

胡椒低温粉碎下粒径与风味品质的变化

李鑫¹, 谷凤林^{1,2,3}, 胡卫成⁴, 段君宇¹, 叶攢¹, 吴桂苹^{1,3*}, 朱红英^{1,3}

(1. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533)

(2. 中国热带农业科学院三亚研究院, 海南省南繁生物安全与分子育种重点实验室, 海南三亚 572025)

(3. 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)

(4. 淮阴师范学院江苏省高校区域现代农业与环境保护协同创新中心, 江苏淮安 223300)

摘要: 该实验以黑胡椒和白胡椒为研究对象, 考察-8℃下粉碎10、20、30、45、60 s及-16、-8、6℃下粉碎60 s对黑、白胡椒粉粒径分布、风味品质的影响。结果表明: 粉碎温度、粉碎时间对黑、白胡椒粉的粒径分布、胡椒碱含量、胡椒精油含量影响差异显著。不同粉碎条件下黑、白胡椒粉平均粒径均在100 μm以下, 随粉碎时间的延长, 黑、白胡椒粉平均粒径缓慢下降, 随粉碎温度的升高, 黑胡椒粒径分布先增加后减小, 白胡椒粒径分布正相反。黑、白胡椒主要风味成分随粉碎时间、粉碎温度变化趋势不相同。加权分析结果显示黑胡椒在-8℃下粉碎30 s得分最高, 为97.95; 白胡椒在6℃下粉碎60 s得分最高, 为100.00。颗粒大小与加工方式对胡椒风味成分影响显著, 推荐黑胡椒的粉碎条件为-8℃下粉碎30 s, 白胡椒的粉碎条件为6℃下粉碎60 s。实验结果对胡椒的粉碎加工及利用具有重要意义。

关键词: 超微粉碎; 胡椒; 风味成分; 加权分析

文章编号: 1673-9078(2023)04-239-248

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.4.0541

Changes in the Particle Size and Flavor Quality of Pepper under Low Temperature Crushing

LI Xin¹, GU Fenglin^{1,2,3}, HU Weicheng⁴, DUAN Junyu¹, YE Zan¹, WU Guiping^{1,3*}, ZHU Hongying^{1,3}

(1. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning 571533, China)

(2. Sanya Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Hainan Key Laboratory for Biosafety Monitoring and Molecular Breeding in Off-Season Reproduction Regions, Sanya 572025, China)

(3. Key Laboratory of Processing Suitability and Quality Control of the Special Tropical Crops of Hainan Province, Wanning 571533, China)

(4. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Regional Modern Agriculture & Environmental Protection, Huaiyin Normal University, Huaian 223300, China)

Abstract: Black pepper and white pepper were employed to determine the effects of crushing at -8℃ for 10, 20, 30, 45, 60 s and at -16, -8, and 6℃ for 60 s on the particle size distribution and flavor quality of black pepper and white pepper powder. The effects of crushing temperature and crushing time on the particle size distribution, piperine content, and pepper essential oil content of black pepper and white pepper were significantly different. The average particle sizes of black pepper and white pepper powder under different crushing conditions were below 100 μm. As the crushing time extended, the average particle sizes of black pepper and white pepper powder slowly decreased. As the crushing temperature increased, the particle size distribution of black pepper increased and then decreased, while the opposite was observed for white pepper. The main flavor components of black pepper and white pepper varied in trend with crushing time and crushing temperature.

引文格式:

李鑫, 谷凤林, 胡卫成, 等. 胡椒低温粉碎下粒径与风味品质的变化[J]. 现代食品科技, 2023, 39(4): 239-248.

LI Xin, GU Fenglin, HU Weicheng, et al. Changes in the particle size and flavor quality of pepper under low temperature crushing [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(4): 239-248.

收稿日期: 2022-04-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFD1001200); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金(1630142022011)

作者简介: 李鑫(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 2798191774@qq.com

通讯作者: 吴桂苹(1981-), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向: 农产品加工, E-mail: guiping81@163.com

Weighted analysis revealed that black pepper had the highest score of 97.95 when crushed at $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 s and white pepper had the highest score of 100.00 when crushed at $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 60 s. The particle size and processing method had significant effects on the flavor components of pepper, and the recommended crushing conditions were 30 s at $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ for black pepper and 60 s at $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ for white pepper. The experimental results have important implications for the crushing process and utilization of pepper.

Key words: ultra-micro pulverization; pepper; flavor composition; weighted analysis

胡椒 (*Piper nigrum* L.) 为胡椒科胡椒属多年生常绿藤本植物, 是世界古老而著名的调味香料, 可以改善风味、增进食欲^[1]。胡椒是药食两用的香辛料作物, 含有多种活性成分, 其中胡椒碱与精油是其最主要的活性成分^[2,3]。胡椒在使用前多经过粉碎处理, 但在粉碎过程中, 容易产生机械热致使胡椒的风味快速挥发而损失, 使胡椒风味成分含量降低^[4]。因此, 为减少胡椒风味物质的损失, 建议采用快速粉碎或低温粉碎法。

超微粉碎是指将物料颗粒粉碎至粒径 500 目以下粒径的一种粉碎技术^[5,6]。不同粒径的物料对冷藏中原始化学成分的保留能力影响显著^[7], 且超微粉碎可达细胞级粉碎, 可对物料进行破壁粉碎, 能有效改善颗粒的分散性、溶解性和口感^[8,9], 这可能是因为颗粒表面积的增加及细胞壁的破碎^[10,11]。本课题组已对不同加工方式黑胡椒、胡椒梗、胡椒叶、胡椒鲜果、油炸胡椒鲜果等风味成分及抗氧化活性进行研究。Ghodki 等^[12]也研究报道了低温粉碎对黑胡椒的粉末的理化性质, 但未对其风味品质进行检测分析。不同超微粉体粒径对胡椒碱溶出量、胡椒精油得率及其挥发性成分的影响尚不明了。

因此, 本实验以海南兴科热带作物工程技术有限公司销售黑胡椒和白胡椒为主要原料, 采用超微粉碎机对其进行粉碎处理, 利用粒径分析仪检测其粒径分布, 高效液相色谱仪 (HPLC) 检测分析其胡椒碱含量, 采用水蒸汽蒸馏法提取胡椒精油并测定其含量, 气相色谱-飞行时间质谱仪 (GC-TOF-MS) 分析其精油组成及相对含量, 旨在通过检测分析胡椒在超微粉碎过程中的风味品质变化, 为后期胡椒调味产品的生产和应用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

黑胡椒粒和白胡椒粒, 由海南兴科热带作物工程技术有限公司提供。

95%乙醇 (分析纯), 西陇化工股份有限公司; 甲醇 (色谱纯), 默克股份两合公司 (德国); 胡椒碱 (色谱纯, 纯度 $>98.00\%$), 北京世纪奥科生物技术有限公司。

