

分析与测试

不同贮存年份的大别山区野生花椒精油成分分析及
抗氧化活性测定叶兆伟^{1,2}, 陈卫¹, 马晓辉², 乔林¹, 王海燕^{1,2}, 郭磊磊¹, 陈琼^{*1,2}

(1. 信阳农林学院 制药工程学院, 河南 信阳 464000;

2. 河南省大别山林药生态种植工程技术研究中心, 河南 信阳 464000)

摘要: 为了分析不同贮存年份的大别山区野生花椒精油成分, 并测定不同贮存年份花椒所提取精油的抗氧化能力, 采用顶空气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS)技术对其挥发性成分进行分析; 采用 DPPH 法测定花椒精油的抗氧化活性。结果表明, 当年、贮存 1 年和贮存 2 年的花椒精油提取率分别为 (2.3±0.17)、(2.0±0.14)、(1.8±0.25) mL/100 g; 当年、贮存 1 年和贮存 2 年的花椒精油中分离有效成分分别为 23、15 和 12 种; 花椒精油浓度为 16% 时对 DPPH 的清除率最高, 当年、贮存 1 年和贮存 2 年的花椒精油清除率分别达 77.3%、64.7% 和 52.5%。因此, 不同贮存年份的大别山区野生花椒精油均具有抗氧化能力, 抗氧化能力随着贮存年份的延长而降低。在食品、保健品和香料香精等行业中使用花椒精油时, 尽量使用当年采收的花椒。

关键词: 贮存年份; 大别山区; 野生花椒; 精油; HS-GC-MS; 抗氧化; DPPH 法

中图分类号: TQ **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)01-0076-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0598

Different Storage Time on Composition Analysis and Antioxidant Activity of Essential Oils from Wild *Zanthoxylum Bungeanum* in Dabie Mountain Area YE Zhao-wei^{1,2}, CHEN Wei¹, MA Xiao-hui², QIAO Lin¹, WANG Hai-yan^{1,2}, GUO Lei-lei¹, CHEN Qiong^{*1,2} (1. School of Biology and Pharmaceutical Engineering, Xinyang Agriculture and Forestry University, Xinyang 464000, China; 2. Dabie Mountain Forest-medicine Ecological Planting Engineering and Technology Research Center of Henan Province, Xinyang 464000, China)

Abstract: To analyze the composition and determine antioxidant activity of essential oils from wild *Zanthoxylum bungeanum* in Dabie mountain area with different storage years, Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry (HS-GC-MS) technology was selected to analyze the essential oils, components. The antioxidative activity was investigated with the ability of scavenging DPPH as an index. The results show that the extraction rate of essential oils from wild *Zanthoxylum bungeanum* in Dabie mountain area is 2.3±0.17 (mL/100 g), 2.0±0.14 (mL/100 g), 1.8±0.25 (mL/100 g) stored for current year, 1 year and 2 year respectively. Twenty-three, fifteen, twelve active components were isolated from the essential oils of *Zanthoxylum bungeanum* stored for current year, 1 year and 2 year respectively. The highest DPPH removal rate was achieved at a concentration of 16%, with a maximum removal rate of 77.3%, 64.7%, 52.5% respectively. Therefore, the essential oil of wild *Zanthoxylum bungeanum* in Dabie mountain area in different storage years has antioxidant capacity. The antioxidant capacity decreases with the extension of storage years. When using peppercorn essential oils in the food, health food and flavor and fragrance industries, try to use peppercorn harvested in the current year.

Key words: storage year; Dabie mountain; wild *Zanthoxylum bungeanum*; essential oil; HS-GC-MS; antioxidant; DPPH method

收稿日期: 2023-09-13; 网络首发日期: 2023-10-26

基金项目: 河南省重大科技专项项目(201111310900); 信阳市创新应用专项项目(20190022); 校级科技创新团队建设项目(XNKJTD-008)。

作者简介: 叶兆伟(1981-), 男, 河南信阳人, 硕士, 教授, 主要从事中药药理研究及教学研究。

通讯作者: 陈琼, Email: 599299467@qq.com。

引用本文: 叶兆伟, 陈卫, 马晓辉, 等. 不同贮存年份的大别山区野生花椒精油成分分析及抗氧化活性测定[J]. 化学试剂, 2024, 46(1): 76-82。

