

DOI: 10.12161/j.issn.1005-6521.2025.03.002

不同成熟阶段胡椒鲜果的理化特性

丁云爽^{1,2}, 李云龙^{1,2}, 张超华¹, 吴桂苹^{2,3,4}, 朱红英^{2,3,4}, 杨建峰^{2,3,4}, 陈文学¹, 谷风林^{2,3,4*}

(1. 海南大学 食品科学与工程学院, 海南 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南 万宁 571533; 3. 国家重要热带作物工程技术研究中心, 海南 万宁 571533; 4. 海南省特色热带作物适宜性加工与品质控制重点实验室, 海南 万宁 571533)

摘要: 以开花后 210、240、270 d 的胡椒鲜果为研究材料, 探究不同成熟阶段胡椒果实质构, 及其淀粉、总糖、叶绿素、蛋白质、维生素 C、精油和活性物质的含量变化, 并利用气相色谱串联质谱对胡椒精油中的 β -蒎烯、D-柠檬烯、3-萜烯和石竹烯等主要风味物质进行定性定量分析。结果表明: 随着果实逐渐成熟, 果实变硬, 淀粉、总糖、蛋白质含量增加。叶绿素和维生素 C 在成熟后期发生降解, 胡椒精油和总酚、总黄酮含量随果实的成熟逐渐降低。不同成熟阶段胡椒鲜果的物质组成及含量存在显著差异。

关键词: 胡椒; 不同成熟阶段; 气相色谱串联质谱; 风味物质; 多酚

Phytochemical Properties of Fresh Pepper Berries at Different Stages of Maturity

DING Yunshuang^{1,2}, LI Yunlong^{1,2}, ZHANG Chaohua¹, WU Guiping^{2,3,4}, ZHU Hongying^{2,3,4},
YANG Jianfeng^{2,3,4}, CHEN Wenxue¹, GU Fenglin^{2,3,4*}

(1. School of Food Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, Hainan, China; 2. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning 571533, Hainan, China; 3. National Center of Important Tropical Crops Engineering and Technology Research, Wanning 571533, Hainan, China; 4. Key Laboratory of Processing Suitability and Quality Control of the Special Tropical Crops of Hainan Province, Wanning 571533, Hainan, China)

Abstract: The fresh pepper berries at 210, 240 d, and 270 d after flowering were used as research materials, so as to investigate the changes in texture, starch, total sugar, chlorophyll, protein, vitamin C, essential oil, and main flavor substance contents of pepper berries at different stages of maturity. Moreover, the main substances in the essential oil of pepper berries were analyzed qualitatively and quantitatively by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), including β -pinene, D-limonene, 3-carene, and caryophyllene, respectively. The results showed that as the fruit ripened, the berries hardened, and the starch, total sugar, and protein contents increased. Chlorophyll content and vitamin C content degraded at the late stage of maturity, and essential oil, total phenol, and total flavone contents of pepper berries decreased gradually as the fruit ripened. In addition, there were significant differences in the composition and content of fresh pepper berries at different stages of maturity.

Key words: pepper; different stages of maturity; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); flavor substances; phenols

引文格式:

丁云爽, 李云龙, 张超华, 等. 不同成熟阶段胡椒鲜果的理化特性[J]. 食品研究与开发, 2025, 46(3): 9-16.

DING Yunshuang, LI Yunlong, ZHANG Chaohua, et al. Phytochemical Properties of Fresh Pepper Berries at Different Stages of Maturity[J]. Food Research and Development, 2025, 46(3): 9-16.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFD1600200); 海南省重点研发项目(ZDYF2024XDNY177); 海南省现代农业产业技术体系项目(HNARS-09-G02); 中国热带农业科学院国家热带农业科学中心科技创新团队(CATASCXTD202404)

作者简介: 丁云爽(1999—), 女(回), 硕士研究生, 研究方向: 食品工程。

*通信作者: 谷风林(1976—), 男, 研究员, 博士, 研究方向: 食品化学。

胡椒(*Piper nigrum* L.)是一种多年生木本芳香植物,主要在越南、印度尼西亚等地种植^[1],我国胡椒广泛种植在海南、广西、广东等地。代佳慧等^[2]发现采收时间对胡椒的产量与品质都有很大影响,一般来说,胡椒产品原料的选择会根据加工产品选择适合的成熟阶段,主要的加工产品有黑胡椒、白胡椒和青胡椒3种。

胡椒作为消费最广泛的香料,富含多种必需的营养素,果实在发育和成熟过程中涉及一系列复杂的生理和结构上的变化。胡椒鲜果含有丰富的功能活性物质,其中胡椒精油作为一种挥发性香气物质,具有良好的抗氧化和抗菌活性,可作为天然抗氧化剂和抗菌剂^[3]。此外,多酚是植物中一种重要的次生代谢产物,其含量与植物本身的种类和生长环境等多种因素有关^[4],已有研究表明酚类化合物具有多种生物活性并以游离、酯化、糖苷和结合的4种形式存在于植物中^[5],但胡椒在成熟过程中多酚组成和含量变化相关研究鲜见。

因此,本研究以胡椒鲜果为原料,探究成熟度对物理特性(果实大小、果皮厚度、种子大小、硬度、脆度)和化学特性(淀粉、蛋白质、维生素C、总糖、叶绿素、总酚、总黄酮、胡椒精油含量)的影响,并且通过气相色谱串联质谱技术定性及定量分析精油香气成分,以期为提高胡椒产品品质和胡椒加工原料最佳成熟度的选择提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

