

不同产地青花椒和红花椒挥发油的比较研究

罗 凯^{1,2,3}, 朱 琳^{1,2}, 阚建全^{1,2,*}, 黄秀芳^{1,2}

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400716;

2.重庆市农产品加工及贮藏重点实验室, 重庆 400716;

3.重庆三峡学院生命科学与工程学院, 重庆 404000)

摘要:采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法分析了不同产地32批花椒样品中挥发油的组成并比较了青、红花椒之间以及不同产地花椒挥发油含量和组成的差异。研究表明,32批花椒样品中,青花椒挥发油含量范围为9.62~13.61g/100g,红花椒挥发油含量范围为6.79~12.20g/100g,两者之间在含量上存在极显著性差异($p \leq 0.01$);青花椒挥发油的GC-MS图谱中,共有峰的面积占总峰面积平均为88.39%,其中萜烯类平均峰面积为34.71%,醇类52.13%,酮类1.76%;在红花椒挥发油的GC-MS图谱中,共有峰的面积占总峰面积平均为75.90%,其中萜烯类平均峰面积为52.59%,醇类34.50%,酯类12.91%,青花椒和红花椒的挥发油在组成成分上也存在一定的差异。该实验结果为花椒的品质鉴定提供了实验依据。

关键词:青花椒,红花椒,产地,挥发油,气相色谱质谱法

Comparative study of the essential oil content of *Zanthoxylum Schinifolium* Sieb.et Zucc and *Zanthosylum Bungeanum* Maxim from different producing areas

LUO Kai^{1,2,3}, ZHU Lin^{1,2}, KAN Jian-quan^{1,2,*}, HUANG Xiu-fang^{1,2}

(1.College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2.Chongqing Agro-product Processing and Technology Important Laboratory, Chongqing 400716, China;

3.School of Life Science and Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China)

Abstract: GC-MS method was used to analyze the essential oil composition of the 32 batches of *zanthoxylum* samples from different producing areas. The difference of essential oil of the *Zanthoxylum Schinifolium* Sieb.et Zucc and the *Zanthosylum Bungeanum* Maxim was also compared. The results showed that: In the 32 batches samples, *Zanthoxylum Schinifolium* Sieb.et Zucc essential oil content ranged between 9.62~13.61g/100g, while the *Bungeanum* Maxim between 6.79~12.20g/100g, and there was a significant difference of essential oil content between *Zanthoxylum Schinifolium* Sieb.et Zucc and *Zanthosylum Bungeanum* Maxim ($p \leq 0.01$). In the *Zanthoxylum Schinifolium* Sieb.et Zucc essential oil, average percentage of common peak area was 88.39%, which terpenes average percentage of 34.71% peak area, alcohol 52.13%, ketone 1.76%. In the *Bungeanum* Maxim essential oil, average percentage of common peak area was 75.90%, which terpenes average percentage of 52.59% peak area, alcohol 34.50%, ester 12.91%. There were some difference between essential oil components of *Zanthoxylum Schinifolium* Sieb.et Zucc and *Bungeanum* Maxim. The experimental results provided the quality identification experimental basis for *zanthoxylum*.

Key words: *Zanthoxylum Schinifolium* Sieb.et Zucc; *Zanthosylum Bungeanum* Maxim; producing areas; essential oil; GC-MS

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)16-0103-04

花椒是指芸香科植物花椒(*Zanthosylum Bungeanum* Maxim)和青椒(*Zanthoxylum Schinifolium* Sieb.et Zucc.)

