不同青花椒品种挥发油成分的对比分析

赵静珂¹, 李鑫², 黄登艳³, 刁英⁴, 胡中立^{1*}

1. 武汉大学 生命科学学院, 湖北 武汉 430072;
2. 中国农业大学 草业科学与技术学院, 北京 100193;
3. 重庆福林农业生物技术研究院有限公司, 重庆 402160;
4. 武汉轻工大学 生物与制药工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要: 青花椒产业近年来在南方地区发展迅速,而与品质相关的基础研究却较为滞后。本研究以市场上主要的八个青花椒品种为研究对象,采用水蒸气蒸馏法提取青花椒中的挥发油,结合气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析挥发油成分并进行聚类分析。结果显示,八个青花椒品种挥发油含量差异较大,在八种青花椒中共鉴别出60种成分,占挥发油相对含量的99.76%~99.66%,其中有29种共有成分,占挥发油含量的96.64%~98.95%。这些共有成分主要为醇类和烯类,含量较高的为芳樟醇和柠檬烯。八个青花椒品种挥发油的主要挥发性成分相似但含量相差较大,多数非共有挥发性成分含量少于1%,根据共有挥发性成分含量的差异,将八个青花椒品种分为了两类。对不同青花椒品种挥发油成分及含量的分析,可为青花椒的品质评价、品种选育及开发利用提供参考。

关键词: 青花椒;挥发油;成分分析;气相色谱-质谱法;聚类分析

中图分类号: Q946

文献标志码: A

文章编号: 2096-3491(2021)05-0467-07

Analysis of volatile components of essential oil in *Zanthoxylum armatum* DC. cultivars

ZHAO Jingke¹, LI Xin², HUANG Dengyan³, DIAO Ying⁴, HU Zhongli^{1*}

1. College of Life Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China; 2. College of Grassland Science and Technology, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 3. Chongqing Fulin Agricultural Biotechnology Research Institute Co. LTD., Chongqing 402160, China; 4. School of Biology and Pharmaceutical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, Hubei, China)

Abstract: Green pepper (*Zanthoxylum armatum*) industry has developed rapidly in southern China in recent years, but the basic research related to the quality is relatively backward. In this study, the essential oils of eight *Z. armatum* cultivars were extracted by hydrodistillation (HD) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry method, cluster analysis was performed based on common volatile components and their content. The essential oil content of eight *Z. armatum* cultivars differed greatly; sixty components, accounting for 99.76%~99.66% of the essential oil, were identified and quantified, of which there were 29 common components, accounting for 96.64%~98.95% of the essential oil. These common components were mainly alcohols and olefins, among which linalool and limonene were higher in content. The main volatile components of these oil samples were similar, but the contents were quite different. The content of most non-common volatile components accounted for less than 1% of the volatile oil. These eight *Z. armatum* cultivars

收稿日期: 2021-03-22 修回日期: 2021-05-16 接受日期: 2021-05-20

作者简介: 赵静珂(1997-),女,硕士生,主要从事植物分子遗传学研究。E-mail: zhaojk@whu.edu.cn

* 通讯联系人: 胡中立(1961-),教授,研究方向为植物遗传学。E-mail: huzhongli@whu.edu.cn

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项面上项目(cstc2019isx-msxm0764);永川区社会民生科技创新专项项目(Ycstc,2020cc0102)

引用格式: 赵静珂,李鑫,黄登艳,等. 不同青花椒品种挥发油成分的对比分析[J]. 生物资源, 2021, 43(5): 467-473.

Zhao J K, Li X, Huang D Y, et al. Comparative study on volatile components of essential oil in *Zanthoxylum armatum* DC. cultivars [J]. Biotic Resources, 2021, 43(5): 467-473.

clustered into two clades based on the difference in the content of common volatile components. The analysis of components and content of the essential oil of different *Z. armatum* cultivars can provide references for the quality evaluation, breeding and development and utilization of *Z. armatum*.