胡椒鲜果:采摘于中国热带农业科学院香料饮料研究所,采摘时间分别为开花后210、240、270 d,采后立即置于-80℃预冻,随后真空冷冻干燥2 d,去除水分后将果实粉碎过80目筛,待测。

无水乙醇、硫酸、乙酸乙酯、草酸、无水硫酸钠(均为分析级):四川西陇科学股份有限公司;环己酮标准品(纯度>99.90%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

1290 高效液相色谱仪:美国安捷伦科技有限公司;NDA701 杜马斯定氮仪:意大利VELP公司;TA.XT Plus 质构仪:英国Stable Micro Systems公司;JDG-0.2 真空冷冻干燥机:兰州科进真空冻干技术有限公司;SCION TQ 串联气质联用仪:英国布鲁克公司;Synergy H1 酶标检测仪:美国Bio-tek公司;ZNHW-500 mL 电热套:上海一凯仪器设备有限公司;SK5200HP 超声仪:上海科导超声仪器有限公司;5804R 台式高速冷冻离心机:德国艾本德股份公司;RV10 旋转蒸发器:德国IKA公司。

1.3 试验方法

1.3.1 胡椒外观尺寸的测定

果实大小、种子大小和果皮厚度通过游标卡尺进

行测量,每个试验重复20次。

1.3.2 胡椒质构的表征

参考杨博文等^[6]的方法对胡椒硬度和脆度进行测定,质构仪参数:探头采用杆式探头(SMSP/2,直径2 mm),压缩模式为单次压缩,测试中速度0.5 mm/s,测试后速度2 mm/s,目标模式为形变,形变率为100%。样品测试前用超纯水清洗,擦干后进行测定,共重复20次。

1.3.3 淀粉含量的测定

淀粉含量参考GB 5009.9—2016《食品安全国家标准 食品中淀粉的测定》中的酸水解法^[7]进行测定。

1.3.4 蛋白质含量的测定

称取3 g冻干胡椒粉,使用杜马斯定氮仪测定蛋白质含量。

1.3.5 维生素C含量的测定

参照GB 5009.86—2016《食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定》中的方法^[8]测定V_C含量并稍作修改。称取2 g冻干胡椒粉后加入10 mL 2%草酸溶液进行提取,此过程重复3次,合并提取液后用染料进行滴定。

1.3.6 叶绿素含量的测定

叶绿素含量参照吴悦菊等^[9]的方法进行测定。称取0.5 g冻干胡椒粉,用30 mL丙酮水溶液(8:2,体积比)在避光条件下超声辅助提取1 h。将提取液过滤并定容至100 mL棕色容量瓶中,测定波长663 nm与645 nm下的吸光值,并通过下列公式计算叶绿素含量。

$$Y_a = (12.7A_{663} - 2.69A_{645}) \times V / (1000 \times W) \quad (1)$$

$$Y_b = (22.9A_{645} - 4.68A_{663}) \times V / (1000 \times W) \quad (2)$$

$$Y = Y_a + Y_b \quad (3)$$

式中:Y_a为叶绿素a含量,mg/g干基(dry weight, DW);Y_b为叶绿素b含量,mg/g DW;Y为总叶绿素含量,mg/g DW;A₆₄₅为波长645 nm下的吸光值;A₆₆₃为波长663 nm下的吸光值;V为提取液总体积,mL;W为样品质量,g。

1.3.7 单糖和总糖含量的测定

总糖含量通过廉伟伟等^[10]的苯酚-硫酸法进行测定并稍作修改。准确称取5 g冻干胡椒粉,加入25 mL蒸馏水,煮沸30 min。提取液在5 000 r/min下离心15 min,收集上清液,取2 mL上清液和0.5 mL蒽酮溶液混合,随后加入5 mL浓硫酸,在沸水中反应10 min,冷却后在620 nm处测定吸光值。标准曲线测定:制备不同浓度的葡萄糖标准品(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL)按上述步骤进行反应,测得在620 nm处吸光值,绘制标准曲线,根据葡萄糖标准曲线对总糖定量,结果表示为mg/g DW。葡萄糖和果糖采用离子交换色谱测得并通过标准曲线进行定量。

1.3.8 水分含量和胡椒精油得率的测定

鲜果水分含量采用恒重法进行测定^[11]。

精油得率参照 GB/T 17527—2009《胡椒精油含量的测定》^[12]进行测定,并作简单修改。准确称取 40 g 胡椒鲜果并添加 100 mL 超纯水在组织研磨机中均质,随后加入 300 mL 超纯水置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,蒸馏 4 h 得到精油。待仪器冷却至室温后,用挥发油测定器读取精油的体积,得到的精油用无水硫酸钠脱水,4 °C 储存待用,精油提取得率(J , mL/100 g)按下列公式进行计算。

$$J = \frac{V}{m} \times \frac{1}{1-H} \times 100 \quad (4)$$

式中: V 为精油的体积, mL; m 为鲜果质量, g; H 为鲜果的水分含量, %。

1.3.9 气相色谱串联质谱(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)鉴定精油成分

胡椒精油成分通过串联气质联用系统进行分析,程序参考李鑫等^[13]的方法,并稍作修改。取 25 μ L 胡椒精油,加入 50 μ L 环己酮标准品作为内标物,用正己烷定容至 5 mL,过 0.45 μ m 有机相滤膜,待上机检测。

气相色谱条件:色谱柱为 DB-5Ms(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)、载气为氦气、进样量为 1 μ L、流速 1 mL/min、进样口温度为 250 °C、不分流进样。柱温箱升温程序:起始温度 40 °C,保持 1 min;以 1 °C/min 的速度升至 67 °C 并保持 1 min;以 5 °C/min 升至 101 °C 并保持 1 min;以 10 °C/min 升至 230 °C 并保持 2 min,最后以 20 °C/min 升至 250 °C 并保持 3 min。