收稿日期: 2011-11-07 * 通讯联系人

作者简介: 罗凯(1979-), 男, 在读博士研究生, 研究方向: 食品化学与营养学。

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071599); 重庆市科委攻关项目(CSTC, 2010AC1009)。

的干燥成熟果皮。该属植物全世界约有250种, 而我国是世界上种植花椒面积最大的国家, 有45种, 较常见的约18种, 分布于全国20多个省份, 以南部各省区最多, 尤其是川西南地区^[1]。花椒的果实、根、茎和叶都可作药用^[2]。作为一种重要的香料和药用经济作物, 花椒种植规模每年以20%~30%的速度递增, 目前种植面积已经超过12万hm², 年产花椒12万t左右^[3],

并形成了陕西的韩城、甘肃的武都和秦安、山东的莱芜、山西的芮城、四川的金阳和汉源、重庆的江津等全国闻名的花椒种植基地^[4]。花椒挥发油的主要组分为萜烯类如水芹烯、月桂烯、柠檬烯、蒎烯等,以及烃类物质的含氧化合物,包括醇类如芳樟醇、萜品醇等,酮类如胡椒酮、侧柏酮等,醛类、酯类和环氧化合物类等^[5-12]。不同产地、品种的花椒,其挥发油含有的组分不同,即使是相同组分其含量也各有不同,这就是造成其花椒香气和花椒品质差异的原因。针对现有文献多集中于单个样品或某一个产地花椒挥发油成分分析的研究^[9],缺少不同品种或不同产地花椒之间的成分比较,本实验利用GC-MS技术分析了不同产地32批花椒样品中挥发油的组成成分,从而比较青、红花椒之间以及不同产地花椒挥发油的差异,将为花椒品质鉴定提供实验数据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

花椒 本实验采集新鲜花椒果实,放入恒温鼓风干燥箱烘干(45℃)至壳籽分离,取果皮做为实验样品。样品产地及编号见表1。

表1 本实验所用花椒样品产地及编号

Table 1 Samples number of *zanthoxylum* samples from different producing area

样品编号	青花椒	样品编号	红花椒
1	重庆江津先锋镇	17	甘肃天水市秦安县郭加镇(大油椒)
2	重庆江津蔡家镇	18	甘肃天水市秦安县郭加镇(长把大红袍)
3	重庆江津李市镇	19	甘肃天水市秦安县郭加镇(短把大红袍)
4	重庆江津吴滩镇	20	四川阿坝州金川县双柏村
5	重庆江津石门镇	21	四川阿坝州金川县集沐乡新明村
6	重庆江津双福镇	22	四川汉源富泉乡香树村
7	重庆巴南惠民镇	23	四川汉源双溪乡申沟村
8	重庆合川区	24	四川汉源清溪镇新黎村
9	四川金阳天和玖镇	25	四川汉源建黎乡同心村
10	四川金阳放马坪乡	26	四川汉源立交乡高桥村
11	四川金阳天地坝镇	27	四川汉源富镇镇联络村
12	四川金阳洛觉	28	四川汉源宜东镇关华村
13	四川金阳梗堡乡	29	四川凉山州会东县红果乡
14	四川金阳县城	30	四川凉山州会东县新街乡
15	四川洪雅藤椒基地	31	四川凉山州会东县马龙乡
16	云南昭通	32	四川汶川县城

GC-MS QP2010气相质谱联用仪 日本岛津公司;FA2004电子天平 上海精科有限公司;GC QP2010 日本岛津公司;KQ3200DB超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 供试样品溶液的制备 花椒挥发油的提取采用同时蒸馏萃取法^[13]。将干燥花椒粉碎过40目,准确称取约10g(精确到0.0001g)放入2L圆底烧瓶中,加入500mL纯水和数粒玻璃珠,连接同时蒸馏萃取器,取40mL无水乙醚加入500mL平底烧瓶中连接在同时蒸

馏萃取器另一端,40℃水浴加热,连续萃取3h后,向平底烧瓶中加入5g无水硫酸钠,冷冻(-18℃)过夜,过滤后将提取的花椒挥发油置于50mL容量瓶中,用无水乙醚稀释至刻度,即为供试样品溶液。

