

超临界 CO₂ 萃取九叶青花椒和大红袍花椒 挥发油的化学成分分析及香气比较

莫彬彬^{1,2}, 万固存¹, 刘毅¹, 余德顺¹, 杨军¹, 田弋夫¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境生物科学与技术研究中心, 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:采用超临界 CO₂ 萃取法提取九叶青花椒和大红袍花椒挥发油,以气相色谱-质谱仪对其化学成分进行检测,用色谱峰面积归一化法确定各化学成分的相对含量,评香师对花椒挥发油的香气进行评价。结果表明,超临界萃取的九叶青花椒挥发油得率为 7%,鉴定出 63 个化合物,属青香型花椒油;超临界萃取的大红袍花椒挥发油得率为 4%,鉴定出 80 个化合物,属浓香型花椒油;两种花椒挥发油的化学成分含量和香气有明显差异,但都保留了各自品种的天然香气特征。

关键词:超临界 CO₂;花椒;挥发油;化学成分;气相色谱-质谱联用仪

中图分类号:TS201.2

文献标识码:A

文章编号:1000-9973(2009)03-0102-04

Study on chemical components and aromas of two species of volatile oils extracted by the method of supercritical CO₂ from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim

MO Bin-bin^{1,2}, WAN Gu-cun¹, LIU Yi¹, YU De-shun¹, YANG Jun¹, TIAN Yi-fu¹

(1. Research Center for Environmental Biological Science & Technology, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Two species of volatile oils were extracted by the method of supercritical CO₂ from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim; their chemical components and relative contents were detected by GC-MS. The results show that the yield of volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim from Jiangjin is 7.0%, 63 chemical components were identified, that of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim from Hancheng is 4.0%, and 80 chemical components were identified; Aroma evaluation results show that volatile oils of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim extracted by supercritical CO₂ is most similar to the natural aroma, supercritical CO₂ extraction is a priority technology for extracting natural spice.

Key words: supercritical CO₂; *Zanthoxylum bungeanum* Maxim; volatile oil; chemical components; GC-MS

花椒(*Zanthoxylum bungeanum* Maxim)为芸香科花椒属植物的果皮,是我国最常用的香辛料之

一,全世界的花椒属植物约有 250 种,分布于亚洲、美洲、非洲及大洋洲的热带和亚热带地区,我国约有

收稿日期:2008-10-09

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2005AA001260)

作者简介:莫彬彬(1968-),男,副研究员,在职博士研究生,主要从事天然产物的研究开发工作。

45种花椒属植物,十几个省市有大面积的种植,是世界上花椒种植面积和产量最大的国家。花椒属植物的化学成分主要有生物碱、酰胺、木脂素、香豆素、挥发油和脂肪酸等,花椒除了其果皮含有浓郁的香气和麻味,可作为食用和日用香料外,其果实、根、茎、叶均可入药,具有镇痛、麻醉、抗菌、杀虫、抗癌等功效^[1,2],因而得到广泛重视^[3]。花椒的呈香物质主要是花椒挥发油,张庆勇、陈振德等研究表明^[4-6],不同地区和品种的花椒,其挥发油的主要化学成分种类和含量有很大差异,本文以国内产量最大的韩城大红袍花椒和近年来发展速度快、经济价值高的江津九叶青花椒为研究对象,采用超临界CO₂萃取其挥发油,并对两种挥发油的化学成分和香气进行了研究。

1 材料及方法

1.1 材料和试剂

花椒:九叶青花椒来源于重庆江津,大红袍花椒来源于陕西韩城,均为干燥的花椒果皮,粉碎过20目筛,备用;食品级CO₂:纯度99.5%,由贵阳申建气体公司提供。

1.2 花椒挥发油的制备

称取7 kg花椒粉装入超临界CO₂萃取装置(HA 25 L×2超临界CO₂萃取设备,江苏海安超临界设备有限公司制造)中,在萃取压力15 MPa、萃取温度40℃、萃取时间2 h的条件下进行萃取,从分离釜(压力5 MPa,温度50℃)出口接样,经离心分离除去少量水分得花椒挥发油。

1.3 样品检测

采用GC/MS联用仪(HP5890-5989A型,美国惠普公司产)对上述两个样品进行检测,分析条件如下:

气相色谱条件:弹性石英毛细管柱HP-1,30 m×0.25 mm;采用程序升温,50℃维持2 min,5℃/min,升至250℃,停留10 min;载气为高纯He(99.99%),载气流量1.0 mL/min;柱前压50 kPa;汽化室温度为250℃;进样量1 μL(乙醇溶液);分流比10:1。