1.3.9.1 质谱条件

离子源温度 230 °C、接口温度 280 °C、能量 70 eV、质量扫描范围 m/z 35~450、溶剂延迟 3 min。正构烷烃采用相同的程序检测,且 $T_z < T_x < T_{z+1}$ 。保留温度和保留时间具有高度的相关性,故用保留时间代替保留温度来计算保留指数。保留指数(R)计算公式如下。

$$R = 100 \times Z + \frac{T_x - T_z}{T_{z+1} - T_z} \quad (5)$$

式中: z 和 $z+1$ 分别为目标化合物流出前后正构烷烃碳原子的数目; T_x 、 T_z 、 T_{z+1} 分别为样品组分、碳数为 Z 和 $Z+1$ 正构烷烃的保留温度。

1.3.9.2 定性定量

通过 NIST14 标准谱库检索和保留指数鉴定化合物,选择相似度大于 750 的结果作为选择依据,根据下列公式计算胡椒精油成分质量浓度。

$$\rho_i = A_i \times \rho_0 \times V_0 / (A_0 \times V_1) \quad (6)$$

式中: ρ_i 为待测成分的质量浓度, mg/mL; ρ_0 为内标物的质量浓度, mg/mL; A_i 为待测成分的峰面积; A_0 为内标物峰面积; V_1 为加入胡椒精油体积, μ L; V_0 为内标物体积, μ L。

1.3.10 活性物质的提取

参考 Zhang 等^[14]的方法并稍作修改用于活性物质的提取。准确称取 20 g 冻干胡椒粉,加入 200 mL 70%

甲醇乙醇溶液 25 °C 超声 1 h,过滤后用旋转蒸发器去除滤液中的溶剂,得到粗多酚水溶液。用 6 mol/L 盐酸将粗多酚水溶液 pH 值调至 2,随后加入等体积的乙酸乙酯,充分振荡后得到有机层和水层,有机相为游离组分。剩余水相在室温和氮气通过的条件加入等体积 4 mol/L 氢氧化钠(10 mmol/L 乙二胺四乙酸,1% 抗坏血酸)处理 4 h 进行碱水解,然后用 6 mol/L 盐酸将水溶液 pH 值调至 2,加入等体积的乙酸乙酯,振荡后分层,有机相为酯化组分。剩余水相用 6 mol/L 盐酸在 85 °C 条件下处理 30 min 进行酸水解,冷却后用 4 mol/L 氢氧化钠调节 pH 值至 2,加入等体积的乙酸乙酯,振荡后分层,有机相为糖苷组分。剩余滤渣在室温和氮气通过的条件用 4 mol/L 氢氧化钠碱水解 4 h,随后用 6 mol/L 盐酸调节 pH 值至 2,8 000 r/min 离心 15 min,收集上清液,随后加入等体积的乙酸乙酯,振荡后分层,有机相为不溶性-结合组分。上述过程均重复 5 次,合并有机相,将有机相浓缩至黏稠、低流动性的状态,随后用无水乙醇将各组分定容至 25 mL 棕色容量瓶中。

1.3.11 总酚含量的测定

总酚含量参考 Mokhtar 等^[15]的方法并稍作修改。分别吸取 1 mL 各组分提取物加入 25 mL 棕色容量瓶中,加入 1 mL 1 mol/L 福林酚试剂,摇匀,随后加入 4 mL 7% 碳酸钠溶液,摇匀后将终体积定容至 25 mL,在室温下避光反应 2 h,在 750 nm 处测定吸光值,按上述步骤制备没食子酸标准曲线。各组分提取物总酚的含量表示为每克冻干胡椒粉中含有的没食子酸当量毫克数(mg GAE/g DW)。

1.3.12 总黄酮含量的测定

总黄酮含量的测定参考 Hossain 等^[16]的比色法。分别吸取 0.5 mL 各组分提取物加入试管中,随后分别加入 1 mL 蒸馏水和 1 mL 15% 亚硝酸钠,混匀反应 6 min,加入 0.5 mL 10% 氯化铝溶液,反应 5 min 后加入 1 mL 4% 氢氧化钠溶液,最后定容至 25 mL,按上述步骤制备槲皮素标准曲线。各组分提取物总黄酮的含量表示为每克冻干胡椒粉中含有的槲皮素当量毫克数(mg QE/g DW)。

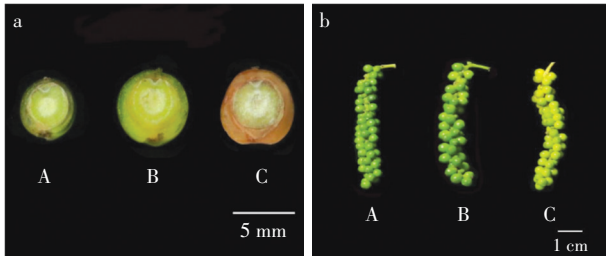
1.4 数据处理与分析

所有试验均重复 3 次,使用 SPSS 26.0 统计软件对试验数据进行方差分析,结果表示为平均值 \pm 标准差;采用邓肯检验进行显著性分析, $p < 0.05$ 表示存在显著性差异,使用 Prism 9 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 不同成熟阶段果实形状变化及质构分析

不同成熟阶段胡椒鲜果剖面图如图 1 所示,通过游标卡尺对鲜果尺寸进行测量,并且使用质构仪对鲜果硬度和脆度进行分析,结果如表 1 所示。



a. 剖面;b. 外观特征。A. 开花后 210 d, 定义为果实成熟中期 (middle-maturity, MM); B. 开花后 240 d, 定义为果实成熟后期 (late-maturity, LM); C. 开花后 270 d, 定义为果实完全成熟 (fully-maturity, FM)。

