

# 海南黑胡椒超临界萃取物中化学成分的 GC-MS 分析

王勇<sup>1,2</sup>, 魏娜<sup>1,2</sup>, 李洪福<sup>1,3</sup>, 李永辉<sup>1\*</sup>

(1. 海南医学院药学院, 海口 571199; 2. 海南省热带药用植物研究开发重点实验室, 海口 571199;  
3. 海口市黎族医药重点实验室, 海口 571199)

**[摘要]** 目的: 研究海南黑胡椒超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物中的化学成分。方法: 采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法提取海南黑胡椒油, 并通过气相色谱-质谱联用技术对其成分进行测定, 结合计算机检索技术对分离的化合物进行鉴定, 同时采用峰面积归一化法确定各成分的相对百分含量。结果: 从海南黑胡椒油中共分离出 32 个组分, 鉴定了其中的 24 种成分, 所鉴定的成分占总挥发油成分的 86.86%, 其中相对百分含量较高的有胡椒碱 (39.47%), 柳叶藻内酰胺 B (6.25%) 和油酸 (5.49%) 等。结论: 海南黑胡椒超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物中主要成分为胡椒碱, 本研究为海南黑胡椒油的进一步开发利用提供了依据。

**[关键词]** 黑胡椒; 超临界萃取; 气相色谱-质谱; 胡椒碱; 海南

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)12-0121-03

**[doi]** 10.11653/syjf2013120121

## Analysis of Chemical Constituents in the Supercritical CO<sub>2</sub> Extract of Black Pepper in Hainan by GC-MS

WANG Yong<sup>1,2</sup>, WEI Na<sup>1,2</sup>, LI Hong-fu<sup>1,3</sup>, LI Yong-hui<sup>1\*</sup>

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Hainan Medical University, Haikou 571199, China;  
2. Hainan Provincial Key Laboratory of R & D on Tropical Medicinal Herbs, Haikou 571199, China;  
3. Haikou Municipal Key Laboratory of Li Nationality Medicines, Haikou 571199, China)

**[Abstract]** **Objective:** To investigate the chemical constituents in the supercritical carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) extract of fruits of *Piper nigrum* (black pepper) in Hainan. **Method:** The black pepper oil was extracted by supercritical fluid extraction and its chemical constituents were separated, determined and identified by gas chromatography-mass spectrometry combined with computer retrieval in compound databases. The relative percentage content of each compound was calculated by peak area normalization method. **Result:** 32 compounds were separated from black pepper oil and 24 of them were identified, which covered 86.86% of the total oil. The major constituents with higher relative content were piperine (39.47%), chondriamide B (6.25%) and oleic acid (5.49%). **Conclusion:** Piperine is the major constituent in the black pepper oil. The research provided basis for the further research and exploitation of black pepper oil.

**[Key words]** *Piper nigrum* L.; SFE; GC-MS; piperine; Hainan province

**[收稿日期]** 20120628(015)

**[基金项目]** 海南医学院科研培育基金(HY2010-013)

**[第一作者]** 王勇, 硕士, 实验师, 从事南药与黎药提取工艺与质量标准研究, Tel: 0898-31350773, E-mail: wangyong1982\_2004@yahoo.com.cn

**[通讯作者]** \* 李永辉, 博士, 讲师, 从事天然产物研究与开发研究, Tel: 0898-66895337, E-mail: lyhssl@126.com

黑胡椒为胡椒科植物胡椒 *Piper nigrum* L. 的干燥成熟果实。主要生长在高温和湿润的地区, 果实富含挥发油和胡椒碱等风味物质。海南省是我国胡椒主要种植、加工地区, 其胡椒种植面积和产量占全国的 92% 以上。黑胡椒油是腊肠、罐头肉、汤、酱油及某些饮料和酒的调味品, 也可作为香料使用。黑胡椒油的提取方法有水蒸汽蒸馏法、溶剂提取法、超声波提取法和超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法<sup>[1-3]</sup>。本文在

前期实验<sup>[4]</sup>基础上,采用 GC-MS 联用技术对超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法制备的黑胡椒油进行成分分析,以明确海南黑胡椒油的组成,为海南黑胡椒油的进一步开发和利用提供重要的参考依据。

### 1 材料

HL-2L/50 MPa-II AQ 型超临界萃取装置(杭州华黎泵业有限公司),116 型摇摆式粉碎机(海南佳惠食品机械厂),FA-1104 型电子天平(德国赛多利斯有限公司),HP 6890/5973 型气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司)。