Key words: *Zanthoxylum armatum*; essential oil; component analysis; gas chromatography-mass spectrometry; clustering analysis

0 引言

花椒(*Zanthoxylum* spp.)在我国具有悠久的栽培历史和广泛的分布,花椒耐旱喜阳光,其果实、枝叶及根中富含挥发油、脂肪酸、酰胺和生物碱等化学成分,是一种重要的经济作物^[1]。花椒果实以其独特的香气、麻味成为日常生活中非常重要的调味品,被称为“八大调味品之一”,除作为调味品外,花椒因具有镇痛、抗炎、杀虫止痒等功效,也常用作中药^[2,3]。目前市场上所称的“花椒”主要为芸香科(Rutaceae)花椒属(*Zanthoxylum* L.)的花椒(*Z. bungeanum* Maxim.)、竹叶花椒(*Z. armatum* DC.)和青花椒(*Z. schinifolium* Sieb. et Zucc.)的果皮,其中花椒和竹叶花椒属于花椒亚属,青花椒属于崖椒亚属^[1,4]。在日常生活中,人们按颜色的不同,把花椒商品分为“红花椒”和“青花椒”。“红花椒”商品主要为花椒,有大红袍、大红椒等品种,而“青花椒”商品在东北、河北、北京、安徽等北方地区,在四川、重庆、云南等南方地区主要是竹叶花椒,有金阳青花椒、昭通青花椒、洪雅藤椒等多个品种^[4~6]。本文以下所称“青花椒”均为青花椒商品,而非植物学分类的青花椒。与红花椒相比,青花椒具有独特的清香麻鲜风味,色泽翠绿,倍受厨师及食客喜爱。近年来,南方各地青花椒产业蓬勃发展,其中四川青花椒种植面积达300多万亩,约为四川花椒种植总面积的2/3^[7]。

花椒挥发油是花椒的主要香气成分,主要包括烯炔类、醇类、酯类、醛类及酮类等挥发性化合物,与花椒品质紧密相关^[8,9]。不同品种的花椒挥发油成分及含量不同,由于不同地区的海拔、光照、气温、降水量等自然条件具有差异,同一品种的花椒种植在不同地区,其挥发油成分及含量也会不同^[10]。本文利用水蒸气蒸馏法结合气相色谱-质谱联用技术(GC-MS),对八个主要青花椒品种挥发油的成分及含量进行分析鉴定,以期对青花椒品质评价、品种选育及青花椒资源的开发利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器及试剂

1.1.1 材料

青花椒品种的样品编号及采样地点见表1,除去枝和叶,自然晾干后取果壳。

表1 青花椒品种采样地点及其编号
Table 1 Sources of eight *Z. armatum* cultivars

编号	名称	采样地点
Z1	仁寿九叶青	四川眉山市仁寿县龙马镇
Z2	昭通青花椒	云南昭通市鲁甸县小寨
Z3	顶坛青花椒	贵州省黔东南布依族苗族自治州贞丰县北盘江镇
Z4	金阳青花椒	四川凉山彝族自治州金阳县桃坪乡
Z5	江津九叶青	重庆市江津区先锋镇
Z6	洪雅藤椒	四川眉山市洪雅县将军乡
Z7	峨眉山藤椒	四川峨眉山市罗目古镇
Z8	黑竹沟藤椒	四川乐山市峨边彝族自治县红花乡

1.1.2 仪器与试剂

仪器:挥发油提取器,KMD型调温电热套,ME104E电子分析天平,粉碎机,气相色谱-质谱联用仪(美国赛默飞,Thermo DSQ II,Trace GC Ultra)。试剂:正己烷(分析纯,购自阿拉丁试剂有限公司),无水硫酸钠(分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 挥发油的提取

参照《中华人民共和国药典》2015年版附录XD挥发油测定法甲法^[3],采用水蒸气蒸馏法提取挥发油。将干燥好的花椒壳用粉碎机打成粉末,过50目筛,称取约20.000 g粉末,放入1 000 mL圆底烧瓶中,加500 mL蒸馏水和数粒玻璃珠,连接挥发油测定器和冷凝回流管。将烧瓶置于电热套中加热,待沸腾后,调节电热套,保持微沸约5 h,至挥发油含量不再增加,关闭电热套,静置冷却1 h。读取挥发油体积,计算花椒挥发油含量,收集挥发油。无水硫酸钠过夜干燥后置于4℃保存备用。