1.2.2 花椒挥发油的成分分析方法 采用气相色谱质谱联用法。色谱条件:石英毛细管柱Rtx-Wax(0.25μm×30m×0.32mm,100%聚乙二醇固定相);程序升温,柱温40℃,保持1min,以3℃/min升至65℃,再以10℃/min升至90℃,然后以1.5℃/min升至120℃,最后以10℃/min升至230℃,保持5min;分流比25:1;载气为高纯He,柱前压为50kPa,流速为1.0mL/min;进样口温度250℃;接口温度250℃;溶剂延迟时间2.5min。

质谱条件:EI电子源,离子源温度220℃,扫描范围35~450m/z,标准图库NIST05。

通过GC-MS自带的NIST05等质谱数据库定性分析鉴定花椒挥发油的化学成分。对总离子流图中的各峰经质谱扫描后的质谱图,由计算机质谱数据系统检索,并与标准图谱对照,结合有关文献[13]进行人工谱图解析,确定挥发油中的化学成分。利用Xcalibur谱图库工作站数据处理系统按峰面积归一化法进行定量分析,计算各组分在花椒挥发油中的相对百分含量。

1.2.3 数据处理方法 所有实验数据取3次重复实验的平均值,采用Excel 2003作图,统计软件DPS 9.5进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 花椒挥发油含量的分析结果

由表2可以看出,不同产地花椒挥发油含量存在一定差异,收集的32批样品中,2号样品(重庆江津蔡家镇青花椒)挥发油含量最高,20号样品(四川阿坝州金川县双柏村红花椒)挥发油含量最低。青花椒挥发油含量大多数高于红花椒,青花椒挥发油含量范围9.62~13.61g/100g,而红花椒挥发油含量范围为

表2 不同产地花椒挥发油含量

Table 2 The essential oil content of *zanthoxylum* from different producing area

样品编号	花椒挥发油含量(g/100g)	样品编号	花椒挥发油含量(g/100g)
1	12.38±0.38	17	10.13±1.35
2	13.61±0.46	18	10.88±0.32
3	12.06±0.54	19	6.89±0.40
4	12.15±1.33	20	6.79±0.67
5	11.57±0.24	21	7.59±0.45
6	10.98±1.35	22	7.54±0.37
7	10.98±0.48	23	9.72±1.52
8	12.32±0.97	24	9.92±0.51
9	13.03±0.48	25	7.79±0.70
10	11.70±0.30	26	8.24±0.36
11	12.14±0.40	27	7.79±0.47
12	13.50±1.02	28	7.44±0.85
13	12.38±1.57	29	7.86±0.61
14	11.05±0.61	30	9.14±0.71
15	12.54±0.27	31	8.40±0.41
16	9.62±0.45	32	12.20±0.73

注:1~16:青花椒样品;17~32:红花椒样品。表3同。

6.79~12.20g/100g。在收集的样品中,青花椒挥发油含量的平均值约为红花椒的1.4倍,二者分别是12.00g/100g和8.65g/100g,且青花椒挥发油含量与红花椒挥发油含量之间存在极显著性差异($p \leq 0.01$)。

2.2 花椒挥发油的成分分析结果

2.2.1 青花椒与红花椒挥发油的主成分差异分析

青、红花椒挥发油的图谱中(图1~图2),青花椒挥发油共有峰与红花椒挥发油共有峰之间,不仅存在成分差别,而且含量也各有不同。表3为各花椒样品挥发油中共有峰的面积占总峰面积的百分比。

从表3可知,青花椒挥发油图谱中共有峰面积占总峰面积平均为88.39%,而红花椒为75.90%,说明红

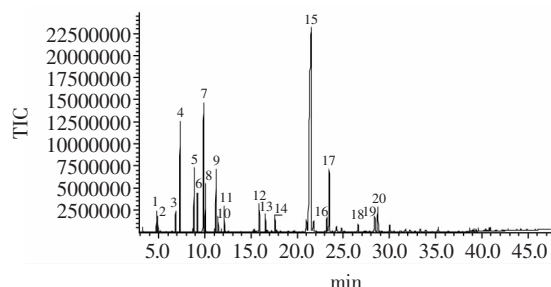


图1 不同样品青花椒挥发油共有峰总离子色谱图

Fig.1 The total ion chromatogram of same peaks for the different samples of *Z. Schinifolium Sieb. et Zucc.* essential oil