花椒 (*Zanthoxylum bungeanum Maxim*) 是属于芸香科 (*Rutaceae*) 花椒属 (*Zanthoxylum Linn*), 又名香椒、秦椒、川椒或蜀椒, 是重要的植物资源, 全球范围内已经被发现约有 50 多种, 主要分布在亚洲、大洋洲等热带和亚热带区域。在我国通常意义的花椒指的是植物花椒果实的干制品, 其广泛用于调味料、香料以及中药^[1]。我国的花椒栽培历史悠久, 有文字记载的花椒栽培历史距今已有 2 500 多年, 并且至今仍有不少地方种植花椒, 因此我国的花椒种植面积很大, 产量也很大。我国花椒主要集中在陕西、甘肃、四川、云南和山东等地区, 其总产量位居全球之首^[2]。花椒中含有精油、麻味物质、生物碱、黄酮类、甾醇、脂肪酸等多种活性成分, 因此其深加工产品越来越受到关注, 成为研究的热点。花椒中的多活性成分在药理、临床、制药、化工、环保等很多领域都有应用研究报道^[3]。花椒中的活性成分在药理上可以用于抗肿瘤和镇痛作用; 在临床上可以用于改善血管通透性和缓解炎症反应; 在制药方面可以用于治疗慢性肾衰竭; 在化工领域可以用于制备抗坏血酸及其他活性化合物; 在环保方面可以作为工业废弃物处理。然而由于花椒行业没有形成完整的产业链, 深加工程度低, 副产品利用率低, 因此花椒产业的发展一直处在较低水平。花椒深加工产品主要以低端产品为主^[4], 如用干花椒加工成食用油、调味品、花椒芽酱等, 由于其加工程度低, 精深加工程度也相对较低, 因此, 这也使得花椒深加工产品成为了研究的热点。目前, 关于花椒贮存年份的研究报道较少, 对不同贮存年份花椒的提取物性能的研究尚未见报道。

本实验旨在通过对不同贮存年份的大别山区野生花椒精油成分分析及抗氧化研究, 以期得到其抗氧化效果, 并对其日后的产品开发做前期的基础研究, 以及为以后的资源利用提供依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

YM-100S 型超声波清洗机 (深圳市方奥微电子有限公司); ZNHW 型电热套 (杭州振和科学仪器有限公司); TU-1810 型紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); UPP-II 型优普超纯水仪 (四川优普超纯科技有限公司); FA1004 型分析天平 (上海浦春计量仪器有限公司); ISQ7000 型单四极杆气相色谱质谱联用仪、

TriPlus300 型顶空自动进样器 (美国赛默飞科技有限公司); 一两装高速中药粉碎机 (瑞安市百信制药机械有限公司)。

纯化水 (实验室自制); DPPH (福州飞净生物科技有限公司); 乙醇、磷酸氢钠、硫酸二氢钠 (分析纯, 成都市科龙化工试剂厂)。

野生花椒采自大别山区信阳市平桥区邢集镇闫庄村, 药材经信阳农林学院制药工程学院杨俊杰教授鉴定, 3 批花椒均为芸香科植物花椒 *Z. bungeanum Maxim.* 的干燥成熟果皮。

1.2 实验方法

1.2.1 大别山区野生花椒精油的提取

将 3 批自然干燥的花椒进行粉碎, 过筛, 再称粉碎过后的花椒, 将粉碎后的花椒装入圆底烧瓶内, 进行蒸馏最终获得花椒精油。

粉碎、过筛: 将大别山区野生花椒放入高速中药粉碎机粉碎, 将粉碎的花椒粉末经过 70 目的筛网进行过筛。

装料: 取 5 L 圆底烧瓶, 在圆底烧瓶内装入称好的 200 g 野生大别山区花椒粉末, 并在圆底烧瓶内加入数颗玻璃珠, 加入适量的水, 盖上圆底烧瓶的盖子, 纯化水冷浸泡一夜, 之后用铁架台支撑, 放距电热套 2~3 cm 上进行加热, 与此同时开启冷凝管^[5]。