挥发油含量(mL/100 g)=挥发油量(mL)/样品取样量(g)×100

1.2.2 挥发油成分分析

取挥发油 100 μL 于 10 mL 容量瓶,加正己烷定容,0.45 μm 微孔滤膜过滤后,备用。

色谱柱: TG-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),气相色谱条件:载气为高纯氮气,流速为 1.0 mL/min;进样量 1.0 μL ;分流比 20:1;进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 130 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

质谱条件:EI 离子源,电子能量 70 eV;离子源温度:280 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度:250 $^{\circ}\text{C}$;扫描范围(m/z) 30~500 amu,全扫描模式进行数据采集,扫描时间 0.30 s;溶剂延迟 3.5 min。

1.2.3 数据处理与分析

利用 SPSS 23.0 软件采用 Duncan 法比较不同青花椒挥发油含量的差异显著性。

根据得到的 GC-MS 总离子流图,经 NIST 17 数据库检索匹配并结合相关文献鉴定挥发油成分,按峰面积归一化计算各成分百分含量。用 Origin9.1 绘图,利用 SPSS 23.0 软件,以八种青花椒共有挥发性成分为变量进行聚类分析。

2 结果与分析

2.1 不同青花椒品种挥发油含量分析

采用水蒸气蒸馏法提取八个青花椒品种的挥发油,每种青花椒重复提取三次,计算平均值。各青花椒品种挥发油含量见表 2,发现不同品种的青花椒挥发油含量存在差异。八种青花椒中挥发油含量从高到低依次为黑竹沟藤椒、昭通青花椒、峨眉山藤椒、顶坛青花椒、金阳青花椒、江津九叶青、洪雅藤椒、仁寿九叶青。黑竹沟藤椒的挥发油含量约为仁寿九叶青的 2.04 倍。峨眉山藤椒和昭通青花椒、金阳青花椒和江津九叶青、江津九叶青和洪雅藤椒之间无显著性差异,其他样品之间均有显著差异。

2.2 不同青花椒品种挥发油成分分析

采用 GC-MS 技术对八个青花椒品种的挥发油成分进行分析,得到挥发油总离子流图,如图 1 所示。采用 NIST17 标准谱库定性分析,结合峰面积归一化法计算挥发油各组分相对含量,各青花椒中

所含挥发性成分及相对含量见表 3。

表 2 不同青花椒品种挥发油含量

Table 2 Content of essential oil in different *Z. armatum* cultivars

编号	名称	挥发油含量/ $\text{mL}\cdot(100\text{g})^{-1}$
Z1	仁寿九叶青	7.06 $\pm$ 0.31 ^f
Z2	昭通青花椒	11.47 $\pm$ 0.10 ^b
Z3	顶坛青花椒	9.78 $\pm$ 0.41 ^e
Z4	金阳青花椒	9.01 $\pm$ 0.08 ^d
Z5	江津九叶青	8.75 $\pm$ 0.32 ^{de}
Z6	洪雅藤椒	8.37 $\pm$ 0.20 ^{ef}
Z7	峨眉山藤椒	11.25 $\pm$ 0.04 ^b
Z8	黑竹沟藤椒	14.43 $\pm$ 0.08 ^a

注: $n=3$;不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)

Note: $n=3$; different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$)

图 1 不同青花椒品种挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of essential oil in different *Z. armatum* cultivars