图 1 3 个生长阶段浆果的剖面 and 外观特征

Fig.1 Profiles and appearance characteristics of berries at three growing stages

表 1 不同成熟阶段胡椒果实形状变化及质构分析

Table 1 Shape changes and textural analysis of pepper berries at different stages of maturity

成熟度	果实大小/mm	种子大小/mm	果皮厚度/mm	脆度/g	硬度/g
成熟中期 (MM)	4.50±0.15 ^c	3.63±0.20 ^b	0.87±0.06 ^c	1 012.53±88.69 ^c	2 261.89±64.07 ^c
成熟后期 (LM)	5.90±0.11 ^b	4.47±0.11 ^a	1.43±0.04 ^b	2 226.96±339.27 ^b	2 721.25±222.38 ^b
完全成熟 (FM)	6.25±0.09 ^a	4.54±0.07 ^a	1.70±0.03 ^a	3 238.21±130.59 ^a	4 045.50±165.90 ^a

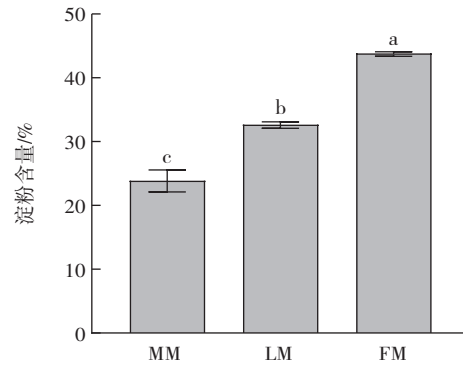
注: 同列不同字母表示差异显著, $p < 0.05$ 。

由图 1 和表 1 可知, 果实大小、种子大小和果皮厚度与成熟度呈现明显的正相关, 其中果实大小在 4.50~6.25 mm 间变化并且平均大小为 5.55 mm, 略高于前期研究结果^[17]。另外, 果皮厚度变化显著, 这是因为浆果在生长的过程中, 为在完全成熟之前更好地抵御外界伤害, 果皮会急剧增厚。结果表明, 随果实的逐渐成熟, 浆果的硬度和脆度显著增加, 并且在完全成熟时具有最高的硬度和脆度。大多数果实在成熟后期, 由于细胞壁水解酶的作用, 维持果皮硬度的纤维素和果胶被分解, 最终导致果实软化, 脆度增加^[18]。同时在胡椒的生长发育过程中, 由于淀粉大量积累, 并且伴随种子大小的增加, 导致果实硬度的增加。

2.2 不同成熟阶段果实淀粉含量的变化

淀粉是浆果的重要组成物质, 其含量的变化与浆果的品种、成熟度和加工方法密切相关。胡椒 3 个成熟阶段淀粉含量变化如图 2 所示。

由图 2 可知, 淀粉含量随浆果成熟度的增加而增加, 在完全成熟阶段达到最大值 (43.86%)。根据成熟度的不同, 胡椒主要加工产品分别为青胡椒、黑胡椒和白胡椒, Rathnawathie 等^[19]研究发现黑胡椒的淀粉含量为 13.2%~51.9%, 由于品种和成熟度的差异, 青胡椒淀



不同字母表示差异显著, $p < 0.05$ 。

图 2 不同成熟阶段果实淀粉含量

Fig.2 Starch content of pepper berries at different stages of maturity

粉含量为 13.8%~49.3%, 白胡椒淀粉含量为 50.6%~60.7%, 白胡椒淀粉含量较高与其高成熟度有关, 本研究中完全成熟阶段的淀粉含量略低于文献值, 可能是由于品种的不同。

2.3 不同成熟阶段果实维生素 C 和蛋白质含量的变化
与大多数其他种类的水果相比, 胡椒浆果中的维生素 C 含量较低。维生素 C 和蛋白质含量如图 3 所示。

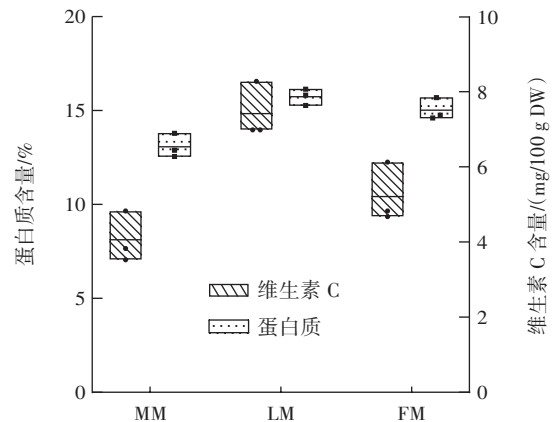
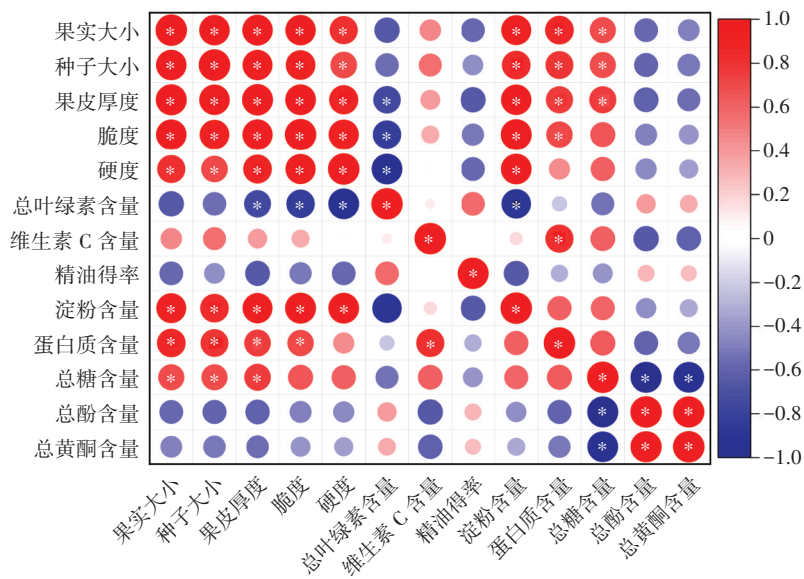


