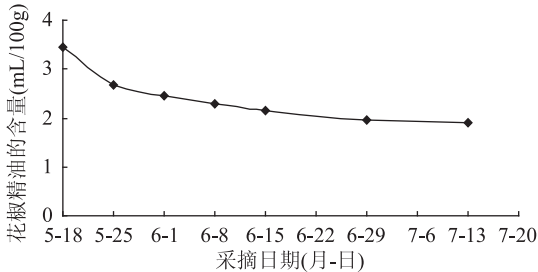


图1 不同采摘时期花椒果实精油含量的变化曲线

由图1可以看出,花椒果实精油含量随成熟度的增加而递减,但是花椒精油主要是集中在其果皮上,因此将鲜花椒在55℃下烘干24h后,分拣开花椒的种皮和籽,将花椒籽根据《中华人们共和国药典》附录中精油的测定方法(甲法)提取精油,结果如表1所示。

表1 花椒籽中的精油含量(mL/100g)			
重复次数	1	2	平均
精油提取率(mL/100g)	0	0	0

从表1看出,花椒籽中没有精油被提取出来,从而证明花椒的精油都集中在花椒的种皮上。

根据不同采摘时期花椒果实中的花椒籽含量和花椒果实中的精油含量,计算花椒果皮中的精油含量,以较准确地表示花椒精油的变化,结果如图2所示。

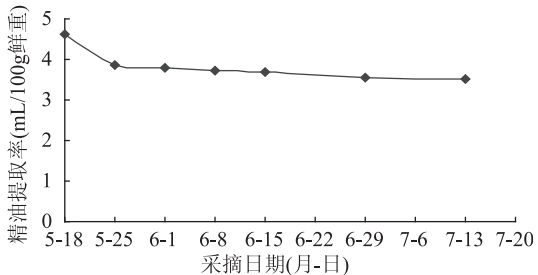


图2 不同采摘时期鲜花椒果皮精油含量的变化曲线

由图2可以看出,鲜花椒果皮的精油含量随着成熟度升高而降低,但是在花椒逐渐成熟后,其精油含量变化较小。

2.2 不同采摘时期的干燥花椒种皮中精油含量的变化

对不同采摘时期的花椒精油提取率进行了研究,以确定合适的采摘时期。自5月18日开始,每隔一周采摘一次;6月15日后,每隔两周采摘一次,将采摘的花椒在烘箱中非鼓风干燥7h后,将花椒的种皮和籽分拣开,将种皮根据《中华人们共和国药典》附录中精油的测定方法(甲法)提取花椒精油,测定其精油提取率,结果如图3所示。

由图3可以看出,花椒的精油提取率是随着成

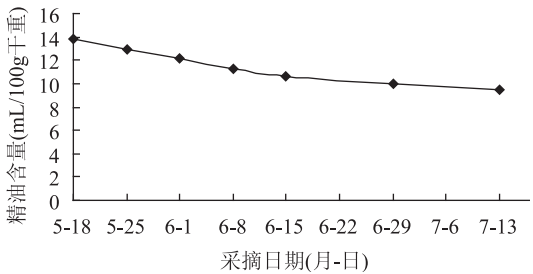


图3 不同采摘时期的干燥花椒种皮精油含量的变化曲线
熟度升高而降低的,但是在花椒逐渐成熟后其精油含量变化较小。这与鲜花椒中精油提取率的变化是一致的。

2.3 不同采摘时期的花椒精油的组成变化

采用GC-MS对不同采摘时期采摘的花椒的SDE精油进行分析,气相色谱图见图4~图8,经解析并与计算机标准图谱对照,分析结果见表2。

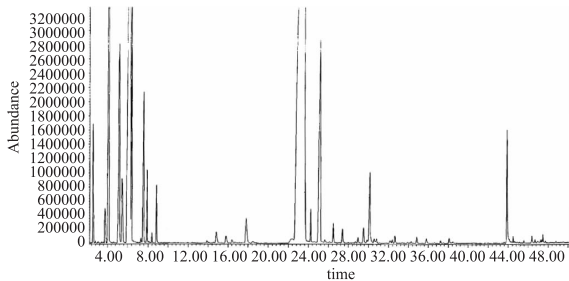


图4 5月18日采摘的鲜花椒果实的SDE精油气相色谱图

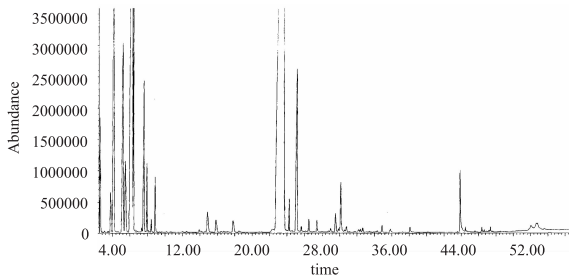


图5 6月1日采摘的鲜花椒果实的SDE精油气相色谱图

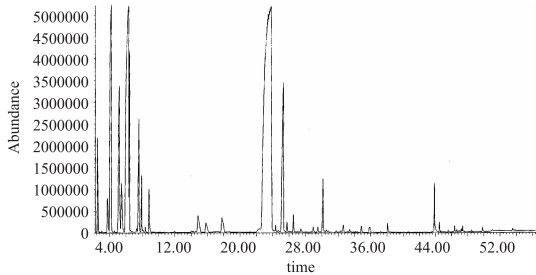


图6 6月15日采摘的鲜花椒果实的SDE精油气相色谱图

由表2和图4~图8可以看出,花椒中的香气成分在不同时期其组分与含量有一定的差异,花椒中含量最多的物质芳樟醇随着采摘日期而增加,而且后期还有乙酸芳樟酯产生,根据对红花椒的分析,这是在香气成分中比较重要的物质。另外在各个采摘时期,α-蒎烯、β-蒎烯、桉烯、β-月桂烯、α-松油烯、萜烯、γ-松油烯、反式β-罗勒烯、α-异松油烯、α-侧柏酮、β-侧柏酮、反式水合桉烯、4-松油醇、1-松油醇、芳樟醇、胡椒醇异构体、α-松油醇、橙花叔醇、香叶醇等物质都存在,且这些成分占了精油组分的90%以上,这进一步说明这些物质是花椒的主要呈