在八个青花椒品种中共鉴定出 60 个成分,占挥发油含量的 99.66%~99.76%,这些成分主要为烯类(25 种)、醇类(21 种)、酯类(5 种)、醛类(4 种)和酮类(2 种)等,其中 29 种共有成分,31 种非共有成分(见表 3)。其中峨眉山藤椒鉴定出 49 种成分,含量为挥发油的 99.67%,黑竹沟藤椒鉴定出 46 种,为 99.75%,仁寿九叶青、金阳青花椒、江津九叶青、洪雅藤椒各鉴定出 45 种成分,含量分别为 99.76%、99.75%、99.70%、99.74%,顶坛青花椒鉴定出 44 种成分,含量为挥发油的 99.66%,昭通青花椒鉴定出 42 种,含量为 99.68%。

表 3 不同青花椒品种挥发油成分分析

Table 3 Volatile components of essential oil in different *Z. armatum* cultivars

序号	化合物	相对含量/%							
		Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
1	α -侧柏烯(α -thujene)	0.09	0.08	0.07	0.12	0.09	0.06	0.06	0.02

续表

序号	化合物	相对含量/%							
		Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
2	α -蒎烯(α -pinene)	0.30	0.14	0.11	0.26	0.35	0.24	0.11	0.05
3	桉烯(sabinen)	7.05	6.30	4.34	7.03	8.43	6.89	5.59	1.84
4	β -月桂烯(β -myrcene)	2.00	1.87	1.17	1.79	1.82	1.51	1.99	1.22
5	α -水芹烯(α -phellandrene)	0.24	0.03	0.02	0.11	0.23	0.17	0.02	0.03
6	α -萜品烯(α -terpinen)	0.27	0.26	0.43	0.46	0.23	0.20	0.18	0.09
7	邻伞花烃(o-cymene)	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	—	—	0.01
8	D-柠檬烯(D-limonene)	19.24	14.01	9.37	13.24	17.46	13.97	14.77	11.34
9	反式- β -罗勒烯(trans- β -ocimene)	—	—	—	—	0.02	—	0.02	0.03
10	罗勒烯(cis-ocimene)	0.25	0.13	0.10	0.14	0.20	0.21	0.38	0.15
11	γ -萜品烯(γ -terpinene)	0.44	0.41	0.76	0.80	0.37	0.30	0.30	0.13
12	反式-4-侧柏醇(trans-4-thujanol)	0.56	0.67	0.55	0.68	0.62	0.45	0.42	0.10
13	氧化芳樟醇(linalool oxide)	0.06	0.03	0.05	0.04	0.05	0.02	0.03	0.04
14	异松油烯(terpinolene)	0.22	0.20	0.26	0.27	0.19	0.16	0.18	0.16
15	4-侧柏醇(4-thujanol)	0.06	0.04	0.04	0.04	0.07	0.02	0.02	—
16	芳樟醇(linalool)	61.78	68.99	75.24	67.96	61.41	67.40	65.15	77.89
17	侧柏酮(thujone)	0.18	0.37	0.24	0.34	0.34	0.20	0.09	0.02
18	顺式- β -松油醇(cis- β -terpineol)	0.07	0.06	0.10	0.09	0.06	0.04	0.04	0.03
19	反式- β -松油醇(trans- β -terpineol)	0.05	0.04	0.06	0.06	0.06	0.03	0.03	0.02
20	丁香醛 A(lilac aldehyde A)	—	—	0.02	0.02	—	—	—	0.02
21	香茅醛(citronellal)	0.07	0.07	0.08	0.06	0.06	0.05	0.04	—
22	2-茨醇(endo-borneol)	—	0.03	0.03	0.03	0.03	—	—	—
23	十二烷醛(dodecanal)	0.04	—	0.03	0.04	—	—	0.02	0.03
24	4-萜烯醇(terpinen-4-ol)	1.02	0.83	1.66	1.54	0.84	0.65	0.61	0.27
25	α -松油醇(α -terpineol)	0.46	0.30	0.40	0.37	0.37	0.38	0.22	0.09
26	桃金娘烯醛(myrtenal)	0.16	0.21	0.26	0.22	0.23	0.15	0.11	—
27	桃金娘烯醇(myrtenol)	—	—	—	—	—	—	—	0.14
28	桉油醇(eucalyptol)	—	—	0.03	—	—	—	—	—
29	胡椒酮(piperitone)	—	—	—	—	—	—	—	0.03
30	乙酸芳樟酯(linalyl acetate)	0.78	0.14	0.23	0.24	0.71	1.60	0.05	—
31	乙酸冰片酯(bornyl acetate)	0.04	—	—	—	0.02	0.03	0.03	—
32	乙酸桃金娘烯酯(myrtenyl acetate)	0.03	—	—	—	0.02	0.03	0.03	—
33	γ -榄香烯(γ -elemene)	—	0.02	0.02	0.01	—	0.01	0.05	0.02
34	乙酸松油酯(α -terpinyl acetate)	0.05	—	—	—	0.04	0.06	—	—
35	依兰烯(ylangene)	—	0.01	—	0.01	—	—	0.02	0.02
36	β -榄香烯(β -elemene)	—	—	—	—	—	—	0.06	0.05
37	β -榄香烯(β -elemene)	0.15	0.02	0.02	0.02	0.21	0.16	1.30	1.23
38	反式石竹烯(caryophyllene)	0.75	1.05	0.88	0.97	0.87	0.80	2.00	0.59
39	葎草烯(humulene)	0.52	0.46	0.35	0.41	0.56	0.56	0.47	0.25
40	壬酸烯丙酯(allyl nonanoate)	—	—	—	0.01	—	—	—	—
41	大根香叶烯 D(germacrene D)	1.10	1.88	1.77	1.50	1.32	1.35	2.75	2.26
42	β -桉叶烯(β -selinene)	0.09	—	—	—	0.17	0.10	0.32	0.06
43	γ -榄香烯(γ -elemene)	0.41	0.50	0.47	0.39	0.55	0.49	1.22	0.61
44	α -依兰油烯(α -muurolene)	—	0.03	0.04	0.04	—	—	0.03	0.01
45	β -榄香烯(β -elemene)	0.04	—	—	—	0.06	0.04	0.31	0.29
46	γ -依兰油烯(γ -muurolene)	0.09	0.03	0.04	0.04	0.10	0.11	0.06	0.06