蒸馏: 圆底烧瓶内的水加热蒸发成水蒸气, 然后水蒸气进入冷凝管冷凝成水珠, 随后花椒油的油水混合物进入油水分离器中, 在油水分离器中进行油水分离, 花椒精油会浮水的表面。

精油: 水蒸气蒸馏时间 5 h。停止蒸馏, 冷凝静置 1 h, 待冷凝器温度降低到 40 ℃ 左右时, 通过分液漏斗收集精油, 将其中的水分除去之后, 得到一种淡黄色澄清油状物, 且气味强烈, 通过分液漏斗将其分离出来之后, 即得花椒精油, 保存在 4 ℃ 备用。

1.2.2 大别山区野生花椒精油化学成分检测

顶空进样条件: 取 3.0 g 供试品放入体积为 20 mL 的顶空样品瓶中^[6], 进行顶空进样分析。顶空条件: 孵育温度为 100 ℃, 定量环/阀温度为 110 ℃, 传输线温度为 120 ℃, 孵育时间为 60 min, 加热过程中不摇晃, 待顶空瓶上层空气达到稳定后, 对上层空气进行吸取, 吸取时间为 2 min, 进样量为 1 000 μL, GC 循环时间共为 50 min。

GC 条件: 柱箱初始温度 50 ℃, 保持 2 min, 以

3 °C/min 升至 81 °C,再以 15 °C/min 升至 102 °C,再以 6 °C/min 升至 140 °C,再以 3 °C/min 升至 150 °C,最后以 20 °C/min 升至 240 °C。进样口温度为 250 °C,载气为高纯氮气(99.99%),柱流量为 1 mL/min,分流比 30:1,色谱柱为石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

MS 条件:电离模式为 EI,离子源温度 280 °C,传输线温度 250 °C,溶剂延迟时间 3 min,扫描范围 m/z :50~400 amu。

1.2.3 大别山区野生花椒精油抗氧化活性测定^[7-9]

DPPH 法是一种常用的测定食品、药品等样品抗氧化性的方法,其原理是基于 DPPH 自由基与抗氧化剂的反应,通过比较 DPPH 自由基还原前后的吸光度变化来评估样品的抗氧化能力,原理如下:在一定条件下,DPPH 自由基与抗氧化剂发生氧化还原反应生成有色化合物,使吸光度发生变化。比较 DPPH 自由基还原前后的吸光度变化,可以衡量体系中抗氧化剂捕获自由基、消耗抗氧化剂的能力。

采用 DPPH 法对大别山区野生花椒精油抗氧化能力的测定,首先用浓度 70% 的乙醇作为溶剂将 DPPH 配制成浓度为 25.62 mg/mL 的溶液,在 517 nm 可见光下移取 40 mL DPPH 溶液测得吸光度值 A_0 。

将 0.2 mL 不同浓度的花椒精油(16%、8%、4%、2%、1%、0.5%、0.25%) 分别加入精确量取 3.8 mL 浓度为 25.62 mg/mL 的 DPPH 溶液内,均匀摇晃,在避光环境下静置 40 min 后于紫外波长 517 nm 处检测吸光度 A_i ;同时将 0.2 mL 不同浓度的花椒精油(16%、8%、4%、2%、1%、0.5%、0.25%) 分别加入精确量取 3.8 mL 浓度为 70% 的乙醇溶液中,测定吸光度为 A_j 。

参比液为 70% 浓度的乙醇溶液,采用下式计算清除自由基的清除率:

$$\text{清除率}/\% = [1 - (A_i - A_j)/A_0] \times 100\%$$

重复实验 3 次,结果取得平均值,测定大别山区野生精油是否具有清除自由基的能力。

2 结果与讨论

2.1 大别山区野生花椒精油提取率

采用水蒸气蒸馏法对大别山区野生花椒精油的提取效果进行了考察,用 GraphPad Prism 5 软

件进行数据处理和研究分析,每组数据重复 3 次,最终结果取平均数±标准差。

$$\text{精油提取率}/\% =$$

$$(\text{花椒精油的体积}/\text{花椒样品的质量}) \times 100\%$$

表 1 不同贮存年份的野生花椒精油提取率比较

Tab.1 Comparison of essential oil extraction rate of wild *Zanthoxylum bungeanum* in different storage year