质谱条件:EI离子源;离子源温度250℃;四极杆温度:100℃;接口温度280℃;电子能量70 eV;倍增器电压1.8 kV;溶剂延时5 min;质量扫描范围30~500 AMU。

采用wiley138.1谱库检索,用色谱峰面积归一化法确定各化学成分的相对含量。

1.4 评香

由专业评香师杨敏博士组织的评香小组对江津九叶青花椒挥发油和韩城大红袍花椒挥发油进行香气评价。

2 结果与讨论

2.1 GC-MS分析结果

采用GC-MS分析江津九叶青花椒和韩城大红袍花椒挥发油的化学成分及相对含量,结果见表1、表2。

表1 江津九叶青花椒挥发油化学成分及相对含量
Table 1 The chemical components and relative contents of volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim from Jiangjin

| 序号 | 化合物名称 | 分子式 | 分子量 | 相对含量(%) |
|----|---|--|-----|---------|
| 1 | alpha-Thujene(α-崖柏烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.28 |
| 2 | alpha-Pinene(α-蒎烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.09 |
| 3 | Sabinene(桉烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 5.72 |
| 4 | beta-Pinene(β-蒎烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.15 |
| 5 | Myrcene(月桂烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 1.82 |
| 6 | L-Phellandrene(L-水芹烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.13 |
| 7 | alpha-Terpipene(α-松油烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.14 |
| 8 | Limonene(柠檬烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 11.28 |
| 9 | cis-Ocimene(顺式-罗勒烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.09 |
| 10 | trans-beta-Ocimene(反式-β-罗勒烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.29 |
| 11 | gamma-Terpinene(γ-松油烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.17 |
| 12 | cis-Sabinene Hydrate(顺式-水合桉烯) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.41 |
| 13 | trans-Linalool Oxide(反式-氧化哩哪醇) | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 | 1.4 |
| 14 | cis-Linalool Oxide(顺式-氧化哩哪醇) | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 | 0.53 |
| 15 | Linalool(哩哪醇) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 59.24 |
| 16 | alpha-Thujone(α-崖柏酮) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.16 |
| 17 | trans-P-Mentha-2,8-DienN-1-ol(反式-对孟-2,8-二烯-1-醇) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.19 |
| 18 | cis-P-Mentha-2,8-Dien-1-ol(顺式-对孟-2,8-二烯-1-醇) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.21 |
| 19 | Trans-Pinocarveol(反式-松香芹醇) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.22 |
| 20 | Citronellal(香茅醛) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.08 |
| 21 | Thujen-2-one(崖柏-2-酮) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.08 |
| 22 | Sabinaketon(桉甲酮) | C ₉ H ₁₄ O | 138 | 0.14 |
| 23 | Linalool Z-pyranic oxide | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 | 0.35 |
| 24 | Epoxylinolal(环氧哩哪醇) | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 | 0.16 |
| 25 | 4-Terpineol(松油-4-醇) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.21 |
| 26 | Ryptonne(麝品酮) | C ₉ H ₁₄ O | 138 | 0.37 |