续表

序号	化合物	相对含量/%							
		Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
47	δ -杜松烯(δ -cadinene)	0.05	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.08	0.11
48	榄香醇(elemol)	0.09	0.07	0.09	0.05	0.08	0.12	0.06	0.05
49	γ -榄香烯(γ -elemene)	—	—	—	—	—	—	0.05	0.03
50	反式橙花叔醇(trans-nerolidol)	0.61	—	—	—	1.03	0.70	—	—
51	大根香叶烯D-4-醇(germacrene D-4-ol)	0.04	—	—	—	0.05	0.05	0.07	—
52	桉油烯醇(espatulenol)	—	0.04	0.02	0.02	—	—	—	0.05
53	石竹烯氧化物(caryophyllene oxide)	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.01	0.05	0.03
54	正十六烷(hexadecane)	—	0.04	0.04	0.04	—	0.03	0.03	0.02
55	γ -杜松醇(γ -eudesmol)	0.03	0.03	0.03	0.03	—	0.03	0.03	0.02
56	异桉油烯醇(isospathulenol)	—	0.03	0.04	0.03	—	—	—	—
57	τ -杜松醇(τ -cadinol)	0.09	—	—	—	0.11	0.11	0.06	0.06
58	β -桉叶醇(β -eudesmol)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
59	α -杜松醇(α -cadinol)	0.07	0.08	0.06	0.06	0.08	0.08	0.12	0.15
60	白菖醇(shyobunol)	0.03	—	—	—	0.04	0.04	0.02	—
总计		99.76	99.68	99.66	99.75	99.70	99.74	99.67	99.75