图 3 不同成熟阶段果实维生素 C 和蛋白质含量

Fig.3 Vitamin C and protein contents of pepper berries at different stages of maturity

由图 3 可知, 胡椒 3 个成熟阶段维生素 C 含量为 4.02~7.42 mg/100 g DW, 且在 LM 阶段达到最大值, 随成熟度的增加含量降低至 5.21 mg/100 g DW, 在对马铃薯的研究中也发现了相同的趋势^[20]。在成熟前期, 蛋白质的含量随果实成熟度的增加而增加, 在 LM 阶段含量最高, 其值为 15.75%, 在完全成熟时含量略有下降, 其值为 15.02%。化学成分间的 Pearson 相关性如图 4 所示。

由图 4 可知, 表明各理化性质间存在复杂的相关性, 其中, 蛋白质含量与维生素 C 含量呈显著正相关, 这一现象与猕猴桃成熟过程的研究结果相似^[21]。



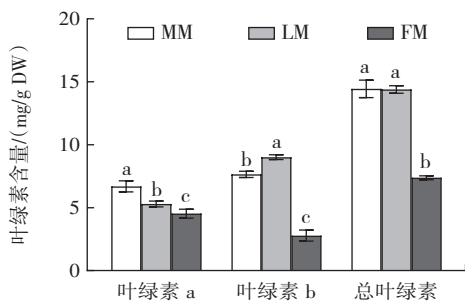
*表示指标含量变化相关性显著, $p < 0.05$ 。

图4 化学成分间的 Pearson 相关性

Fig.4 Pearson correlation between chemical components

2.4 不同成熟阶段果实叶绿素含量的变化

叶绿素降解主要发生在成熟阶段,并产生黄色或红色类胡萝卜素,其中叶绿素酶在发生降解前具有最高活性^[21]。Win 等^[22]研究发现橙子的过氧化物酶活性在全黄期迅速增加,这表明过氧化物酶可能在后期叶绿素降解的过程中发挥主要作用。不同成熟阶段胡椒果实叶绿素 a、叶绿素 b、总叶绿素含量如图 5 所示。



同一指标不同字母表示差异显著, $p < 0.05$ 。

图5 不同成熟阶段果实叶绿素含量

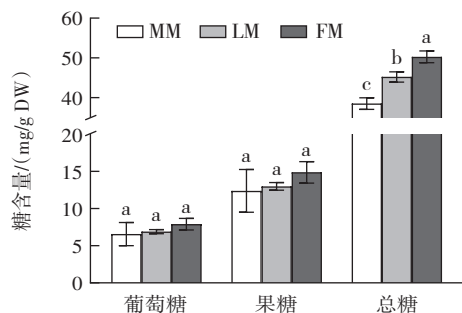
Fig.5 Chlorophyll content of pepper berries at different stages of maturity

由图 5 可知,叶绿素 a 含量随着成熟度的增加由 6.69 mg/g DW 降低至 4.53 mg/g DW。叶绿素 b 的含量在 LM 阶段达到最大值,为 9.01 mg/g DW,在 FM 阶段快速下降到 2.78 mg/g DW。总叶绿素含量在 MM 和 LM 阶段相近,在 FM 阶段最低,为 7.38 mg/g DW,并且胡椒剖面图也表明在完全成熟阶段浆果呈现红色或黄绿色,从另一方面证实了叶绿素含量的减少。

2.5 不同成熟阶段果实糖类含量的变化

糖作为胡椒风味物质的主要成分,在果实发育和

成熟过程中起着重要的作用,不同成熟阶段果实中的葡萄糖、果糖和总糖含量变化如图 6 所示。



同一指标不同字母表示差异显著, $p < 0.05$ 。

图6 不同成熟阶段果实糖类含量

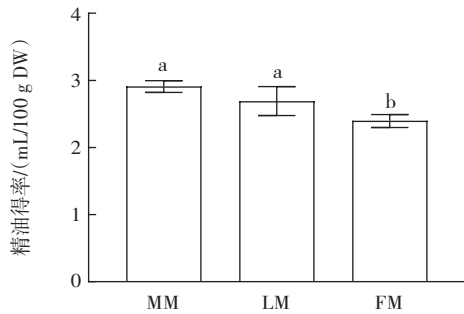
Fig.6 Sugar content of pepper berries at different stages of maturity

由图 6 可知,葡萄糖、果糖和总糖含量随着成熟度的增加呈上升趋势,最明显的为总糖含量,其值由 38.50 mg/g DW 增加到 50.26 mg/g DW。葡萄糖和果糖在成熟过程中缓慢积累,葡萄糖含量最低,为 6.56~7.91 mg/g DW,果糖含量明显高于葡萄糖含量,为 12.38~14.88 mg/g DW,这一变化趋势与 Yang 等^[23]的研究结果一致,多种水果在成熟后期均表现出总糖含量增加的趋势。