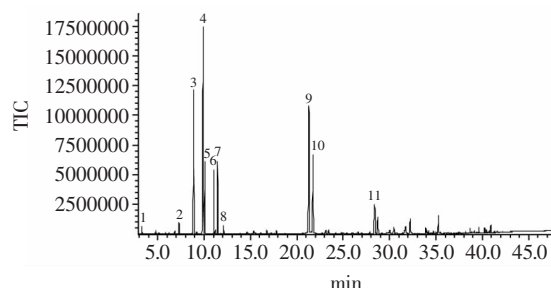


图2 不同样品红花椒挥发油共有峰总离子色谱图

Fig.2 The total ion chromatogram of same peaks for the different samples of *Z. Bungeanum Maxim.* essential oil

表3 花椒挥发油共有峰面积百分比

Table 3 Common peak area of essential oil in *zanthoxylum*

青花椒 样品编号	共有峰占总峰 面积百分比(%)	红花椒 样品编号	共有峰占总峰 面积百分比(%)
1	88.94	17	58.74
2	89.54	18	69.27
3	87.79	19	69.18
4	88.87	20	74.23
5	85.13	21	76.43
6	86.70	22	74.86
7	86.36	23	77.32
8	86.30	24	80.27
9	90.91	25	74.59
10	87.83	26	76.13
11	91.97	27	75.98
12	89.25	28	75.07
13	87.40	29	84.16
14	89.86	30	84.05
15	88.05	31	92.67
16	89.33	32	71.37
平均百分比	88.39	平均百分比	75.90

花椒挥发油因产地产生的样品间差异大于青花椒。尤其是甘肃产的17、18、19号样品,图谱共有峰占总峰面积的百分比比较低。

在青花椒挥发油图谱共有峰中,萜烯类的峰面积平均占共有峰的34.71%,醇类52.13%,酮类1.76%。红花椒挥发油图谱共有峰中,萜烯类的峰面积平均占共有峰的52.59%,醇类34.50%,酯类12.91%。青花椒挥发油共有峰中醇类占一半以上,而红花椒挥发油则是萜烯类占了一半以上,另外红花椒挥发油中含有较高含量的酯类,这可能是引起青红花椒香气差异的原因之一。

2.2.2 不同产地青花椒挥发油的成分差异分析 青花椒挥发油中,共有峰主要是萜烯类、醇类和酮类物质,其中柠檬烯和芳樟醇峰面积之和占总峰面积的50%左右。由于青花椒挥发油图谱共有峰占总峰面积百分比比较高,且16批样品挥发油指纹图谱相似度高,因此不同产地青花椒挥发油的差异主要体现在各共有峰以及个性峰(橙花叔醇)所占百分比值的差异两个方面。根据聚类分析,分别比较了4类青花椒的挥发油成分差异,见表4。

表4 不同产地青花椒挥发油成分差异分析

Table 4 The analysis result for componential difference of essential oil in *Zanthoxylum Schinifolium Sieb. et Zucc.* from different producing area

样品产地	共有峰占总峰面积平均 百分比(%)			个性峰占 总峰面积平均 百分比(%)
	萜烯类	醇类	酮类	
四川洪雅藤椒基地	41.36	45.45	1.24	1.95
云南昭通	23.07	64.18	2.08	0.42
重庆	40.85	45.25	1.35	2.78
四川金阳	33.57	53.62	2.35	0.11
平均值	34.71	52.13	1.76	