1.2 主要仪器设备

Agilent 1260 高效液相色谱仪, 美国安捷伦科技有限公司; Mastersizer3000 粒径分析仪, 英国马尔文仪器有限公司; 超微粉碎机, 济南天宇专用设备有限公司; Agilent 7890B 气相色谱仪, 美国安捷伦公司; 飞行时间质谱仪 Pegasus 4D, 美国 LECO 公司; AL104 电子天平, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品粉碎

用超微粉碎机 (970 r/min) 设置粉碎温度 $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 粉碎黑胡椒粒和白胡椒粒 10、20、30、45、60 s, 依次标记为 B1、B2、B3、B4、B5, W1、W2、W3、W4、W5。

分别将黑胡椒粒和白胡椒粒在温度 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下粉碎 60 s, 依次标记为 B6、B7、W6 和 W7。

1.3.2 粒度分布测定

参照黄梅华等^[13]方法略作修改, 采用 Mastersizer 3000 激光粒度分析仪对胡椒粉进行粒度分析, 湿法测定, 即称取适量胡椒粉样品, 以去离子水为分散剂, 开启超声处理 15 s, 测量粉体的 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 粒径的体积分布下累计值, 单位均为 μm , 即样品中小于该值的颗粒体积占了样品总体积的 10%、50% 或 90%。

1.3.3 胡椒碱溶出量测定

根据 GB/T 17528-2009《胡椒碱含量的测定 高效液相色谱法》^[14]规定的方法, 即经 $\varphi=95\%$ 乙醇回流提取 3 h 后, 过滤稀释, HPLC 检测分析, 流动相为甲醇和水, 体积比为 77:23, 流速为 1.0 mL/min, 检测波长为 343 nm, 进样量 10 μL 。

定量: 外标法定量, 即准确称取胡椒碱标准品 0.0025 g, 加入 $\varphi=95\%$ 乙醇溶解后定容至 10 mL 棕色容量瓶中, 取 1.0 mL 该溶液配制 25 mL 工作液, 并用工作液配制不同浓度的标准溶液, 过 0.45 μm 有机滤膜, 上机检测。以胡椒碱浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制胡椒碱标准曲线, 通过线性拟合得到回归方程: $y=67.66x+0.07$, 相关系数为 0.99。

1.3.4 精油得率测定

参考 GB/T 17527-2009《胡椒精油含量的测定》^[15]

测定黑胡椒和白胡椒中精油得率。胡椒干基 (Dry Weight, DW) 精油得率参照下列公式计算:

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

式中:

C ——精油得率, mL/100 g (以干质量计);

V ——精油体积, mL;

m ——胡椒粉质量, g;

H ——水分含量 (参照国家标准 GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》第三法 甲苯共沸法测定), %。

1.3.5 精油成分的 GC-TOF-MS 分析

参照段梦雅等^[16]并略作修改, 胡椒精油用正己烷稀释 300 倍, 经无水硫酸钠脱水再经 0.45 μm 有机滤膜过滤后采用气相色谱-飞行时间质谱仪 (GC-TOF-MS) 对其挥发性成分进行定性分析。

1.3.5.1 色谱条件

采用 DB-WAX 色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 升温顺序: 起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 75 $^{\circ}\text{C}$, 保留 2 min, 以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 120 $^{\circ}\text{C}$, 以 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 140 $^{\circ}\text{C}$, 保留 1 min, 最后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 230 $^{\circ}\text{C}$, 保留 3 min; 载气为氦气 (纯度 \geq 99.99%), 流速为 1 mL/min, 进样量 1 μL 。

1.3.5.2 质谱条件

EI 离子源, 电离能量, 70 eV, 离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度: 250 $^{\circ}\text{C}$, 质量数扫描范围 (m/z): 35~450, 采集速率: 10 spec/s, 溶剂延迟 300 s。通过 NIST14 谱库检索数据, 采用峰面积归一化法计算各化合物的相对百分比含量。

1.3.5.3 定性定量

通过与标准谱库 (NIST14) 的谱图进行比较鉴定化合物, 采用峰面积归一化法计算各化合物的相对百分比含量。

1.4 加权分析

以胡椒碱溶出量、胡椒精油得率为指标, 进行加权分析, 两者取相同权重, 各占 50%, 计算样品加权分作为样品质量的评价指标, 分数越高质量越佳^[17]。指标计算公式如下:

$$F_{\text{piperine}} = \frac{A_1}{A_{\text{max}}} \times 100 \quad (2)$$

$$F_{\text{oil}} = \frac{C_1}{C_{\text{max}}} \times 100 \quad (3)$$

式中:

A_1 ——单个样品胡椒碱溶出量, g/100 g;

A_{max} ——样品中最高胡椒碱溶出量, g/100 g;

F_{piperine} ——各样品胡椒碱的评分, 分;

C_1 ——单个样品中胡椒精油得率, mL/100 g;

C_{max} ——样品中最高胡椒精油得率, mL/100 g;

F_{oil} ——各样品胡椒精油的评分, 分。

样品加权分计算公式如下:

$$F = F_{\text{piperine}} \times 0.50 + F_{\text{oil}} \times 0.50 \quad (4)$$

式中:

F_{piperine} ——各样品胡椒碱的评分, 分;

F_{oil} ——各样品胡椒精油的评分, 分;

F ——样品加权分, 分。

1.5 数据分析

实验结果用 Excel 2019 进行汇总整理和分析, SPSS Statistics 26 进行邓肯多重差异显著性分析, $P < 0.05$ 表示差异显著, Origin 2019b 作图。每个实验重复操作三次。

2 结果与讨论

2.1 不同粉碎条件下胡椒粉粒径的分布

表 1 胡椒粉的粒径分布

Table 1 Pepper powder particle size distribution

Sample	粒径分布/ μm		
	D_{10}	D_{50}	D_{90}
B1	15.88 \pm 1.92 ^{de}	98.16 \pm 5.55 ^a	469.24 \pm 50.69 ^a
B2	19.32 \pm 1.20 ^c	92.79 \pm 3.23 ^{bc}	386.94 \pm 37.03 ^b
B3	17.68 \pm 1.37 ^{cd}	88.59 \pm 1.80 ^c	351.34 \pm 19.24 ^{bc}
B4	11.04 \pm 0.44 ^{fg}	70.79 \pm 0.91 ^d	274.38 \pm 13.36 ^d
B5	13.02 \pm 1.35 ^{ef}	67.08 \pm 1.70 ^{de}	196.07 \pm 6.19 ^e
B6	13.718 \pm 0.91 ^{ef}	66.45 \pm 1.06 ^{ef}	184.65 \pm 5.64 ^{ef}
B7	10.59 \pm 0.48 ^{fg}	62.42 \pm 0.59 ^{gh}	176.40 \pm 1.70 ^{efg}
W1	24.34 \pm 0.51 ^b	95.19 \pm 1.2.08 ^{ab}	463.25 \pm 135.82 ^a
W2	27.58 \pm 5.30 ^a	92.72 \pm 7.74 ^{bc}	325.21 \pm 96.44 ^c
W3	6.41 \pm 0.41 ^h	61.75 \pm 1.61 ^{gh}	174.67 \pm 15.50 ^{efg}
W4	8.70 \pm 0.21 ^{gh}	59.86 \pm 0.30 ^h	143.76 \pm 2.03 ^{fg}
W5	7.21 \pm 0.10 ^h	55.44 \pm 0.36 ⁱ	127.62 \pm 1.15 ^{gh}
W6	15.37 \pm 2.03 ^{de}	63.74 \pm 2.19 ^{efgh}	135.09 \pm 4.02 ^{fg}
W7	17.36 \pm 1.32 ^{cd}	65.73 \pm 1.43 ^{efg}	138.59 \pm 2.54 ^{fg}