续表 1

| 序号 | 化合物名称 | 分子式 | 分子量 | 相对含量 (%) |
|----|---|--|-----|----------|
| 27 | alpha-Terpineol(α-松油醇) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.72 |
| 28 | 3,7-Dimethyl-1,5-octadiene-3,7-diol(3,7-二甲基-1,5-辛二烯-3,7-二醇) | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 176 | 0.44 |
| 29 | Myrtenal(桃金娘醛) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.34 |
| 30 | Carveol(香芹醇) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.30 |
| 31 | cis-Carveol(顺式-香芹醇) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.19 |
| 32 | Carvone(香芹酮) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.31 |
| 33 | Linalyl Acetate(哩哪醇乙酸酯) | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196 | 1.84 |
| 34 | 3,7-Dimethyl-1,7-octadiene-3,6-diol(3,7-二甲基-1,7-辛二烯-3,6-二醇) | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 176 | 0.26 |
| 35 | Myrtenyl Acetate(桃金娘乙酸酯) | C ₁₂ H ₁₈ O ₂ | 194 | 0.13 |
| 36 | Bicycloelemene(双环榄香烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.16 |
| 37 | Beta-Elementene(β-榄香烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.30 |
| 38 | Tetradecane(十四烷) | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | 0.10 |
| 39 | beta-Caryophyllene(β-石竹烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.88 |
| 40 | Germacrene B(吉马烯 B) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.11 |
| 41 | beta-Sesquiphellandrene(β-倍半水芹烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.08 |
| 42 | alpha-Humulene(α-律草烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.58 |
| 43 | 2-methyl-Tridecane(2-甲基十三烷) | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | 0.08 |
| 44 | Germacrene-D(吉马烯 D) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.89 |
| 45 | beta-Selinene(β-芹子烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.25 |
| 46 | alpha-Selinene(α-芹子烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.47 |
| 47 | Pentadecane(十五烷) | C ₁₅ H ₃₂ | 212 | 0.10 |
| 48 | alpha-amorphene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.13 |
| 49 | Elemol(榄香醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.23 |
| 50 | Nerolidol Isomer(胡椒叔醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 2.87 |
| 51 | Spathulenol(斯巴醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.37 |
| 52 | Caryophyllene Oxide(氧化石竹烯) | C ₁₅ H ₂₄ O | 220 | 0.23 |
| 53 | Heptadecane(十七烷) | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | 0.23 |
| 54 | Humulene oxide(氧化律草烯) | C ₁₅ H ₂₄ O | 220 | 0.12 |
| 55 | tau-Cadinol(杜松醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.18 |
| 56 | alpha-Eudesmol(α-桉叶油醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.09 |
| 57 | 2-methyl Hexadecane(2-甲基-十六烷) | C ₁₇ H ₃₆ | 240 | 0.09 |
| 58 | Tetradecanal(十四醛) | C ₁₄ H ₂₈ O | 212 | 0.03 |
| 59 | trans-Farnesyl Acetate(反式-金合欢乙酸酯) | C ₁₇ H ₂₈ O ₂ | 264 | 0.05 |
| 60 | 1-Tetradecanol(十四-1-醇) | C ₁₄ H ₃₀ O | 214 | 0.04 |
| 61 | Hexadecanoic acid(棕榈酸) | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256 | 0.12 |
| 62 | Phytol(植醇) | C ₂₀ H ₄₀ O | 296 | 0.11 |
| 63 | 9-Octadecenoic acid(z)(油酸) | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 282 | 0.05 |

表 2 韩城大红袍花椒挥发油化学成分及相对含量

Table 2 The chemical components and relative contents of volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim from Hancheng

| 序号 | 化合物名称 | 分子式 | 分子量 | 相对含量 (%) |
|----|-----------------------|---------------------------------|-----|----------|
| 1 | alpha-Thujene(α-崖柏烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 2.45 |
| 2 | alpha-Pinene(α-蒎烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.42 |
| 3 | Sabinene(桉烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 3.47 |
| 4 | beta-Pinene(β-蒎烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.07 |
| 5 | Myrcene(月桂烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 5.35 |
| 6 | L-Phellandrene(L-水芹烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.85 |