黑胡椒药材于 2009 年 7 月购于海口市东门市场,经海南医学院药学院药用植物学与生药学教研室曾念开副教授鉴定为胡椒科植物胡椒 *Piper nigrum* L. 的干燥成熟果实。无水乙醇(分析纯,广州市化学试剂厂)。

### 2 方法与结果

**2.1 黑胡椒超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物的制备<sup>[4]</sup>** 取黑胡椒药材,低温干燥后粉碎,过 20 目筛。取 600 g 药材粉末于萃取釜中,调节 CO<sub>2</sub> 流量至 30 kg · h<sup>-1</sup>,萃取压力为 30 MPa,萃取温度为 55 °C,分离釜 1 的压力设为 8 MPa,温度为 50 °C,分离釜 2 的压力设为 6 MPa,温度为 40 °C,萃取 2 h 后从分离釜 1 和分离釜 2 收集萃取物,得黑褐色稠膏状物,称重,计算收率为 7.5%。

**2.2 供试品溶液的制备** 取黑胡椒超临界萃取物适量,加无水乙醇溶解,摇匀,即得。

**2.3 GC-MS 分析条件** 气相色谱:SE-54 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m,0.25 μm);程序升温(初始

温度从 90 °C 开始,以 5 °C · min<sup>-1</sup> 升到 260 °C,保持 36 min);载气 He,进样量 1.0 μL,进样口温度为 250 °C,分流比 40:1。

质谱:EI 电离方式,电子倍增管电压 1 847 V,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,扫描质量范围 *m/z* 30 ~ 550。

**2.4 成分分析** 按 GC-MS 分析条件,取供试品溶液 1.0 μL 进样,得黑胡椒超临界萃取物总离子流图(TIC)(图 1),各色谱峰相应的质谱图经人工解析及 Wiley275,NIST05 数据库检索,按各色谱峰的质谱碎片图与文献核对,查对有关质谱资料,对基峰、质核比和相对丰度等方面进行直观比较鉴定各成分,同时采用色谱数据处理系统,以峰面积归一化法计算海南产黑胡椒超临界萃取物中各组分相对百分含量。

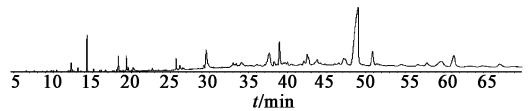


图 1 海南黑胡椒 CO<sub>2</sub> 超临界萃取物的 GC-MS 总离子流图

**2.5 结果** 从海南黑胡椒超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物中,共分离得到 32 个组分,鉴定并确认出了其中的 24 个化合物,所鉴定的成分占总挥发油成分的 86.86%,其中含氮化合物 10 个(60.69%),其中以胡椒碱含量为最高(39.47%),倍半萜及其含氧衍生物 7 个(6.60%),脂肪酸类化合物 2 个(6.29%),内酯类化合物 1 个(5.00%),醛类化合物 2 个(1.35%),酮类化合物 1 个(1.91%),木脂素类化合物 1 个(0.25%),结果如表 1 所示。

表 1 海南黑胡椒 CO<sub>2</sub> 超临界萃取物的化学成分

No.	<i>t<sub>R</sub></i> /min	化合物	分子式	相对分子量	质量分数/%
1	12.30	胡椒醛 piperonal	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	150	1.12
2	13.18	胡椒烯 copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.27
3	14.34	石竹烯 caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.63
4	15.17	萹草烯 humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.18
5	18.32	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	1.45
6	19.35	环丁香烷-4-烯-8-醇 cyclocaryophylla-4-en-8-ol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	1.34
7	19.58	柏木烯醇 cedrenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.51
8	20.22	3,4-亚甲二氧基肉桂醛 3,4-methylene-dioxycinnamaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	176	0.23
9	22.66	(+)-别香橙烷-4α,10α,-二醇 (+)-allo-aromadendran-4α,10α,-diol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	238	0.22
10	25.72	香草酰乙胺 ethamivan	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	223	1.29
11	26.20	棕榈酸 palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	0.80
12	29.27	1-桂皮酰基哌啶 1-cinnamoylpiperidine	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO	215	0.50