表2 不同采摘日期花椒鲜果实精油的成分及其相对含量的比较(%)

芳香物质	5月18日	6月1日	6月15日	6月29日	7月13日
α-蒎烯	1.73	1.74	1.22	0.69	0.88
α-侧柏烯			0.70	0.27	0.23
β-蒎烯	0.73	0.90	1.19	0.58	0.60
桉烯	12.26	11.10	13.96	7.95	934
β-月桂烯	5.20	4.73	5.59	2.97	2.71
α-松油烯	1.70	1.84	2.00	1.02	1.18
苧烯	11.27	17.84	1.83	14.13	11.85
γ-松油烯	2.64	2.62	3.00	1.63	1.91
反式β-罗勒烯	0.93	0.82	0.98	0.45	0.64
1-甲基-4-异亚丙基苯	0.13	0.17			0.27
α-异松油烯	0.885	0.81	0.97	0.49	0.54
α-侧柏酮	0.36	0.67	1.06	0.58	1.28
β-侧柏酮	0.23	0.41	0.62	0.98	0.71
反式水合桉烯	0.92	0.42	0.95	0.63	0.52
3-甲基酚	0.38	0.22	0.22	0.67	
芳樟醇	45.34	44.48	53.90	55.33	58.48
乙酸芳樟酯			0.07	0.10	0.13
β-石竹烯	0.44	0.43		0.20	
4-松油醇	6.92	4.72	7.34	4.85	5.76
桃金娘烯醛		0.12	0.20		0.23
1-松油醇	0.88	0.56	0.90	0.73	5.76
萜草烯	0.30	0.23		0.12	
胡椒醇	0.13	0.09	0.15		
D-大根香叶烯	0.39	0.42	0.15	0.21	0.12
α-松油醇	1.73	1.08	1.49	1.16	10.9
胡椒酮	0.12				
榄香烯	0.12	0.14			
胡椒醇异构体	0.17	0.09	0.19		0.13
桃金娘烯醇	0.15	0.14	0.18	0.22	
橙花醇	0.13	0.09	0.13		
橙花叔醇	1.97	1.15	1.07	0.83	0.30

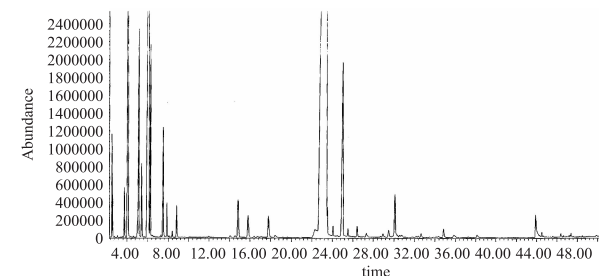


图7 6月29日采摘的鲜花椒果实的SDE精油气相色谱图

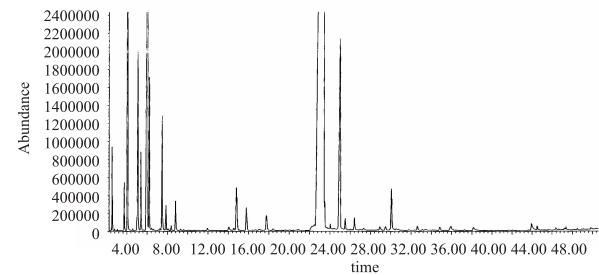


图8 7月13日采摘的鲜花椒果实的SDE精油气相色谱图

3 结果与结论

3.1 花椒的精油都集中在花椒的种皮上,花椒籽中几乎不含精油。

3.2 花椒的精油提取率随着成熟度的升高而降低,但是在花椒逐渐成熟后,其精油含量变化较小。

3.3 花椒中主要呈香物质:β-蒎烯、桉烯、β-月桂烯、α-松油烯、γ-松油烯、反式β-罗勒烯、α-异松油烯、α-侧柏酮、β-侧柏酮、反式水合桉烯、4-松油醇、1-松油醇等在6月15日左右达到最大值,而芳樟醇的含量也很高。综合分析,6月15日左右花椒的香气成分达到成熟,是最佳的采收时期。而随着时间的推移,花椒中的主要呈香物质含量降低。

参考文献

[1] 肖培根. 新编中药志(第二卷)[M]. 北京:化学工业出版社,2002.253~259.
[2] 王建新,袁平海. 香辛料原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.56~59.
[3] 刘锁兰,魏璐雪,王动,等. 青花椒化学成分研究[J]. 药学学报,1991,26(11):836~840.
[4] 王宇,巨勇,王钊. 花椒属植物中生物活性研究近况[J]. 中草药,2002,33(7):666~670.
[5] 中华人们共和国卫生部药典委员会. 中华人们共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2000.附录25.