续表 2

| 序号 | 化合物名称 | 分子式 | 分子量 | 相对含量 (%) |
|----|--|--|-----|----------|
| 7 | alpha-Terpipene(α-松油烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.45 |
| 8 | p-Cymene(对聚伞花素) | C ₁₀ H ₁₂ | 132 | 3.17 |
| 9 | Limonene(柠檬烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 7.46 |
| 10 | 1,8-Cineole(1,8-桉叶素) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 2.68 |
| 11 | cis-OCimene(顺式-罗勒烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 1.68 |
| 12 | trans-beta-OCimene(反式-β-罗勒烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 1.55 |
| 13 | gamma-Terpinene(γ-松油烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 1.02 |
| 14 | cis-Sabinene Hydrate(顺式-水合桉烯) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 1.69 |
| 15 | alpha-Terpinolene(α-蒎品油烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.58 |
| 16 | Linalool(哩哪醇) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 3.57 |
| 17 | Neo-allo-OCimene(新罗勒烯) | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 1.38 |
| 18 | Terpinene-1-ol(松油-1-醇) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.12 |
| 19 | Citronellal(香茅醛) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.11 |
| 20 | trans-P-Mentha-2,8-Dien-1-ol(反式-对孟-2,8-二烯-1-醇) | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 170 | 0.24 |
| 21 | 4-Terpineol(松油-4-醇) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 1.07 |
| 22 | Ryptone(麝品醇) | C ₉ H ₁₄ O | 138 | 0.50 |
| 23 | alpha-Terpineol(α-松油醇) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 1.92 |
| 24 | Pulegone(薄荷萜酮) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.19 |
| 25 | n-Octyl Acetate(正辛醇乙酸酯) | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 172 | 0.21 |
| 26 | cis-Sabinene Hydrate acetate(顺式-水合桉烯乙酸酯) | C ₁₂ H ₁₀ O ₂ | 186 | 7.93 |
| 27 | Nerol(橙花醇) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.36 |
| 28 | Cuminal(枯茗醛) | C ₁₀ H ₁₂ O | 148 | 0.10 |
| 29 | Carveol(香芹醇) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.19 |
| 30 | Piperitone(胡椒酮) | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 3.66 |
| 31 | Linalyl acetate(哩哪醇乙酸酯) | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196 | 0.36 |
| 32 | Borneol Acetate(龙脑乙酸酯) | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196 | 0.17 |
| 33 | Bicycloelemene(双环榄香烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.13 |
| 34 | alpha-Terpinyl Acetate(α-松油醇乙酸酯) | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196 | 2.76 |
| 35 | Citronellyl Acetate(香茅醇乙酸酯) | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 198 | 0.56 |
| 36 | Neryl Acetate(橙花醇乙酸酯) | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196 | 0.34 |
| 37 | alpha-Copaene(α-古巴烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.12 |
| 38 | Geranyl Acetate(香叶醇乙酸酯) | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196 | 0.74 |
| 39 | beta-Elementene(β-榄香烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 2.85 |
| 40 | beta-Caryophyllene(β-石竹烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 1.53 |
| 41 | Germacrene B(吉马烯 B) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.19 |
| 42 | gamma-Elementene(γ-榄香烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.57 |
| 43 | alpha-Humulene(α-律草烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.46 |
| 44 | Aromadendrene 香桉烯 | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.31 |
| 45 | Germacrene-D(吉马烯 D) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 1.28 |
| 46 | alpha-Selinene(α-芹子烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.21 |
| 47 | beta-Patchoulene(β-绿叶烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.66 |
| 48 | alpha-Muurolene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.49 |
| 49 | alpha-Farnesene(α-金合欢烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.18 |
| 50 | alpha-amorphene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 1.23 |
| 51 | beta-Cadinene(β-杜松烯) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 1.48 |
| 52 | Elemol(榄香醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.44 |
| 53 | Nerolidol Isomer(胡椒叔醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.09 |
| 54 | endo-1-bourbonanol | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 1.38 |
| 55 | Caryophyllene oxide(氧化石竹烯) | C ₁₅ H ₂₄ O | 220 | 0.48 |
| 56 | Hexadecane(十六烷) | C ₁₆ H ₃₄ | 226 | 0.26 |

续表 2

| 序号 | 化合物名称 | 分子式 | 分子量 | 相对含量 (%) |
|----|--|---|-----|----------|
| 57 | tau-Cadinol(杜松醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.53 |
| 58 | T-Muurolol(紫萸槐醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.44 |
| 59 | 8-Heptadecene(8-十七烯) | C ₁₇ H ₃₄ | 238 | 0.45 |
| 60 | Farnesol(金合欢醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.49 |
| 61 | 7-Acetyl-2-hydroxy-2-methyl-5-isopropyl bicyclo[4.3.0]nonane | C ₁₅ H ₂₆ O ₂ | 238 | 0.41 |
| 62 | Hexadecadien-7,11 ol-1(7,11-十六二烯-1-醇) | C ₁₆ H ₃₀ O | 238 | 0.06 |
| 63 | Spathulenol(斯巴醇) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.42 |
| 64 | 2,6,10-Dodecatrien-1-ol,3,7,11-trimethyl-,acetate | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.46 |
| 65 | 11-Hexadecenoic acid, methyl ester(十六烯酸甲酯) | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ | 268 | 0.15 |
| 66 | 7,11,15-Trimethyl-3-methylene-hexadeca-1,6,10,14-tetraene | C ₂₀ H ₃₂ | 272 | 0.22 |
| 67 | Hexadecanoic acid methyl ester(棕榈酸甲酯) | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 270 | 0.17 |
| 68 | Hexadecenoic acid(十六烯酸) | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 254 | 0.49 |
| 69 | Hexadecanoic acid(棕榈酸) | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256 | 2.34 |
| 70 | 7,11,15-Trimethyl-3-methylene-hexadeca-1,6,10,14-tetraene | C ₂₀ H ₃₂ | 272 | 0.65 |
| 71 | Epimanol oxide | C ₂₀ H ₃₄ O | 290 | 0.21 |
| 72 | cis-11-Hexadecen-1-yl acetate(顺式-11-十六烯-乙酸酯) | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 282 | 0.34 |
| 73 | 多烯酰胺 1 | C ₁₆ H ₂₅ NO ₂ | 263 | 0.92 |
| 74 | 9-Octadecenoic acid(z)-methyl ester(油酸甲酯) | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ | 296 | 0.40 |
| 75 | 9-Octadecenoic acid(z)(油酸) | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 282 | 3.15 |
| 76 | 9,12-Octadecadienoic acid(z,z)(亚油酸) | C ₁₈ H ₃₂ O ₂ | 280 | 0.09 |
| 77 | 多烯酰胺 2 | C ₁₆ H ₂₅ NO ₂ | 263 | 2.32 |
| 78 | 多烯酰胺 3 | C ₁₆ H ₂₅ NO ₂ | 263 | 1.58 |
| 79 | 多烯酰胺 4 | C ₁₆ H ₂₅ NO ₂ | 263 | 0.92 |
| 80 | 多烯酰胺 5 | C ₁₆ H ₂₅ NO ₂ | 263 | 3.16 |