样品	当年	贮存 1 年	贮存 2 年
提取率/(mL·100 g ⁻¹)	2.3±0.17	2.0±0.14	1.8±0.25

2.2 大别山区野生花椒精油化学成分

采收当年大别山野生花椒精油中一共分离出 23 个组分,均能鉴定,占精油总量的 99.49%。从表 2 中可以看出,采收当年大别山野生花椒精油中含量最高的化合物是 1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烯,相对含量达 34.44%;其次是桉叶油醇,占精油总量的 8.27%;其他相对含量较高的化合物分别是 9-十八烷酸甲酯、1-甲基-4-甲基-1,3-环己二烯、1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯等,其相对含量分别为 8.14%、7.87%、7.67%。

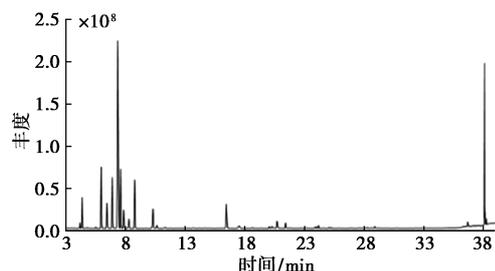


图 1 采收当年大别山野生花椒精油成分的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of essential oil compositions from wild *Zanthoxylum bungeanum* in current storage

表 2 采收当年野生花椒精油挥发性成分 HS-GC-MS 分析结果

Tab.2 HS-GC-MS analysis of essential oil compositions of wild *Zanthoxylum bungeanum* in current storage

保留序号	时间/min	化合物名称	分子式	相对百分含量/%
1	4.20	2-乙氧基四氢吡喃	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.08
2	4.29	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烯	C ₁₀ H ₁₆	0.61
3	4.45	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	3.15
4	6.06	β-月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	7.60
5	6.53	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	4.13

续表

序号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	相对百分含量/%
6	6.98	1-甲基-4-甲基乙基-1,3-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	7.87
7	7.45	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烯	C ₁₀ H ₁₆	34.44
8	7.68	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	8.27
9	7.93	反式-β-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₆	2.70
10	8.38	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	1.86
11	8.87	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	7.67
12	10.39	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)环己烯	C ₁₀ H ₁₆	3.32
13	10.71	1-甲基-4-甲乙腈苯	C ₁₀ H ₁₂	0.58
14	16.55	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	4.50
15	17.55	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.37
16	17.61	4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	C ₉ H ₁₄ O	0.71
17	20.8	3-甲基-6-甲乙酯-2-环己烯-1-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	1.30
18	21.51	4-(1-甲基乙基)-1-环己烯-1-甲醚	C ₁₀ H ₁₆ O	0.77
19	24.27	3,7-二甲基乙酸-6-辛烯-1-醇	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0.34
20	28.98	1,2,3,5,6,8α-六氢-4,7-二甲基-1-甲基乙基萘	C ₁₅ H ₂₄	0.32
21	36.77	十六酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.52
22	38.19	9-十八烷酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	8.14
23	38.34	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.24

贮存 1 年大别山野生花椒精油中一共分离出 15 个组分, 均能鉴定, 占精油总量的 100.03%。从表 3 中可以看出, 贮存 1 年大别山野生花椒精油中含量最高的化合物是(S)-(-)-柠檬烯, 相对含量达 32.95%; 其次是 β-月桂烯, 占精油总量的 14.65%; 其他相对含量较高的化合物分别是桉叶油素、γ-松油烯、α-松油烯等, 其相对含量分别为 11.90%、7.43%、7.27%。

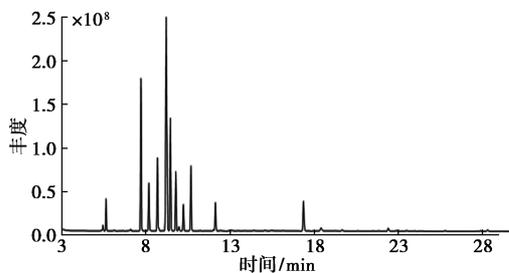


图 2 贮存 1 年大别山野生花椒精油成分的总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of essential oil compositions from wild *Zanthoxylum bungeanum* stored for 1 year