从表4可以看出,四川洪雅藤椒基地与重庆地区青花椒,共有峰中萜类与醇类所占比例差异不大,萜烯类40%左右,醇类45%左右,而云南昭通和四川金阳青花椒挥发油共有峰中萜类与醇类所占比例差异较大,尤其是云南昭通的青花椒,醇类占总峰面积的百分比是萜烯类的2.78倍。共有峰中酮类所占比例差别不大,云南昭通和四川金阳产青花椒略高于其他两类。而四川洪雅藤椒基地藤椒和重庆青花椒个性峰橙花叔醇占总峰面积的百分比远远高于云南昭通和四川金阳的青花椒,尤其是重庆青花椒,橙花叔醇类峰面积占总峰面积的平均百分比达2.78%,可以作为鉴别产地的指标之一。

2.2.3 不同产地红花椒挥发油的成分差异分析 红花椒挥发油中,共有峰主要是萜烯类、醇类和酯类物质,其中柠檬烯和芳樟醇峰面积和占总峰面积18.58%~48.90%,平均值为36.71%。由于红花椒图谱共有峰占总峰面积百分比比较低,因此红花椒挥发油中的非共有成分在很大程度上反映了不同产地红花椒的差异,表5为红花椒挥发油中非共有峰的分析表,分析结果显示非共有峰中的主要成分为峰面积占总峰面积百分比大于1%的峰。

从表5可知,31号样品(四川凉山州会东县马龙

表5 不同产地红花椒挥发油中非共有峰分析

Table 5 The non-common peak of essential oil in *Zanthosylum Bungeanum Maxim*

样品编号	非共有峰占 总峰面积 百分比(%)	非共有峰中的主要成分	非共有峰中的 主要成分占 总峰面积的 百分比(%)	非共有峰中的 主要成分占 非共有峰面积 的百分比(%)
17	41.26	α -蒎烯、 α -水芹烯、 α -蒎品烯、 γ -蒎品烯、松油烯-4-醇、大根香叶烯、胡椒酮、 δ -蒎澄茄烯	28.65	69.44
18	30.73	α -蒎品烯、 γ -蒎品烯、 β -蒎品醇、松油烯-4-醇、醋酸橙花酯、乙酸香叶酯、反式香叶醇	22.29	72.53
19	30.82	α -蒎品烯、 γ -蒎品烯、 β -蒎品醇、(1 α , 2 β , 5 α)-2-甲基-5-异丙基-二环[3.1.0]己烷-2-醇、松油烯-4-醇、醋酸橙花酯、乙酸香叶酯、反式香叶醇	22.72	73.72
20	25.77	大根香叶烯、醋酸橙花酯、 δ -蒎澄茄烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇	8.87	34.42
21	23.57	大根香叶烯、 δ -蒎澄茄烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇、橙花叔醇	12.23	51.89
22	25.14	大根香叶烯、 γ -依兰油烯、 δ -蒎澄茄烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇、 α -杜松醇	11.69	46.50
23	22.68	大根香叶烯、醋酸橙花酯、 δ -蒎澄茄烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇、 α -杜松醇	11.36	50.09
24	19.73	大根香叶烯、 δ -蒎澄茄烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇、 α -杜松醇	8.43	42.73
25	25.41	松油烯-4-醇、大根香叶烯、 δ -蒎澄茄烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇、 α -杜松醇	10.82	42.58
26	23.87	大根香叶烯、 γ -依兰油烯、 δ -蒎澄茄烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇、 α -杜松醇	11.46	48.01
27	24.02	大根香叶烯、 δ -蒎澄茄烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇、 α -杜松醇	9.83	40.92
28	24.93	大根香叶烯、 δ -蒎澄茄烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇、 α -杜松醇	9.59	38.47
29	15.84	大根香叶烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇	5.1	32.20
30	15.95	大根香叶烯、乙酸香叶酯、反式香叶醇、橙花叔醇	7.31	45.83
31	7.33	--	--	--
32	28.63	α -蒎品烯、 γ -蒎品烯、 β -蒎品醇、松油烯-4-醇、醋酸橙花酯、乙酸香叶酯、反式香叶醇	18.54	64.76