注: 同一列不同小写字母表示显著差异, 有相同字母表示差异不显著, $P < 0.05$ 。

不同粉碎条件下胡椒粉的粒径分布如表 1 所示。根据测定结果绘制粒径分布曲线, 粉碎时间对黑、白胡椒粒径分布的影响分别如图 1a 和图 1b 所示, 粉碎温度对黑、白胡椒粒径分布的影响如图 2 所示。不同

粉碎时间、不同粉碎温度的黑、白胡椒粉粒径分布呈单峰，不同样品的平均粒径 (D_{50}) 均小于 $100\ \mu\text{m}$ 。

由表 1 可知，在同一粉碎温度下，随着粉碎时间的延长，黑胡椒粉和白胡椒粉粒径 D_{50} 和 D_{90} 值均呈缓慢下降趋势。由图 1 可知，粉碎 60 s 的黑胡椒粉粒度分布窄，可能拥有更好的加工特性。白胡椒粒粉碎的粒径比黑胡椒的小，黑胡椒的 D_{90} 值集中在 $500\ \mu\text{m}$ 以下，白胡椒粉的 D_{90} 值集中在 $300\ \mu\text{m}$ 以下。粉碎条件相同时，白胡椒粉质比黑胡椒粉质更细腻，故白胡椒粉比黑胡椒粉颗粒之间静电作用力更加，更易发生团聚现象^[18]。由此可见并非粒径越小越好。白胡椒粒相对黑胡椒粒易粉碎成比较小的颗粒，原因可能是黑胡椒包含外果皮成分，比白胡椒含有更多的纤维素和果胶^[19]。

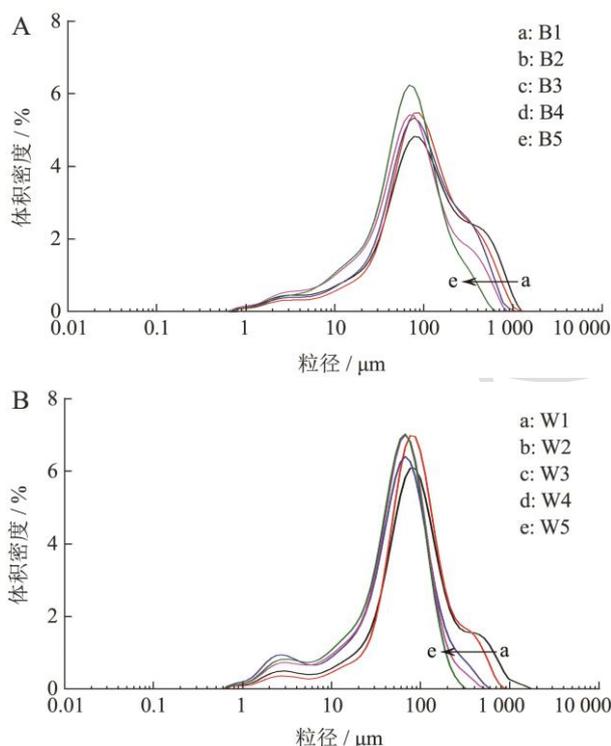


图 1 不同粉碎时间下的胡椒粉的径分布

Fig.1 Diameter distribution of pepper powder under different crushing times

注：A 为黑胡椒粉，B 为白胡椒粉。

由表 1 可知，在同一粉碎时间下，不同粉碎温度的黑胡椒粒径 D_{10} 、 D_{90} 不存在显著性差异， $6\ ^\circ\text{C}$ 粉碎的黑胡椒粒径 D_{50} 低于 $-8\ ^\circ\text{C}$ 、 $-16\ ^\circ\text{C}$ 粉碎。白胡椒的 D_{10} 值和 D_{50} 值在不同粉碎温度下存在显著性差异， $-8\ ^\circ\text{C}$ 粉碎的白胡椒粒径 D_{10} 值和 D_{50} 值显著低于 $-16\ ^\circ\text{C}$ 、 $6\ ^\circ\text{C}$ 粉碎的白胡椒粒径 D_{10} 值和 D_{50} 值，但 D_{90} 值不存在显著性差异。随着粉碎时间的升高，黑、白胡椒的 D_{50} 值变化趋势相反，黑胡椒呈先增加后减小的趋势，而白胡椒呈先减小后增加的趋势。图 2 的粒

径分布图显示白胡椒粒径分布较黑胡椒窄且对称，表示粉碎相同时间时，白胡椒粉更均匀^[9,20]。不同物料在相同粉碎条件下表现出不同的粒径分布，这归因于两种胡椒粒制备方式的不同，白胡椒是胡椒鲜果采摘后放置水中浸泡 7~10 d 后脱皮晒干制得，而黑胡椒是胡椒鲜果采摘后直接日晒干燥制得^[21]。

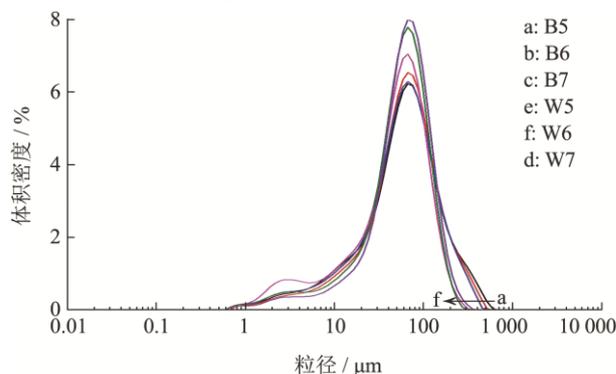


图 2 不同粉碎温度下的胡椒粉的径分布

Fig.2 The diameter distribution of pepper powder under different crushing temperatures

2.2 不同粉碎条件对胡椒粉中胡椒碱溶出量的影响

对不同粉碎时间、粉碎温度所得胡椒粉中的胡椒碱溶出量进行分析检测，结果分别如图 3、图 4 所示。由图 3 可以看出，不同粉碎时间下黑胡椒中的胡椒碱溶出量显著高于白胡椒，且随着粉碎时间的延长呈现缓慢增加的趋势，在粉碎 60 s 时黑胡椒中的胡椒碱溶出量最高。白胡椒中的胡椒碱溶出量随着粉碎时间的延长呈现先增加后下降再趋于一致。可能是因为随着粉碎时间的延长，胡椒粉粒度减小，胡椒粉与提取溶剂接触的比表面积增大，促进胡椒碱的溶出，而随着粉碎时间的继续增加，胡椒粉粒径过小，比表面积过大，胡椒粉表面自由能增加，也提高了粉末对溶剂的吸附力，从而降低胡椒碱溶出量^[22,23]。在低温粉碎条件下，黑胡椒粉 60 s 胡椒碱的溶出量最高，白胡椒粉 20 s 胡椒碱的溶出量最高。说明胡椒碱溶出量不仅与粒粉碎后的粒径有关，还可能与加工方式以及胡椒碱与胡椒中其他成分之间相互作用有关^[24]。