表 3 贮存 1 年野生花椒精油挥发性成分 HS-GC-MS 分析结果

Tab.3 HS-GC-MS analysis of essential oil compositions of wild *Zanthoxylum bungeanum* stored for 1 year

序号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	相对百分含量/%
1	5.42	2-乙氧基四氢吡喃	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.07
2	5.51	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烯	C ₁₀ H ₁₆	0.52
3	5.7	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	2.78
4	7.77	β-月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	14.65
5	8.24	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	4.84
6	8.75	α-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	7.27
7	9.27	(S)-(-)-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	32.95
8	9.51	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	11.90
9	9.83	(E)-β-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	6.02
10	10.28	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	2.93
11	10.73	γ-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	7.43
12	12.19	萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	3.35
13	17.41	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	4.06
14	18.45	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.73
15	22.44	3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.53

贮存 2 年大别山野生花椒精油中一共分离出 12 个组分, 均能鉴定, 占精油总量的 100%。从表 4 中可以看出, 贮存 2 年大别山野生花椒精油中含量最高的化合物是 1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己醇乙酸酯, 相对含量达 27.01%; 其次是 β-月桂烯, 占精油总量的 23.36%; 其他相对含量较高的化合物分别是萜烯、桉叶油醇、α-蒎烯等, 其相对含量分别为 21.67%、10.45%、9.12%。

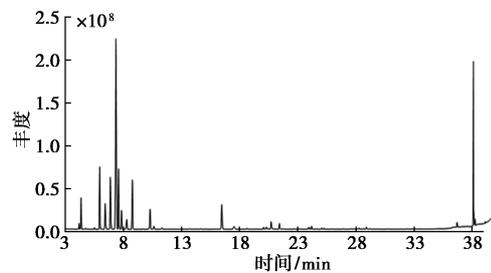


图 3 贮存 2 年野生花椒精油成分的总离子流图

Fig.3 Total ion chromatogram of essential oil compositions from wild *Zanthoxylum bungeanum* stored for 2 year

表 4 贮存 2 年野生花椒精油挥发性成分

HS-GC-MS 分析结果

Tab.4 HS-GC-MS analysis of essential oil compositions of wild *Zanthoxylum bungeanum* stored for 2 year

序号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	相对百分含量/%		
				当年	贮存 1 年	贮存 2 年
1	1.85	2-甲基-3-丁烯-2-醇	C ₅ H ₁₀ O	3.66		
2	3.98	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	3.83		
3	4.08	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	9.12		
4	4.21	2,7-二甲基喹啉	C ₈ H ₁₀ O	0.11		
5	4.29	(1S)-(-)-α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.10		
6	4.64	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	21.67		
7	4.86	β-月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	23.36		
8	5.05	4-甲基-1-(1-甲基乙基)双环[3.1.0]己烯	C ₁₀ H ₁₆	0.25		
9	5.21	蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	0.22		
10	5.43	1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	27.01		
11	5.53	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	10.45		
12	5.66	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0.22		

表 5 不同贮存年份花椒精油化学成分及其相对含量

Tab.5 Essential oil compositions and relative content of wild *Zanthoxylum bungeanum* under different storage time

序号	化合物	分子式	相对含量/%		
			当年	贮存 1 年	贮存 2 年
烯类					
1	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烯	C ₁₀ H ₁₆	0.61	0.52	0.25
2	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	3.15	2.78	9.12
3	β-月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	7.60	14.65	23.36
4	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	4.13	4.84	3.83
5	1-甲基-4-甲乙基-1,3-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	7.87	—	—
6	1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己烯	C ₁₀ H ₁₆	34.44	—	—
烯类					
7	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	1.86	2.93	0.22
8	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	7.67	—	—
9	1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己烯	C ₁₀ H ₁₆	3.32	—	—
10	α-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	—	7.27	—
11	(S)-(-)-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	—	32.95	—
12	(E)-β-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	—	6.02	—
13	γ-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	—	7.43	—
14	蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	—	3.35	0.22
15	(1S)-(-)-α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	—	—	0.10
16	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	—	—	21.67