乡红花椒)非共有峰占总峰面积百分比比较低,且非共有峰中没有峰面积占总峰面积百分比大于1%的成分,而其他红花椒非共有峰面积占总峰面积百分比均大于15%。非共有峰中的主要成分是蒎烯类、醇类和酯类和少数的酮类。其中 α -蒎烯、 α -水芹烯、胡椒酮仅在17号样品(甘肃天水市大油椒)非共有峰主成分中存在, γ -依兰油烯仅在22、26号样品中有明显检出,橙花叔醇仅在21、30号样品中有明显检出。 α -蒎品烯、 γ -蒎品烯、 β -蒎品醇、松油烯-4-醇在17~19号样品(甘肃天水市红花椒)和32号样品(四川汶川红花椒)中有较高检出量; α -杜松醇在22~28号样品(四川汉源红花椒)均有明显检出,而在其他样品中未见明显检出; δ -蒎澄茄烯在17号样品(甘肃天水市大油椒)和20~28号样品(四川阿坝州及汉源红花椒)非共有峰主成分中存在;醋酸橙花酯在18、19、20、23、32号样品中有明显检出。除了18、19、31、32号样品,其他样品的非共有峰主成分中均含有大根香叶烯;乙酸香叶酯和反式香叶醇除17、31号样品外,在其他样品中均有明显检出。

3 结论

实验结果表明,不同产地、品种的花椒其挥发油的组分不同,即使是相同组分其含量也各有不同,这就是造成花椒香气差异的原因。在32批花椒样品中,青花椒挥发油含量范围为9.62~13.61g/100g,而红花椒挥发油含量范围为6.79~12.20g/100g,青花椒挥发油含量与红花椒挥发油含量之间存在极显著性差异($p \leq 0.01$)。青花椒挥发油图谱共有峰占总峰面积平均为88.39%,其中蒎烯类平均峰面积为34.71%,醇类52.13%,酮类1.76%。红花椒挥发油图谱共有峰占总峰面积平均为75.90%,其中蒎烯类平均峰面积为

52.59%,醇类34.50%,酯类12.91%。实验结果为花椒产地以及品质的鉴定提供了实验参考。

参考文献

- [1] 毕君,赵京献,王春荣,等.国内外花椒研究概况[J].经济林研究,2002,20(1):46-48.
- [2] 徐洁.九叶青花椒的起源及遗传多样性研究[D].重庆:西南大学,2007.
- [3] 李兰青子.花椒的综合利用[D].天津:天津科技大学,2006.
- [4] 王刚,祝诗平,阚建全,等.花椒挥发油的近红外光谱无损检测[J].农业机械学报,2008,39(3):79-85.
- [5] Hashimoto, K Satoh, K Kas Y, et al. Modulatory effect of aliphatic amides from *Zanthoxylum Piperitum* on isolated gastrointestinal tract[J]. *Planta medica*, 2001, 67(2): 179-181.
- [6] 刘雄.花椒风味物质的提取与分离技术的研究[D].重庆:西南农业大学,2003.
- [7] 付陈梅.花椒麻味物质的检测方法研究[D].重庆:西南农业大学,2004.
- [8] 张坤.花椒麻味物质的分离及组成分析[D].重庆:西南大学,2008.
- [9] 王宇,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.
- [10] 向瑛,郑庆安.刺异叶花椒中的生物碱和香豆素成分[J].武汉植物学研究,2000,18(2):13-15.
- [11] 路纯明,张小麟,赵英杰,等.花椒挥发油提取方法及其组分研究[J].中国粮油学报,1996,11(4):12-16.
- [12] 孙晓萍,吉永知代,李学成.花椒中蒎烯类化合物的GC-MS分析[J].中国调味品,2007(5):61-63.
- [13] 秦军,陈桐,吕晴.同时蒸馏萃取气质联用法测定花椒挥发油成分[J].贵州工业大学学报,2001,30(6):4-6.