由图 4 可知，同一粉碎时间不同粉碎温度下，除 $-16\ ^\circ\text{C}$ 粉碎的黑胡椒中的胡椒碱溶出量低于白胡椒外， $-8\ ^\circ\text{C}$ 、 $6\ ^\circ\text{C}$ 粉碎的黑胡椒中的胡椒碱溶出量均高于白胡椒。黑胡椒中的胡椒碱溶出量随着粉碎温度的升高呈现先增加后下降的趋势，白胡椒中的胡椒碱溶出量随着粉碎温度的升高呈现缓慢增加趋势。这可能与粒径大小及胡椒碱性质有关。胡椒碱极不稳定^[25]，

温度、氧气浓度、pH 等均会造成胡椒碱溶出量变化^[26]。张惠等^[27]研究发现超微粉碎茶叶的粒径与理化特性存在非线性关系，并非粒径越小理化特性越好，这与本研究的结果观点一致。

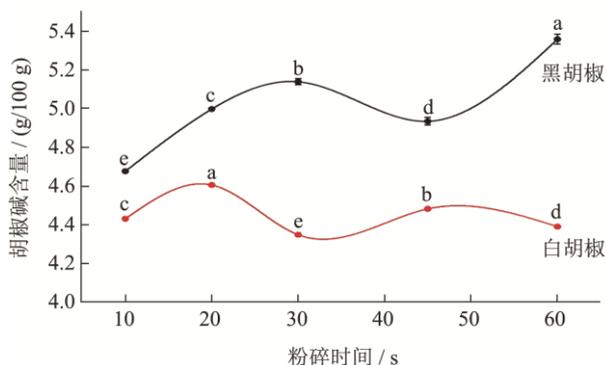


图3 不同粉碎时间下的胡椒粉中胡椒碱溶出量

Fig.3 Dissolution of piperine in pepper powder under different crushing times

注：图上不同小写字母表示显著差异，有相同字母表差异不显著， $P < 0.05$ 。下同。

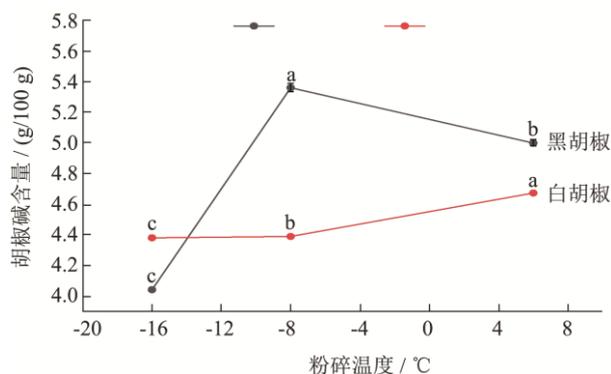


图4 不同粉碎温度下的胡椒粉中胡椒碱溶出量

Fig.4 Dissolution of piperine in pepper powder under different crushing temperatures

2.3 不同粉碎条件对胡椒精油得率的影响

对不同粉碎时间、不同粉碎温度所得胡椒粉中的精油得率进行提取分析，结果分别如图5、图6所示。由图5可知，-8℃不同粉碎时间下黑胡椒中的精油得率均高于白胡椒精油含量，随着粉碎时间的延长，黑胡椒精油得率呈现逐渐增加后缓慢下降趋势，白胡椒精油得率呈现先增加后缓慢下降后再增加的趋势。说明低温粉碎下粉碎时间对胡椒中的精油得率影响较大。这与 Xiao 等^[9]、原义涛等^[28]的结果不一致，推测与胡椒精油的易挥发性有关。黑胡椒在-8℃粉碎30s时精油得率最高3.42 mL/100g，白胡椒粉碎20s精油得率最高2.68 mL/100g。黑胡椒所需粉碎时间大于白胡椒，可能与黑胡椒带果皮相对白胡椒不易粉碎有关。

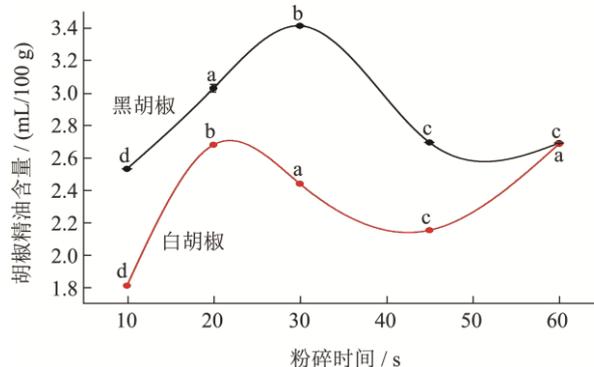


图5 不同粉碎时间下的胡椒粉中胡椒精油得率

Fig.5 Yield of pepper essential oil in pepper powder under different crushing times

由图6可以看出，在同一粉碎时间不同粉碎温度下，胡椒中的精油得率存在较大差异。随着粉碎温度的增加，黑胡椒精油得率呈现缓慢增加后下降的趋势，白胡椒精油得率呈现逐渐上升趋势。在低温研磨过程中，由于样品温度低，大部分精油化合物以固体状态保留在胡椒粉末中，从而最大限度地减少精油的蒸发。粉碎温度对胡椒精油得率存在较大影响，但并不是粉碎温度越低，精油得率越高，适当的低温粉碎有助于胡椒风味物质的破壁，胡椒精油更容易完全提取出来。与前面的同一粉碎温度不同粉碎时间相比，白胡椒在6℃粉碎60s精油得率为2.74 mL/100g，相对在-8℃粉碎20s的精油得率略高，为2.68 mL/100g，这可能是温度改变白胡椒籽粒微观特性，造成传热传质过程的变化，进而提高精油得率^[4,29]。粉碎时间和粉碎温度均会造成胡椒精油得率变化。

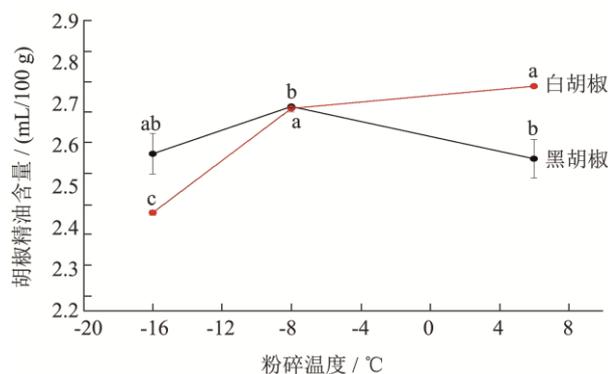


图6 不同粉碎温度下的胡椒粉中胡椒精油得率

Fig.6 Yield of pepper essential oil in pepper powder under different crushing temperatures