鉴定出的29种共有成分占各青花椒挥发油总含量的96.64%~98.95%，表明各种青花椒的挥发性成分极为相似，但主要共有成分(相对含量高于1%)的含量相差较大，如表4和图2。29种共有成分主要为醇类和烯类，分别占63.59%~78.67%和20.19%~33.17%，主要共有成分有芳樟醇、柠檬烯、桉烯、月桂烯、大根香叶烯D、4-萜烯醇、反式石竹烯、 β -榄香烯和 γ -榄香烯九种。在八种青花椒的挥发油成分中，含量最高的化合物均为芳樟醇，占挥发油的61.41%~77.89%，次之为柠檬烯，占挥发油的9.37%~19.24%。不同青花椒品种的主要共有成分之间相对含量相差较大，如黑竹沟藤椒中芳樟醇约含77.89%，而江津九叶青中仅含61.41%；仁寿九叶青中柠檬烯含量约为19.24%，而顶坛青花椒中仅含9.37%。这些共有化合物含量的差异可能是造成不同青花椒香气差异的主要原因。

鉴定出的31种非共有成分主要为烯类、醇类、醛、酮和酯类，这些非共有成分含量基本少于挥发油

图2 不同青花椒品种所含主要共有挥发性成分堆积图
Fig. 2 The accumulation diagram of main common volatile components in different *Z. armatum* cultivars

总量的1%，其总量占挥发油总量的0.73%~3.06%，见表5。有些挥发性化合物为不同青花椒品种的特有成分，如仅洪雅藤椒中乙酸芳樟酯和江津九叶青中反式橙花叔醇的含量大于1%，桃金娘

表4 不同青花椒品种共有挥发性成分类别及相对含量

Table 4 Categories of common volatile components and the relative contents in different *Z. armatum* cultivars

类别	相对含量/%							
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
烯类	33.17	27.44	20.23	27.61	33.04	27.24	31.52	20.19
醇类	64.19	71.1	78.24	70.88	63.59	69.19	66.7	78.67
酮类	0.18	0.37	0.24	0.34	0.34	0.2	0.09	0.02
石竹烯氧化物	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.01	0.05	0.03
总计	97.56	98.95	98.74	98.86	96.99	96.64	98.36	98.91

烯醇和胡椒酮仅在黑竹沟藤椒中检测到,桉油醇只在顶坛青花椒中检测到, γ -榄香烯仅在峨眉山藤椒和黑竹沟藤椒中检测到,4-侧柏醇、香茅醛、乙酸芳樟酯在黑竹沟藤椒以外的青花椒中均能检测到,洪雅藤椒含酯类化合物1.71%,而黑竹沟藤椒中酯类化合物含量为0。这些不同品种青花椒的特有成分也是造成它们气味差异的原因。

表5 不同青花椒品种非共有挥发性成分类别及相对含量
Table 5 Categories of non-common volatile components and the relative contents in different *Z. armatum* cultivars

类别	相对含量/%							
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
烯类	0.13	0.06	0.06	0.06	0.25	0.15	0.79	0.46
醇类	0.86	0.17	0.19	0.15	1.32	0.96	0.2	0.27
醛类	0.27	0.28	0.38	0.33	0.28	0.2	0.16	0.05
酯类	0.9	0.14	0.23	0.25	0.8	1.71	0.11	0
酮类	0	0	0	0	0	0	0	0.03
烷烃	0.04	0.07	0.06	0.08	0.03	0.03	0.03	0.03
总计	2.21	0.73	0.92	0.88	2.68	3.06	1.30	0.84

2.3 青花椒品种聚类分析

将八种青花椒共有挥发性成分相对含量作为变量,运用SPSS 23.0软件,采用组间连接法,以欧氏距离的平方为测度进行聚类分析,结果见图3。八个青花椒品种可以分为两组,顶坛青花椒和黑竹沟藤椒为一组,仁寿九叶青、江津九叶青、昭通青花椒、金阳青花椒、洪雅藤椒和峨眉山藤椒为一组。第一组的顶坛花椒和黑竹沟藤椒中芳樟醇含量较高,而柠檬烯含量较低,且挥发油中醇烯比分别为3.87和3.82;第二组的仁寿九叶青和江津九叶青距离较近,因两者中含有较低浓度的芳樟醇和较高浓度的柠檬烯,挥发油中醇烯比约为1.95,昭通青花椒、金阳青花椒、洪雅藤椒和峨眉山藤椒四种青花椒距离较近,挥发油中醇烯比分别为2.59、2.57、2.56和2.07,且它们相互之间芳樟醇和柠檬烯含量较为接近。