2.6 不同成熟阶段果实精油得率的变化和 GC-MS 分析

不同成熟阶段鲜果的精油提取得率如图 7 所示。

由图 7 可知,随胡椒果实的成熟,精油得率逐渐降低,MM 阶段得率最高(2.91 mL/100 g),FM 阶段得率最低(2.40 mL/100 g)。



不同字母表示差异显著, $p < 0.05$ 。

图7 不同成熟阶段果实胡椒精油得率

Fig.7 Essential oil yield of pepper berries at different stages of maturity

对精油组成成分进行 GC-MS 分析, 结果如表 2 所示。

表2 不同成熟阶段果实精油的 GC-MS 分析

Table 2 GC-MS analysis of essential oils from pepper berries at different stages of maturity

序号	化合物名称	简式	质量浓度/(mg/mL)			保留指数
			MM	LM	FM	
1	(+)- α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	40.41	31.80	31.80	935
2	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	1.70	1.47	1.20	976
3	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.82	0.75	0.69	953
4	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	70.52	68.21	59.02	975
5	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	18.87	16.76	14.89	991
6	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	38.37	37.21	33.76	1 005
7	左旋- β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.12	0.12	0.10	979
8	邻伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	0.15	0.08	-	1 021
9	4-异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	2.30	4.11	2.44	1 026
10	α -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.10	0.09	0.09	1 025
11	蒎品油烯	C ₁₀ H ₁₆	15.94	8.07	5.39	1 086
12	(-)- α -葑澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.38	-	0.25	1 346
13	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	128.93	143.04	104.94	1 031
14	3-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	168.66	151.10	146.91	1 011
15	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0.20	0.17	0.15	1 041
16	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	1.45	1.12	1.03	1 061
17	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.03	1.37	1.29	1 099
18	L(-)-樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	0.13	0.14	0.09	1 139
19	4-蒎烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.15	0.14	0.10	1 179
20	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.66	0.33	0.31	1 192
21	反式-橙花叔醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.02	0.03	0.02	1 170
22	马鞭草烯醇	C ₁₀ H ₁₄ O	0.02	-	0.11	1 253
23	胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.11	0.09	0.06	1 262
24	十九烷	C ₁₉ H ₄₀	0.08	0.06	0.04	1 300
25	δ -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	23.78	16.04	15.22	1 338
26	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	2.10	1.79	1.31	1 393
27	(-)- α -古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	0.20	0.20	0.17	1 407
28	(-)-反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	138.68	106.21	79.98	1 430

续表2 不同成熟阶段果实精油的 GC-MS 分析

Continue table 2 GC-MS analysis of essential oils from pepper berries at different stages of maturity

序号	化合物名称	简式	质量浓度/(mg/mL)			保留指数
			MM	LM	FM	
29	大根香叶烯 D	C ₁₅ H ₂₄	0.05	0.19	0.19	1 479
30	α -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	17.39	10.70	4.03	1 465
31	γ -古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	0.05	0.13	-	1 474
32	(-)- α -瑟林烯	C ₁₅ H ₂₄	0.91	0.88	0.70	1 494
33	α -木罗烯	C ₁₅ H ₂₄	0.13	0.13	0.07	1 499
34	β -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	0.43	0.54	0.24	1 506
35	Δ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	3.33	3.52	2.63	1 515
36	(E,E)- α -法呢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.02	0.04	-	1 522
37	α -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	0.03	-	0.02	1 539
38	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.02	0.04	-	1 562
39	反式-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.04	-	-	1 564
40	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	1.28	0.80	0.71	1 580
41	(-)-桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.81	1.66	0.79	1 619
42	A-毕澄茄醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.08	0.06	0.05	1 638
43	(\pm)- α -红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.11	0.12	0.08	1 686
44	(2Z,6E)-金合欢醛	C ₁₅ H ₂₄ O	0.03	0.03	0.05	1 717
45	E,E-金合欢醛	C ₁₅ H ₂₄ O	0.04	0.02	0.04	1 730

注:- 表示未检出。

由表 2 可知,随胡椒果实成熟度的增加,胡椒精油中挥发性物质的浓度和数量均呈下降趋势。本试验定性并定量了 45 种化合物,其中含量最高的香气成分为 3-蒎烯,其他主要化合物为 D-柠檬烯、(-)-反式石竹烯、 β -蒎烯、 α -水芹烯和(+)- α -蒎烯。对已鉴定出的香气成分物质进行分类,共鉴定出 9 类物质。大多数香气成分随着果实的成熟,其含量明显减少,如 β -蒎烯、月桂烯、(-)-反式石竹烯等。4-异丙基甲苯、(-)-桉油烯醇和橙花叔醇等香气成分随着成熟度的增加呈现先增加后减少趋势,其中 4-异丙基甲苯和(-)-桉油烯醇含量增加最为明显,分别增加了 78.7% 和 105.0%。另外,驱蚊剂的主要成分如 3-蒎烯、D-柠檬烯和 4-异丙基甲苯等物质都在精油中被大量发现,这与先前的研究结果一致^[24],因此,胡椒精油具有很大的驱蚊潜力。香气化合物种类组成如图 8 所示。