续表 1

No.	$t_R$ / min	化合物名称	分子式	相对分子量	质量分数/%
13	29.59	油酸 oleic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	282	5.49
14	33.28	萜澄茄脂素 cubebinolide	$C_{20}H_{18}O_6$	354	0.25
15	34.07	吴茱萸内酯 evodine	$C_{18}H_{19}NO_5$	329	0.74
16	38.95	石蒜碱 lycorine	$C_{16}H_{17}NO_4$	287	4.41
17	42.51	千里光非灵 seneciphellene	$C_{18}H_{23}NO_5$	333	2.53
18	43.77	油酸哌啶 oleic acid piperidide	$C_{23}H_{43}NO$	349	1.84
19	47.16	次胡椒酰胺 piperlyne	$C_{16}H_{17}NO_3$	271	2.28
20	49.01	胡椒碱 piperine	$C_{17}H_{19}NO_3$	285	39.47
21	57.80	鳕油酸吡咯 stearidonicyl pyrrolidide	$C_{22}H_{35}NO$	329	1.38
22	59.65	裂榄宁 bursehermin	$C_{21}H_{22}O_6$	370	5.00
23	61.25	柳叶藻内酰胺 B chondriamide B	$C_{21}H_{17}N_3O_2$	343	6.25
24	67.11	八角茴香素 A veranisatin A	$C_{16}H_{22}O_8$	342	1.91

### 3 讨论

据文献[5]报道,胡椒碱(piperine)是胡椒中的主要活性成分,属于桂皮酰胺类生物碱,具有抗氧化、免疫调节、抗肿瘤、促进药物代谢等作用,是胡椒中的特征性辣味成分。但据文献[6-11]报道,无论采用水蒸气蒸馏法还是固相微萃取法提取黑胡椒挥发性成分,经 GC-MS 分析后鉴定的化合物中,主要成分为石竹烯或反式石竹烯,均无含氮化合物,也未见胡椒中主要特征性成分胡椒碱、次胡椒碱等含氮化合物,与该植物化学成分特征不相符。这主要是由于提取方法不同引起的。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法能最大限度地保留药物中的有效成分,提取出的黑胡椒精油不仅具有逼真的天然芳香感,还具有明显的辛辣感,而水蒸气蒸馏法制备的黑胡椒精油因高温煎煮,所得的精油带有“熟味”,黑胡椒头香特有的清香感和辛辣味消失。超临界萃取法制备的黑胡椒精油与水蒸气蒸馏法提取的精油有相似成分,但极性覆盖范围相对水蒸气蒸馏法更宽,其产物精油中不仅含有挥发性成分,还有一些弱极性难挥发性成分及树脂,各种大分子的酸、酯类成分<sup>[12]</sup>。固相微萃取虽然具有加热时间短,方便快捷等优点,但提取量较少,不适合大量黑胡椒精油的提取,而且只能提取出部分易挥发性成分,对于难挥发性的特征性成分如胡椒碱等含氮化合物的提取仍然存在不足。因此,超临界萃取法提取黑胡椒精油是一种相对较好,值得推广的方法。

#### [参考文献]

[1] 刑旭,冯建成,窦志浩,等. 胡椒油的研究进展[J]. 农

业工程技术(农产品加工业),2010,4(11):34.

- [2] 谢敏华. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取黑胡椒精油的研究[J]. 中国调味品,2012,37(11):103.
- [3] 张国宏,刘丽新,沈峰. 超临界二氧化碳萃取技术提取胡椒风味成分的研究[J]. 食品科学,1997,18(11):21.
- [4] 王勇,李海龙,张俊清,等. 正交试验法优选海南黑胡椒超临界 CO<sub>2</sub> 萃取工艺研究[J]. 海南医学院学报,2010,16(1):4.
- [5] 刘红,赵建平,谭乐和,等. 胡椒碱的研究进展[J]. 中国调味品,2008,33(10):33.
- [6] 侯冬岩,回瑞华,李铁纯,等. 海南黑胡椒果挥发性成分气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报,2005,26(5):40.
- [7] 董栋,潘胜利. 大叶菊和黑胡椒挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国中药杂志,2007,32(7):647.
- [8] 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.
- [9] 彭志宏,豆海港. GC-MS 分析同时蒸馏-萃取(SDE)黑胡椒挥发性成分[J]. 中国调味品,2011,36(6):90.
- [10] 徐可文,阙海峰,杜宏金. 黑胡椒挥发油的 FTIR 鉴定与 GC-MS 分析[J]. 现代中药研究与实践,2011,25(3):28.
- [11] 李祖光,高云芳,刘文涵. 黑胡椒风味成分的研究[J]. 食品科学,2013,24(10):128.
- [12] 陈建华,翁少伟,李忠,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取黑胡椒中有效成分的研究[J]. 精细化工,2010,27(10):991.

[责任编辑 顾雪竹]