3 讨论

青花椒是重要的调味品之一,在四川、重庆、云南等地已经形成了多个花椒品牌产业。目前花椒产品有干花椒、花椒粉、花椒精油和花椒酱等,在全国各地广受欢迎。本研究采用水蒸气蒸馏法提取了八个青花椒品种的挥发油,发现不同品种青花椒挥发油含量相差较大,其中黑竹沟藤椒约为仁寿九叶青挥发油含量的2.04倍。八种青花椒中共鉴定出60个成分,这些青花椒品种的主要挥发性成分基本相

图3 青花椒品种聚类分析图

Fig. 3 Cluster analysis of *Z. armatum* cultivars

似,但同一成分在不同品种间含量相差较大,徐双美等^[11]利用GC-MS分析了不同地方竹叶花椒挥发性成分,发现这些花椒的挥发性成分相似,但主要挥发性成分含量相差较大。对洪雅、汉源、金阳、江津和峨眉等五种青花椒的香气成分进行研究发现^[12],五种青花椒中仅相对含量少的挥发性香气成分存在差异,这与本研究结果一致。不同的挥发性成分具有不同的香气特征,不同品种花椒的芳香成分与含量的不同造成了不同品种花椒气味的差异。

聚类分析将八种青花椒分为两组,两组青花椒所含的醇类化合物和烯类化合物总量存在较大差异。其中顶坛青花椒和黑竹沟藤椒聚为一组,仁寿九叶青、江津九叶青、昭通青花椒、金阳青花椒、洪雅藤椒和峨眉山藤椒为一组,仁寿九叶青和江津九叶青距离较近。根据挥发油成分对青花椒聚类,金阳和洪雅青花椒聚为一组后又和江津青花椒聚为一组,顶坛青花椒单独聚为一组^[13],这与本研究结果较为相似。采用RAPD技术分析五种青花椒的亲缘关系,发现江津青花椒和仁寿青花椒属于一类,昭通青花椒和金阳青花椒属于一类,洪雅青花椒自成一类,但与仁寿青花椒关系较近^[14]。目前对青花椒不同品种的遗传关系研究较少,为进一步实现对青花椒的开发利用及品种选育,推动青花椒产业的发展,还需要对青花椒品种进行进一步的遗传学研究。

青花椒中的芳樟醇和柠檬烯等芳香成分是常用的香精香料,在日常生活中广泛添加于食品、饮料、洗涤剂等,另外,有些挥发性成分由于具有镇静、抗菌、驱虫等作用^[15-17],也常用于药品、驱虫剂、农药等生产。本研究结果为不同青花椒品种的区分、品质评价及遗传育种提供了一定依据。

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M].