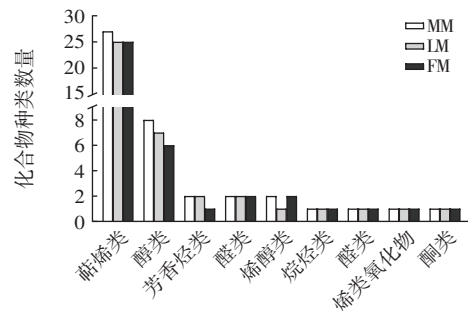


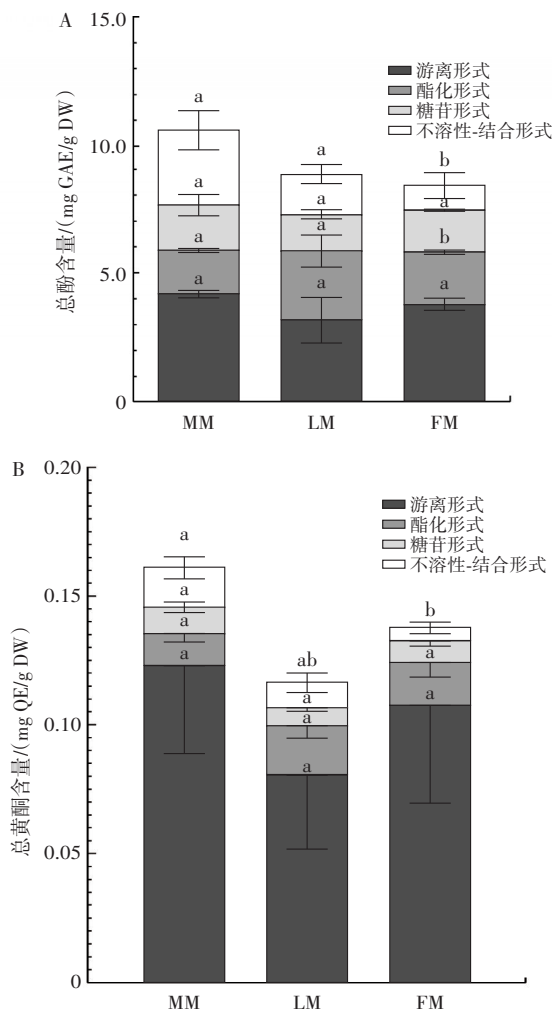
图8 香气化合物种类组成

Fig.8 Composition of aroma compounds

由图8可知,其中萜烯类物质占主导地位,其次是醇类化合物。

2.7 提取物不同组分中总酚和总黄酮含量的变化

胡椒在3个不同成熟阶段的不同组分中总酚和总黄酮含量的变化情况如图9所示。



A. 总酚含量; B. 总黄酮含量。不同字母表示差异显著, $p < 0.05$ 。

图9 不同成熟阶段果实甲醇提取物不同组分中总酚和总黄酮含量的变化

Fig.9 Changes in total phenol and total flavonoid contents in different components of methanolic extracts of pepper berries at different stages of maturity

由图9可知,总酚含量从MM阶段的10.53 mg GAE/g DW下降至FM阶段的8.39 mg GAE/g DW,结果表明,随胡椒果实成熟度的增加,总酚含量呈逐渐下降的趋势,这与橘子总酚含量的变化趋势一致^[25]。总酚含量在MM阶段和FM阶段存在显著变化($p < 0.05$),但总酚含量在LM阶段和FM阶段间只有轻微变化,前期研究也有类似结果^[26]。在4种组分中,游离形式多酚是构成总酚的主要形式,含量为3.20~4.17 mg GAE/g DW,其次是酯化形式和不溶性-结合形式,且MM阶段含有最

丰富的不溶性-结合形式多酚,说明胡椒废渣是活性物质的良好来源。各组分总黄酮含量(0.12~0.16 mg QE/g DW)的变化与总酚相似,总黄酮含量随果实成熟度的增加呈现先降低后增加的趋势。

3 结论

以开花后210、240、270 d的胡椒鲜果为研究材料,比较不同成熟阶段胡椒鲜果淀粉、蛋白质、维生素C、叶绿素、总糖、精油及其组成、总酚和总黄酮等物质的含量变化。结果表明,随着果实的逐渐成熟,完全成熟果实的平均大小为6.25 mm,淀粉含量增加至43.86%、蛋白质含量增加至15.75%,物质的积累导致果实硬度的增加;叶绿素和维生素C在成熟后期发生降解,MM阶段鲜果有最丰富的功能活性物质,总酚含量为10.53 mg GAE/g DW,总黄酮含量为0.16 mg QE/g DW。本研究为胡椒加工原料最佳成熟度的选择提供参考。

参考文献:

- [1] 张玉涵,魏占姣,蒋云聪,等.基于超快速气相色谱及Feller加成模型的胡椒精油特征香气成分分析[J].中国食品添加剂,2023,34(12):238-243.
ZHANG Yuhan, WEI Zhanjiao, JIANG Yuncong, et al. Analysis of characteristic aroma components of pepper essential oil based on ultra-fast gas phase electronic nose and Feller addition model[J]. China Food Additives, 2023, 34(12): 238-243.
- [2] 代佳慧,尹青春,党政,等.不同成熟度胡椒理化指标变化规律和相关性研究[J].中国调味品,2020,45(7):81-85.
DAI Jiahui, YIN Qingchun, DANG Zheng, et al. Study on the change rule and correlation of physical and chemical indexes of pepper with different maturity[J]. China Condiment, 2020, 45(7): 81-85.
- [3] DAMANHOURI Z A, AHMAD A. A review on therapeutic potential of *Piper nigrum* L. (black pepper): The king of spices[J]. Medicinal & Aromatic Plants, 2014, 3(3): 161.
- [4] FEDURAEV P, CHUPAKHINA G, MASLENNIKOV P, et al. Variation in phenolic compounds content and antioxidant activity of different plant organs from *Rumex crispus* L. and *Rumex obtusifolius* L. at different growth stages[J]. Antioxidants, 2019, 8(7): 237.
- [5] WU S T, SHEN D Y, WANG R H, et al. Phenolic profiles and antioxidant activities of free, esterified and bound phenolic compounds in walnut kernel[J]. Food Chemistry, 2021, 350: 129217.
- [6] 杨博文,高倩,徐亚萍,等.基于质构仪检测成槟榔硬度方法优化及应用分析[J].食品科技,2023,48(3):291-297.
YANG Bowen, GAO Qian, XU Yaping, et al. Optimization and application analysis of hardness determination method for betel nut products using texture analyzer[J]. Food Science and Technology, 2023, 48(3): 291-297.
- [7] 国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准食品中淀粉的测定:GB 5009.9—2016[S].北京:中国标准出版社,2017.
National Health and Family Planning Commission, State Food and Drug Administration. National standards for food safety Determination of starch in food: GB 5009.9—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.