2.4 不同粉碎条件下胡椒粉挥发性风味物质的组成分析

表2 黑胡椒精油中的挥发性成分及相对含量

Table 2 Black pepper essential oil composition and content

序号	化合物名称	分子式	保留时间/min	CAS	相对百分含量/%						
					B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
1	α -蒎烯*	C ₁₀ H ₁₆	6.13	80-56-8	6.18	8.95	6.69	7.72	5.64	4.02	7.71
2	莜烯*	C ₁₀ H ₁₆	7.03	79-92-5	0.08	0.12	0.09	0.10	0.12	0.09	0.11
3	β -蒎烯*	C ₁₀ H ₁₆	7.99	127-91-3	8.41	11.77	10.10	10.20	7.11	5.08	10.04
4	桉烯*	C ₁₀ H ₁₆	8.26	3387-41-5	0.99	1.61	1.18	1.48	2.04	1.37	1.33
5	3-蒎烯*	C ₁₀ H ₁₆	9.03	13466-78-9	18.33	25.49	20.10	21.41	29.34	22.27	22.88
6	月桂烯*	C ₁₀ H ₁₆	9.28	123-35-3	3.39	5.37	4.25	4.52	6.59	4.52	4.63
7	水芹烯*	C ₁₀ H ₁₆	9.42	99-83-2	6.52	7.79	5.55	6.40	8.32	5.76	6.33
8	3,7,7-三甲基-1,3,5-环庚三烯	C ₁₀ H ₁₆	9.7	3479-89-8	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04	0.03
9	γ -松油烯*	C ₁₀ H ₁₆	9.81	99-85-4	0.04	0.06	0.05	0.05	0.08	0.05	0.05
10	柠檬烯*	C ₁₀ H ₁₆	10.38	138-86-3	16.18	21.94	16.85	17.93	24.92	16.84	18.76
11	β -水芹烯*	C ₁₀ H ₁₆	10.64	555-10-2	0.50	0.80	0.64	0.67	0.94	0.64	0.65
12	甲基异丁基甲醇	C ₁₀ H ₁₆	11.62	99-83-2	0.05	0.07	0.06	0.06	0.09	0.06	0.06
13	3-侧柏烯*	C ₁₀ H ₁₆	11.75	2867-05-2	0.11	0.18	0.14	0.14	0.2	0.14	0.13
14	4-异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	12.43	535-77-3	0.08	0.13	0.02	-	-	0.05	-
15	邻-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	12.53	527-84-4	1.62	2.60	1.93	2.11	3.06	2.13	1.98
16	萜品油烯*	C ₁₀ H ₁₆	13	586-62-9	0.75	1.13	0.91	0.92	1.35	0.93	0.88
17	(-)-Alpha-萜澄茄油烯**	C ₁₅ H ₂₄	20.15	17699-14-8	0.09	0.08	0.06	0.03	0.07	0.04	0.05
18	4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙烯基)-1-(1-甲基乙基)环己烯	C ₁₅ H ₂₄	20.67	20307-84-0	1.44	1.28	1.01	0.76	1.13	0.75	0.99
19	(-)-Alpha-蒎烯**	C ₁₅ H ₂₄	21.76	3856-25-5	0.81	0.76	0.57	0.43	0.64	0.42	0.53
20	(-)- α -古芸烯**	C ₁₅ H ₂₄	23.55	489-40-7	0.09	0.08	0.06	0.04	0.06	0.04	0.05
21	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	24.21	78-70-6	0.42	0.47	0.30	0.31	0.65	0.29	0.33
22	1-乙烯基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙烯基)环己烷	C ₁₅ H ₂₄	26.46	110823-68-2	0.66	0.59	0.42	0.32	0.50	0.33	0.40
23	α -愈创烯**	C ₁₅ H ₂₄	26.58	-	0.03	0.03	0.02	0.18	0.28	0.18	0.02
24	β -石竹烯**	C ₁₅ H ₂₄	26.92	87-44-5	25.02	0.45	23.19	19.86	0.13	29.71	16.97
25	α -律草烯**	C ₁₅ H ₂₄	30.26	6753-98-6	3.21	3.31	2.40	1.90	2.85	1.82	2.15
26	(-)-菊酯D	C ₁₅ H ₂₄	32.2	23986-74-5	0.11	0.10	0.10	0.04	0.1	0.06	0.07
27	α -芹子烯**	C ₁₅ H ₂₄	32.72	473-13-2	1.42	1.39	0.98	0.73	1.14	0.72	0.86
28	(+)- γ -古氯乙烯**	C ₁₅ H ₂₄	32.94	22567-17-5	0.99	0.93	0.58	0.45	0.72	0.46	0.57
29	(S)- β -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	33.12	495-61-4	1.09	1.07	0.77	0.54	0.88	0.56	0.65
30	2,5-二甲基-3-亚甲基-1,5-庚二烯	C ₁₀ H ₁₆	33.3	74663-83-5	0.14	0.15	0.11	0.07	0.13	0.08	0.10
31	(1S,8R)-1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,3,5,6,8a-六氢萜	C ₁₅ H ₂₄	34.09	483-76-1	0.20	0.21	0.15	0.09	0.14	0.09	0.12
32	A-泛芸香烯**	C ₁₅ H ₂₄	34.21	56633-28-4	0.03	0.03	-	-	0.04	0.02	0.04
33	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,7-六氢萜	C ₁₅ H ₂₄	34.67	16728-99-7	0.02	-	0.02	-	-	-	-
34	香桉醇	C ₁₀ H ₁₆ O	35.2	-	0.05	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04
35	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	35.87	1197-01-9	0.23	0.25	0.18	0.17	0.14	0.08	0.11
36	萜澄茄醇	C ₁₅ H ₂₆ O	37.09	23445-02-5	0.09	0.11	0.07	0.04	0.09	0.05	0.06
37	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	37.57	1139-30-6	0.55	0.56	0.34	0.24	0.39	0.26	0.30
38	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	37.97	142-50-7	0.05	0.05	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02