- 北京:科学出版社, 1997, 43(2): 44.
Editorial Committee of Flora of China, Flora of China [M]. Beijing: Science Press, 1997, 43(2): 44.
- [2] 王朝晖. 花椒挥发油镇痛作用的实验研究[J]. 中国药房, 2011, 22(3): 218-219.
Wang Z H. Experimental study on analgesia effects of volatile oil of *Zanthoxyli Pericarpium* [J]. China Pharm, 2011, 22(3): 218-219.
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2015.
Pharmacopoeia Commission of PRC. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (Part1) [S]. Beijing: China Medical Science Press, 2015.
- [4] 刘飞, 潘欢欢, 梅国荣, 等. 花椒品种沿革及商品药材调查研究[J]. 中药材, 2016, 39(7): 1673-1677.
Liu F, Pan H H, Mei G R, et al. Investigation of *Zanthoxylum* varieties and its commercial medicinal materials [J]. J Chin Med Mater, 2016, 39(7): 1673-1677.
- [5] 张华, 叶萌. 青椒的分类地位及成分研究现状[J]. 北方园艺, 2010(14): 199-203.
Zhang H, Ye M. Research status on the taxonomic and component of green *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [J]. North Hortic, 2010(14): 199-203.
- [6] 祝磊, 陈茜, 黎江华, 等. 藤椒来源的考证与定义的思考[J]. 中草药, 2018, 49(4): 987-992.
Zhu L, Chen X, Li J h, et al. Textual research on origin of *Zanthoxylum armatum* and consideration of its definition [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2018, 49(4): 987-992.
- [7] 叶萌. 四川花椒产业发展现状及展望[J]. 中国农村科技, 2020(9): 70-73.
Ye M. Current situation and prospects of Sichuan pepper industry development [J]. China Rural Sci Technol, 2020(9): 70-73.
- [8] 杨静, 赵镭, 史波林, 等. 青椒香气快速气相电子鼻响应特征及 GC-MS 物质基础分析[J]. 食品科学, 2015, 36(22): 69-74.
Yang J, Zhao L, Shi B L, et al. Aroma response characteristic analysis with fast gas phase electronic nose and volatile components analysis with GC - MS of green prickly ash [J]. Food Sci, 2015, 36(22): 69-74.
- [9] 王思思. 我国不同产地红花椒挥发性物质及香气特征分析[D]. 成都: 西南交通大学, 2019: 74.
Wang S S. Study on volatile compound and aroma characteristics of Chinese red pepper [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2019: 74.
- [10] 熊汝琴, 陈必雄, 王锐, 等. 昭通青椒挥发油成分提取分析[J]. 湖北农业科学, 2018, 57(24): 139-142.
Xiong R Q, Chen B X, Wang R, et al. Extraction and analysis of volatile oils from Zhaotong *Zanthoxylum schinifolium* Sieb. et Zucc [J]. Hubei Agric Sci, 2018, 57(24): 139-142.
- [11] 徐双美, 杨森, 李泽娜, 等. GC-MS 分析四川主产地竹叶花椒的挥发性成分[J]. 中国调味品, 2020, 45(12): 124-129, 133.
Xu S M, Yang S, Li Z N, et al. Analysis of volatile components from *Zanthoxylum armatum* DC. in Sichuan Province by GC-MS [J]. China Condiment, 2020, 45(12): 124-129, 133.
- [12] 李倩. 不同产地青椒主要营养及香气成分对比分析[D]. 雅安: 四川农业大学, 2011.
Li Q. Comparative research of main nutritional and aroma components of *Zanthoxylum schinifolium* Sieb. et Zucc in different producing areas [D]. Ya'an, China: Sichuan Agricultural University, 2011.
- [13] 杨静. 青椒香气特征与活性香气研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2015.
Yang J. Study on aroma characteristics and active aroma of green pepper [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2015.
- [14] 谢士娟. 青椒挥发油的成分分析及品种亲缘关系的鉴定[D]. 成都: 西华大学, 2014.
Xie S J. Analysis of component essential oil and genetic relationship of cultivar on *Zanthoxylum schinifolium* zucc [D]. Chengdu: Xihua University, 2014.
- [15] Diao W R, Hu Q P, Feng S S, et al. Chemical composition and antibacterial activity of the essential oil from green Huajiao (*Zanthoxylum schinifolium*) against selected foodborne pathogens [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(25): 6044-6049.
- [16] 王佳宇, 胡文忠, 管玉格, 等. 柠檬烯抑菌机理及其在果蔬保鲜中应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(14): 414-419.
Wang J Y, Hu W Z, Guan Y G, et al. Research progress on the bacteriostatic mechanism of limonene and its application in fruit and vegetable preservation [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(14): 414-419.
- [17] 吴克刚, 赵欣欣, 段雪娟, 等. 芳樟醇气相抗菌活性与作用机制[J]. 食品科学, 2020, 41(1): 61-67.
Wu K G, Zhao X X, Duan X J, et al. Antibacterial activity and mechanism of action of vapor-phase linalool [J]. Food Sci, 2020, 41(1): 61-67.

□

(编辑: 杨晓翠)