注:多烯酰胺 1~5 为 α -sanshool(山椒素)及其异构体或衍生物,呈麻味。

超临界 CO₂ 萃取的九叶青花椒挥发油得率为 7.0%,鉴定出 63 个化合物,占总量的 97.38%,主要化学成分为哩哪醇(59.24%),柠檬烯(11.28%),桉烯(5.72%),胡椒叔醇(2.87%),哩哪醇乙酸酯(1.84%),月桂烯(1.82%)等,其中哩哪醇含量非常高,上述 6 种主要成分占了总量的 82.77%,几乎未检出脂肪酸和多烯酰胺类物质;超临界 CO₂ 萃取的大红袍花椒油得率为 4.0%,鉴定出 80 个化合物,占总量的 94.08%,主要化学成分为水合桉烯乙酸酯(7.93%),柠檬烯(7.46%),月桂烯(5.35%),胡椒酮(3.66%),哩哪醇(3.57%)等,没有明显占优的物质成分,还含少量脂肪酸和呈麻味的多烯酰胺类物质。

造成九叶青花椒挥发油基本上不含脂肪酸和多

烯酰胺类物质的原因可能是九叶青花椒含油量比大红袍多,在有限的萃取时间内超临界 CO₂ 首先将挥发性的成分萃取出来,而大红袍花椒含油量相对较低,超临界 CO₂ 将挥发性的成分基本萃取完全后开始萃取出少量的脂肪酸和麻味物质。

2.2 评香结果及分析

九叶青花椒挥发油:具有逼真的九叶青花椒天然香气,有较重的芳樟醇(哩哪醇)样香气,带果香,香气清新、饱满、香气、柔和、幽远,回味长,麻味相对较淡;大红袍花椒挥发油:具有逼真的大红袍花椒天然香气,香气饱满、浓郁、协调,麻味相对较重。

造成这两种超临界 CO₂ 萃取的挥发油香气差异的主要原因是由其化学成分的数量和含量决定的,九叶青花椒挥发油哩哪醇含量高达 59.24%,而大红袍花椒挥发油中没有绝对占优的成分,含量最高的成分低于 8%,哩哪醇含量也只有 3.57%,化学成分数量也多于九叶青花椒。

3 小结

九叶青花椒和大红袍花椒挥发油的化学成分中有较多的相同成分,但相对含量差别相当大,导致两个品种香气有明显的差异。超临界萃取的上述两种花椒挥发油化学成分数量均比文献报道的、以及本项目研究中水蒸汽法提取的花椒油化学成分数量要多得多,这可能是超临界 CO₂ 萃取的花椒挥发油香气天然、逼真、饱满、柔和的主要原因,同时也说明花椒香气是多种化学成分综合作用的结果。这两种花椒挥发油均具有各自花椒品种逼真自然的香气,说明超临界 CO₂ 萃取技术能够有效地保留花椒香料的天然香气,是生产天然香料的优选工艺技术之一。

参考文献:

- [1]王宁,巨勇,王钊.花椒属植物中生物活性成分研究近况[J].中草药,2002,33(7):666-670.
- [2]孙小文,段志兴.花椒属药用植物研究进展[J].药学学报,1996,31(3):231-240.
- [3]毕君,赵京献.国内外花椒研究概况[J].经济林研究,2002,20(1):46-48.
- [4]张庆勇.两种四川花椒油的成分分析[J].香料香精化妆品,1996(3):9-12.
- [5]张庆勇.山西榆次花椒油的成分分析[J].香料香精化妆品,1996(2):4-5.
- [6]陈振德,许重远,谢立.超临界CO₂流体萃取花椒挥发油化学成分的研究[J].中国中药杂志,2001,26(10):687-688.