注：化合物名称列“*”代表单萜类物质，“**”表示倍半萜类物质。“-”表示未检出。下同。

表3 白胡椒精油中的挥发性成分及相对含量

Table 3 White pepper essential oil composition and content

序号	化合物名称	分子式	保留时间/min	CAS	相对百分含量/%						
					W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7
1	α -蒎烯*	C ₁₀ H ₁₆	6.15	80-56-8	4.32	4.92	5.13	6.01	4.88	5.95	5.95
2	蒎烯*	C ₁₀ H ₁₆	7.05	79-92-5	0.11	0.11	0.12	0.14	0.11	0.14	0.14
3	β -蒎烯*	C ₁₀ H ₁₆	8.02	127-91-3	13.45	12.17	12.37	15.19	12.93	15.5	14.39
4	桉烯*	C ₁₀ H ₁₆	8.28	3387-41-5	0.24	0.24	0.24	0.29	0.24	0.30	0.28
5	3-萜烯*	C ₁₀ H ₁₆	9.03	13466-78-9	29.43	31.13	23.73	18.32	32.32	9.95	28.25
6	月桂烯*	C ₁₀ H ₁₆	9.31	123-35-3	4.42	4.84	5.11	6.21	4.60	6.29	5.92
7	水芹烯*	C ₁₀ H ₁₆	9.45	99-83-2	5.99	6.38	6.44	7.98	6.36	7.96	7.44
8	3,7,7-三甲基-1,3,5-环庚三烯	C ₁₀ H ₁₆	9.72	3479-89-8	0.03	0.03	0.03	0.04	-	0.04	0.04
9	α -松油烯*	C ₁₀ H ₁₆	9.83	99-86-5	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05
10	柠檬烯*	C ₁₀ H ₁₆	10.41	138-86-3	19.68	18.82	20.08	24.05	18.89	24.68	22.41
11	3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	10.66	555-10-2	0.48	0.49	0.51	0.64	0.48	0.63	0.56
12	γ -松油烯*	C ₁₀ H ₁₆	11.77	99-85-4	0.19	0.18	0.19	0.23	0.18	0.24	0.20
13	4-异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	12.45	99-87-6	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02
14	邻-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	12.55	527-84-4	2.06	2.08	2.34	3.01	2.00	2.89	2.56
15	萜品油烯*	C ₁₀ H ₁₆	13.02	586-62-9	0.88	0.84	1.21	1.17	0.83	1.21	1.02
16	(+/-)- δ -榄香烯**	C ₁₅ H ₂₄	20.69	20307-84-0	0.99	1.02	1.32	1.03	0.96	1.42	0.97
17	(-)- α -蒎烯**	C ₁₅ H ₂₄	21.78	3856-25-5	0.30	0.26	0.31	0.23	0.24	0.34	0.24
18	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	24.23	78-70-6	0.17	0.14	0.16	0.20	0.13	0.19	0.13
19	1-乙基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙基)环己烷	C ₁₅ H ₂₄	26.41	110823-68-2	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.06	0.04
20	β -石竹烯**	C ₁₅ H ₂₄	26.85	87-44-5	16.00	15.26	19.39	14.15	13.82	20.83	8.51
21	ALPHA-律草烯*	C ₁₀ H ₁₆	30.26	6753-98-6	0.76	0.69	0.82	0.66	0.65	0.9	0.62
22	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	31.73	98-55-5	0.08	0.05	0.05	0.06	0.04	0.06	0.02
23	Δ -杜松烯**	C ₁₅ H ₂₄	34.1	483-76-1	0.07	0.06	0.06	0.04	0.05	0.06	0.04
24	香桉醇	C ₁₀ H ₁₆ O	35.21	-	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03
25	(-)-石竹烯氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	37.58	1139-30-6	0.20	0.17	0.23	0.21	0.16	0.25	0.17

对上述所得胡椒精油进行 GC-TOF-MS 检测分析, 黑胡椒精油的 GC-TOF-MS 总离子流图如图 7a, 白胡椒精油的 GC-TOF-MS 总离子流图如图 7b 所示。经软件自动进行解卷积和谱库匹配, 并进行手动删除色谱柱流失化合物后, 分析匹配度大于 750 的化合物, 在黑胡椒精油中共发现 38 种, 其物质组成分别如表 2 所示, 在白胡椒精油中共 25 种, 其物质组成分别如表 3 所示。

由表 2 可知, 粉碎时间对黑胡椒精油挥发性化合物的物质组成影响较小, 对其相对含量影响较大, 其中 β -石竹烯的相对含量受粉碎时间的影响最大。随着粉碎时间的延长, α -蒎烯、 β -蒎烯等呈先增加后减小的趋势, 3-萜烯、月桂烯、水芹烯、柠檬烯、芳樟醇等相对含量呈先增加后减小再增加的趋势, β -石竹烯相对含量则正相反。随着粉碎温度的升高, α -蒎烯、

β -蒎烯等的相对含量有增加的趋势, 而 3-萜烯、月桂烯、水芹烯、柠檬烯等相对含量呈先增加后减小的趋势, β -石竹烯相对含量则正相反。Jirovetz 等^[30]、Jeleň 等^[31]指出胡椒特征风味主要来源于胡椒精油中的石竹烯、柠檬烯、3-萜烯、水芹烯等。 β -石竹烯及其衍生物具有许多生物活性, 可以作为香味剂, 同时具有局麻、抗炎、驱除蚊虫、抗焦虑和抑郁、镇咳和祛痰等特性, 具有典型的木香及温和的丁香香气^[32]。故 β -石竹烯相对含量的差异可能使得不同粉碎条件下黑胡椒香气特征不同。由表 3 可知, 不同粉碎时间下白胡椒中 α -蒎烯、 β -蒎烯、3-萜烯、月桂烯、柠檬烯、 β -石竹烯等变化趋势与黑胡椒相同, 水芹烯、芳樟醇含量变化略有不同, 在白胡椒中, 水芹烯呈先增加后减小的趋势, 芳樟醇含量相差较小。

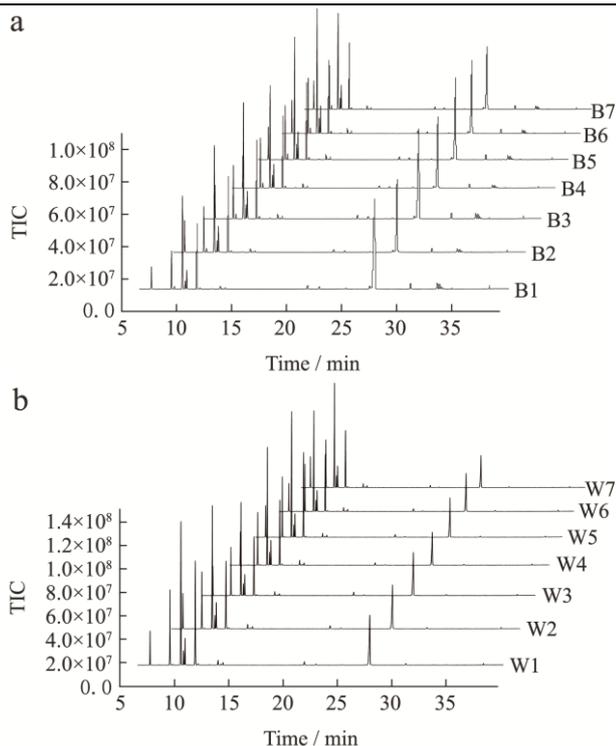


图7 黑胡椒 (a)、白胡椒 (b) 精油挥发性化合物的总离子流色谱图

Fig.7 Total ion chromatogram of black (a) and white (b) pepper

根据相关文献及本课题组先前研究可知, 胡椒样品中种类最丰富的 2 类化合物是单萜烯和倍半萜烯类, 其中, 单萜烯化合物主要为 3-萜烯, 倍半萜烯化合物主要为 β -石竹烯^[16,30,31]。不同粉碎时间对黑、白胡椒中萜烯类化合物含量占比图分别如图 8a、8b 所示, 不同粉碎温度对黑、白胡椒萜烯类化合物相对含量的影响见图 9。