续表

序号	化合物	分子式	相对含量/%		
			当年	贮存 1 年	贮存 2 年
醇类					
17	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	8.27	11.9	10.45
18	4-蒎烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	4.50	4.06	—
19	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.37	0.73	—
20	3,7-二甲基乙酸 6-辛烯-1-醇	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0.34	—	—
21	2-甲基-3-丁烯-2-醇	C ₅ H ₁₀ O	—	—	3.66
酮类					
22	4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	C ₉ H ₁₄ O	0.71	—	—
23	3-甲基-6-甲乙酯-2-环己烯-1-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	1.30	—	—
24	3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.53	—	—
酯类					
25	十六酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.52	—	—
26	9-十八烷酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	8.14	—	—
27	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.24	—	—
28	1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	—	27.01	—
醛类					
29	4-(1-甲基乙基)-1-环己烯-1-甲醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.77	—	—
其他					
30	2-乙氧基四氢吡喃	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.08	0.07	—
31	1,2,3,5,6,8α-六氢-4,7-二甲基-1-甲基乙基萘	C ₁₅ H ₂₄	0.32	—	—
32	2,7-二甲基喹啉	C ₈ H ₁₀ O	—	—	0.11
33	反式-β-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₆	2.70	—	—
34	1-甲基-4-甲乙腈苯	C ₁₀ H ₁₂	0.58	—	—
合计			99.49	100.03	100.00

表 6 不同类别化合物在不同贮存年份花椒精油中含量

Tab.6 Contents of different compounds from wild *Zanthoxylum bungeanum* essential oils under different storage time

类别	相对含量/%		
	当年	贮存 1 年	贮存 2 年
烯类	70.65	82.74	58.77
醇类	13.48	16.69	14.11
酮类	2.01	0.53	0
酯类	8.90	0	27.01
醛类	0.77	0	0
其他	3.68	0.07	0.11
总计	99.49	100.03	100.00

对比 3 种不同贮存时间的大别山区野生花椒精油化学组分,当年采收的花椒精油中分离有效成分 23 种,贮存 1 年和贮存 2 年的花椒精油中分离有效成分分别为 15、12 种。各化学组分可分为三类:一是萜烯类;二是不饱和脂肪酸、酯和醇类;三是直链饱和烃。

萜烯类中,共有组分有 4-甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烯、 α -蒎烯、 β -月桂烯、 α -水芹烯、罗勒烯,其中所含 β -月桂烯的含量最高,分别为 7.60%、14.65%、23.36%,而月桂烯作为一种烃类合成香料,它不仅可用于古龙香水还可以用作除臭剂,同时也是合成萜烯类合成香料如香叶醇、芳樟醇、新铃兰醛、柑青醛等香料的重要原料。其次为 α -水芹烯的含量,分别为 4.13%、4.84%、3.83%,贮存 1 年花椒精油中水芹烯含量最高,而水芹烯是可以作为一种添加剂具有祛痰、抗菌、杀虫作用。所含 α -蒎烯分别为 3.15%、2.78%、9.12%, α -蒎烯是烃类合成香料。主要用于香精原料,或生产除臭剂,用作各种联烯类合成香料的原料,在医药上用于配制樟脑丸,由苯或二氯乙烷与丁烷在催化剂作用下经异构化反应而得,也是合成润滑剂、增塑剂等原料^[10-12]。

不饱和脂肪酸、酯和醇类中,共有组分为桉叶油醇,所含桉叶油醇分别为 8.27%、11.90%、10.45%,桉叶油醇是天然产生的环状醚和单萜,桉叶油醇通过抑制发炎细胞因子来控制气道粘液分泌过多和哮喘。可以通过舒张血管起到降压效果;桉叶油醇可以改善呼吸道的炎症反应,减少粘液分泌和支气管痉挛,也是许多漱口水和止咳药品牌中的一种成分^[13,14]。

2.3 大别山区野生花椒精油抗氧化活性结果

由图 4 知,花椒精油浓度与对 DPPH 自由基

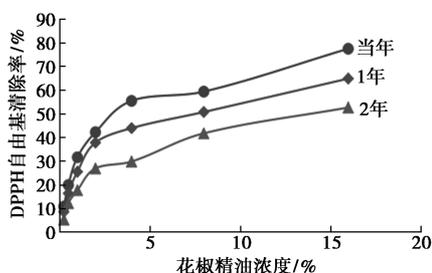


图 4 不同贮存年份大别山区野生花椒精油对 DPPH 自由基的清除能力

Fig.4 DPPH scavenging effect of essential oils from wild *Zanthoxylum bungeanum* in Dabie mountain during different storage time