- [8] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定: GB 5009.86—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National standards for food safety Determination of ascorbic acid in food: GB 5009.86—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [9] 吴悦菊, 张晓杰, 贾卓隆, 等. 梨果皮色素含量的测定方法研究[J]. 中国农学通报, 2023, 39(28): 119-125.
WU Yueju, ZHANG Xiaojie, JIA Zhuolong, et al. Study on determination method of pigment content of pear peel[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2023, 39(28): 119-125.
- [10] 廉伟伟, 王春燕, 郑梦寒, 等. 大枣多糖提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 现代食品, 2023, 29(8): 176-181.
LIAN Weiwei, WANG Chunyan, ZHENG Menghan, et al. Study on extraction technology and antioxidant activity of jujube polysaccharide[J]. Modern Food, 2023, 29(8): 176-181.
- [11] 吕荣文, 包乌兰, 秦晓亮, 等. 稻谷水分测定方法差异比较[J]. 粮食储藏, 2021, 50(5): 38-41.
LÜ Rongwen, BAO Wulan, QIN Xiaoliang, et al. Comparative study of moisture measurement method in paddy[J]. Grain Storage, 2021, 50(5): 38-41.
- [12] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 胡椒精油含量的测定: GB/T 17527—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of pepper essential oils content: GB/T 17527—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [13] 李鑫, 王福清, 吴桂莘, 等. 3种脱皮方式对白胡椒品质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(15): 79-86.
LI Xin, WANG Fuqing, WU Guiping, et al. Effects of three peeling methods on the quality of white pepper[J]. Food Science, 2022, 43(15): 79-86.
- [14] ZHANG T, QIU F C, CHEN L, et al. Identification and *in vitro* anti-inflammatory activity of different forms of phenolic compounds in *Camellia oleifera* oil[J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128660.
- [15] MOKHTAR M, BOUAMAR S, DI LORENZO A, et al. The influence of ripeness on the phenolic content, antioxidant and antimicrobial activities of pumpkins (*Cucurbita moschata* duchesne)[J]. Molecules, 2021, 26(12): 3623.
- [16] HOSSAIN M N, SARKER U, RAIHAN M S, et al. Influence of salinity stress on color parameters, leaf pigmentation, polyphenol and flavonoid contents, and antioxidant activity of *Amaranthus lividus* leafy vegetables[J]. Molecules, 2022, 27(6): 1821.
- [17] ROSNAH S, CHAN S. Enzymatic rettings of green pepper berries for white pepper production[J]. International Food Research Journal, 2014, 21: 237-245.
- [18] SAÑUDO-BARAJAS J A, LABAVITCH J, GREVE C, et al. Cell wall disassembly during papaya softening: Role of ethylene in changes in composition, pectin-derived oligomers (PDOs) production and wall hydrolases[J]. Postharvest Biology and Technology, 2009, 51(2): 158-167.
- [19] RATHNAWATHIE M, BUCKLE K A. Effect of berry maturation on some chemical constituents of black, green and white pepper (*Piper nigrum* L.) from three cultivars[J]. International Journal of Food Science & Technology, 1984, 19(3): 361-367.
- [20] MONDY N I, MUNSHI C B. Effect of maturity and storage on ascorbic acid and tyrosine concentrations and enzymic discoloration of potatoes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1993, 41(11): 1868-1871.
- [21] OKUSE I, RYUGO K. Compositional changes in the developing 'Hayward' kiwi fruit in California[J]. Journal of the American Society for Horticultural Science, 1981, 106(1): 73-76.
- [22] WIN T O, SRILAONG V, KHIN L K, et al. Biochemical and physiological changes during chlorophyll degradation in lime (*Citrus aurantifolia* Swingle cv. 'Paan')[J]. Journal of Horticultural Science and Biotechnology, 2006, 81(3): 471-477.
- [23] YANG S B, MENG Z P, LI Y N, et al. Evaluation of physiological characteristics, soluble sugars, organic acids and volatile compounds in 'orin' apples (*Malus domestica*) at different ripening stages[J]. Molecules, 2021, 26(4): 807.
- [24] TRAN T, HA L K, NGUYEN D C, et al. The study on extraction process and analysis of components in essential oils of black pepper (*Piper nigrum* L.) seeds harvested in gia Lai Province, Vietnam[J]. Processes, 2019, 7(2): 56.
- [25] HOU J X, LIANG L, SU M Y, et al. Variations in phenolic acids and antioxidant activity of navel orange at different growth stages[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 129980.
- [26] TAKAHASHI M, HIROSE N, OHNO S, et al. Flavor characteristics and antioxidant capacities of hihatsumodoki (*Piper retrofractum* Vahl) fresh fruit at three edible maturity stages[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 55(4): 1295-1305.

加工编辑: 孟璇星
收稿日期: 2024-01-13