由图 8 可知, 不同粉碎时间的黑、白胡椒精油中其他类化合物含量较少, 相对含量相差不大, 挥发性化合物含量的变化主要归因于单萜烯和倍半萜烯含量的相对变化, 且黑、白胡椒中变化趋势不同。由图 9 可知, 不同粉碎温度下的黑、白精油中萜烯类占比最高, 占总成分的 76%~83%。Liu 等^[33]、Murthy 等^[34]研究表明采用锤磨法时的胡椒精油中单萜烯含量显著低于低温研磨胡椒精油, 推测与锤磨过程中胡椒经历的温度较高有关 (锤磨过程中温度为 37~40 °C)。而本实验结果显示随研磨温度的升高, 单萜烯在黑胡椒中呈先增加后减小在增加的趋势, 在白胡椒中呈不断增加的趋势, 这可能与研磨方式、研磨温度有关。除受加工方式、粒径大小的影响外, 可能还与单萜、倍半萜烯的分子结构有关^[35]。萜烯类化合物分布广泛, 据研究表明萜烯类化合物具有抗菌、抗氧化活性^[36,37]。故不同粉碎条件下黑、白胡椒的抗菌、抗氧化活性可能有所差异。

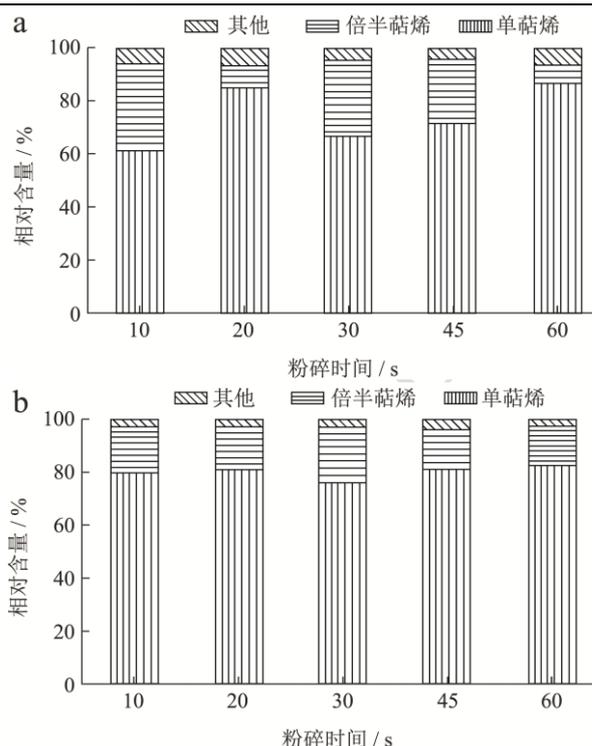


图8 粉碎时间对萜烯类化合物含量的影响

Fig.8 Effect of powdering time on the content of terpenoids

注: a 为黑胡椒萜烯类化合物含量, b 为白胡椒萜烯类化合物含量。

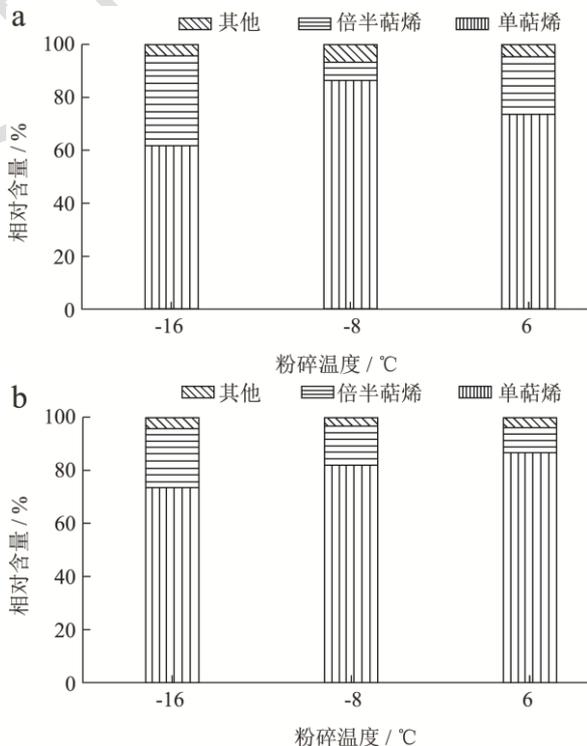


图9 粉碎温度对萜烯类化合物含量的影响

Fig.9 Effect of powdering temperature on the content of terpenoids

注: a 为黑胡椒萜烯类化合物含量, b 为白胡椒萜烯类化合物含量。

2.5 加权分析

风味品质是综合评价指标,需要兼顾胡椒碱的辣味和胡椒精油的香味。为进一步比较不同粉碎条件下胡椒风味品质,得出黑白胡椒的最佳粉碎条件,以胡椒碱溶出量、胡椒精油得率总得分为指标,取相同权重进行加权分析。由表4可得,黑胡椒中,B5胡椒碱溶出量最高,B3中胡椒精油得率最高,B3的加权总分最高,为97.95。白胡椒中,W7胡椒碱溶出量、胡椒精油得率均为最高,故加权总分为100。由此可见,黑白胡椒的最佳粉碎条件不相同,推荐黑胡椒的粉碎条件为-8℃下粉碎30s,推荐白胡椒的粉碎条件为6℃下粉碎60s。

表4 不同粉碎条件下的胡椒加权得分

Table 4 Weighted score of pepper under different crushing conditions

Sample	加权分/分		加权总分/分
	胡椒碱	胡椒精油	
B1	87.28	74.20	80.74
B2	93.28	88.74	91.01
B3	95.90	100.00	97.95
B4	92.10	78.96	85.53
B5	100.00	78.82	89.41
B6	75.46	75.12	75.29
B7	93.5	75.48	84.49
W1	94.82	66.20	80.51
W2	98.58	97.82	98.20
W3	93.08	89.10	91.09
W4	95.92	78.64	87.28
W5	93.96	98.04	96.00
W6	93.76	88.82	91.29
W7	100.00	100.00	100.00

3 结论

比较不同粉碎时间和不同粉碎温度对黑、白胡椒粒径分布、胡椒碱、胡椒精油含量变化,结果表明随粉碎时间的延长,黑、白胡椒粉平均粒径减小,粉质细腻,且白胡椒粉较黑胡椒粉更均匀。随粉碎温度的升高,黑胡椒平均粒径先增大后减小,白胡椒粒径分布与之相反。黑、白胡椒在相同粉碎条件下表现出不同的粒径分布,这归因于加工方式的不同。由于黑、白胡椒组织结构不同,即使采用相同粉碎条件,其主要风味成分含量仍不相同,所以对不同香辛料的低温粉碎应适度。根据加权分析结果显示,B3的加权总分最高,为97.95,W7的加权分最高,为100。颗粒大

小及加工方式对胡椒风味品质影响显著,推荐黑胡椒的粉碎条件为-8℃下粉碎30s,白胡椒的粉碎条件为6℃下粉碎60s。在今后的研究中,将重点探究不同粉碎条件下黑、白胡椒活性成分在不同储藏条件及煮制过程的变化规律,以期能为胡椒的最佳储存及食用条件提供理论依据。

参考文献

- [1] Damanhour Za. A review on therapeutic potential of *Piper nigrum* L. (black pepper): the king of spices [J]. Medicinal & Aromatic Plants, 2014, 3(3): 161.
- [2] 邢谷杨.中国胡椒生产概况[J].世界农业,2002,8:19-20.
- [3] 于岚,郝正一,胡晓璐,等.胡椒的化学成分与药理作用研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2020,26(6):234-242.
- [4] Ghodki Bm, Goswami Tk. Thermal and mechanical properties of black pepper at different temperatures [J]. Journal of Food Process Engineering, 2017, 40(1): e12342.
- [5] Li M, Zhang J, Zhu K et al. Effect of superfine green tea powder on the thermodynamic, rheological and fresh noodle making properties of wheat flour [J]. LWT - Food Science and Technology, 2012, 46(1): 23-28.
- [6] Dhiman A, Prabhakar Pk. Micronization in food processing: a comprehensive review of mechanistic approach, physicochemical, functional properties and self-stability of micronized food materials [J]. Journal of Food Engineering, 2021, 292: 110248.
- [7] 涂政,林家正,褚飞洋,等.不同粒径超微红茶粉体冷藏特性及降脂功效[J].食品科学,2022,43(5):111-117.
- [8] Wu S, Wu S, Chau C. Improvement of the hypocholesterolemic activities of two common fruit fibers by micronization processing [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(12): 5610-5614.
- [9] Xiao W, Zhang Y, Fan C, et al. A method for producing superfine black tea powder with enhanced infusion and dispersion property [J]. Food Chemistry, 2017, 214: 242-247.
- [10] Tao B, Ye F, Li H et al. Phenolic profile and *in vitro* antioxidant capacity of insoluble dietary fiber powders from citrus (*Citrus junos* sieb. ex Tanaka) pomace as affected by ultrafine grinding [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(29): 7166-7173.
- [11] Hu J, Chen Y, Ni D. Effect of superfine grinding on quality and antioxidant property of fine green tea powders [J]. LWT - Food Science and Technology, 2012, 45(1): 8-12.
- [12] Ghodki Bm, Singh Ss, Chakraborty S et al. Influence of cryogenic treatment on micro-structural characteristics of

- some Indian spices: X-ray micro-tomography investigation [J]. Journal of Food Engineering, 2019, 243: 39-48.
- [13] 黄梅华,吴儒华,何全光,等.不同粒径金花茶茶花粉体物理特性[J].食品科学,2018,39(3):76-82.
- [14] GBT17528-2009,胡椒碱含量的测定高效液相色谱法[S].
- [15] GBT17527-2009,胡椒精油含量的测定[S].
- [16] 段梦雅,王福清,吴桂苹,等.4种胡椒精油风味特征分析[J].食品科学,2022,43(8):213-219.
- [17] 李鑫,王福清,吴桂苹,等.三种脱皮方式对白胡椒品质的影响[J].食品科学,2022,43(15):79-86.
- [18] 牛潇潇,梁亮,王宁,等.超微粉碎及不同粒度对马铃薯渣功能特性的影响[J].中国粮油学报,2022,37(1):37-45.
- [19] Toledomart í Em, Garc ágar á Mc, Font R, et al. Application of visible/near-infrared reflectance spectroscopy for predicting internal and external quality in pepper [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(9): 3114-3125.
- [20] 赵学旭,武蕊,衣春敏,等.沙棘果渣粉的超微冷冻粉碎制备及其理化性质与结构特性[J].现代食品科技,2022,38(5):87-95.
- [21] Astill C, Birch Mr, Dacombe C, et al. Factors affecting the caffeine and polyphenol contents of black and green tea infusions [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(11): 5340-5347.
- [22] Zhao X, Du F, Zhu Q et al. Effect of superfine pulverization on properties of astragalus membranaceus powder [J]. Powder Technology, 2010, 203(3): 620-625.
- [23] Garcia F, Le Bolayn, Frances C. Rheological behaviour and related granulometric properties of dense aggregated suspensions during an ultrafine comminution process [J]. Powder Technology, 2003, 130(1): 407-414.
- [24] LEE J, Chae Y, Shin Y et al. Chemical composition and antioxidant capacity of black pepper pericarp [J]. Applied Biological Chemistry, 2020, 63(1).
- [25] 莫峥嵘,张岐,胡椒碱的抗氧化活性及稳定性研究[J].海南师范学院学报(自然科学版),2006,1:52-54.
- [26] 蒋云聪,李杨,张晶晶,等.胡椒加工过程中胡椒碱稳定性研究[J].中国食品添加剂,2021,32(4):12-15.
- [27] 张惠,王会芳,刘艳艳,等.不同粒径抹茶粉体物化特性研究[J].茶叶科学,2019,39(4):464-473.
- [28] 原义涛,陈洪章.超微粉碎云芝子实体对云芝多糖提取的影响[J].中药材,2005,9:82-84.
- [29] Ghodki Bm, Charith Kk, Goswami Tk. Modeling breakage and motion of black pepper seeds in cryogenic mill [J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(5): 1055-1071.
- [30] Jirovetz L, Buchbauer G, Ngassoum Mb, et al. Aroma compound analysis of *Piper nigrum* and *Piper guineense* essential oils from Cameroon using solid-phase microextraction-gas chromatography, solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and olfactometry [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 976(1-2): 265-275.
- [31] Jeleñ Hh, Gracka A. Analysis of black pepper volatiles by solid phase microextraction-gas chromatography: A comparison of terpenes profiles with hydrodistillation [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1418: 200-209.
- [32] 韦杰,郑二丽,蔡贤坤,等.水溶性仙草提取物制备及其挥发性香气成分的GC-MS分析[J].食品科技,2014,39(5):190-192.
- [33] LIU Hong, ZHENG Jie, LIU Pengzhan et al. Pulverizing processes affect the chemical quality and thermal property of black, white, and green pepper (*Piper nigrum* L.) [J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 55(6): 2130-2142.
- [34] Murthy C T, Bhattacharya Suvendu. Cryogenic grinding of black pepper [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 85(1): 18-28.
- [35] 吴勇.萜烯类化合物与茶叶香气[J].化学工程与装备,2009, 11:123-125.
- [36] 陈雪津,王鹏杰,林馨颖,等.白茶萎凋过程萜烯类合成相关基因的鉴定和表达分析[J].茶叶科学,2020,40(3):363-374.
- [37] Wang C, Chen Y, Hou C. Antioxidant and antibacterial activity of seven predominant terpenoids [J]. International Journal of Food Properties, 2019, 22(1): 230-238.