的清除率呈正相关,在 0.25%~16% 浓度范围内随大别山区野花椒精油含量的升高而升高,在试验浓度范围内大别山区野花椒精油对 DPPH 具有较好的去除效果,且在浓度 16% 时清除率均为最高,分别为 77.3%、64.7%、52.5%。随着贮存时间的延长,清除率逐渐下降。

3 结论

本实验结果显示,不同贮存年份的大别山区野生花椒精油提取率随着贮存年份的延长而降低,当年采收的花椒精油提取率为 (2.3 ± 0.17) mL/100 g,贮存 1 年和贮存 2 年的花椒精油提取率分别为 (2.0 ± 0.14) 、 (1.8 ± 0.25) mL/100 g。精油的化学成分及其含量也有不同程度的改变,当年采收的花椒精油中分离有效成分 23 种,贮存 1 年和贮存 2 年的花椒精油中分离有效成分分别为 15、12 种。不同贮存年份的大别山区野生花椒精油均具有抗氧化能力,抗氧化能力亦随着贮存年份的延长而降低,在浓度为 16% 时对 DPPH 的清除率最高,当年、贮存 1 年和贮存 2 年的花椒精油清除率分别达 77.3%、64.7%、52.5%。因此,在食品、保健品和香料香精等行业中使用花椒精油时,尽量使用当年采收的花椒。

花椒精油是花椒主要的化学组分,具有独特的风味和香味,主要为不饱和脂肪酸,采用水蒸气蒸馏法提取过程中,可能会损失一些含量相对较低的成分,这会对花椒精油的品质造成很大的影响^[15-17]。另外,在对花椒精油进行成分分析时,也可能会因为提取物的不同而导致成分分析结果出现不同的偏差。通过对大别山区野生花椒精油化学成分的分析,萜烯类共有成分 β -月桂烯、 α -水芹烯、 α -蒎烯等含量较高,萜烯类成分可用作食品添加剂和合成香料等,为当地花椒资源的有效开发利用提供了一定科学依据。

参考文献:

- [1] 方正,高海燕,赵镭,等.花椒油树脂加速贮藏期间麻味物质组成及麻感变化[J].中国调味品,2019,44(8):1-6;12.
- [2] LIU S M, WANG S J, SONG S Y, et al. Characteristic differences in essential oil composition of six *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. (Rutaceae) cultivars and their biological significance[J].J.Zhejiang Univ-Sc.B,2017,18(10):917-920.

- [3] 陈敏,尹全,邓强,等.气相色谱-串联质谱法测定花椒中 106 种农药残留及膳食暴露风险评估[J].分析试验室, DOI: 10. 13595/j. cnki. issn1000-0720. 2022. 110701.
- [4] 边甜甜,司昕蕾,曹瑞,等.花椒精油提取成分分析及药理作用研究概述[J].中国中医药信息杂志,2018,25(8):129-132.
- [5] 黎书会,汪扬媚,祝铭谦,等.竹叶花椒适生地海拔与土壤肥力对其品质的影响[J].乡村科技,2022,13(17):86-91.
- [6] 杜云霄,袁小钧,蔡雪梅,等.E-Nose 结合 GC-MS 分析两种花椒精油成分及其抑菌活性研究[J].中国调味品,2022,47(3):164-169.
- [7] 李潮俊.超临界 CO₂ 萃取竹叶花椒精油及其抗氧化性研究[D].绵阳:西南科技大学,2023.
- [8] 梁美融,谢漫丽,张仁文,等.花椒精油抗氧化及抑菌真菌活性的研究[J].大众科技,2017,19(6):52-54.
- [9] 叶兆伟,李金平,叶润,等.两种河南产迷迭香精油成分分析及抗氧化活性研究[J].化学试剂,2022,44(5):662-667.
- [10] 马铃,郭川川,张峰轶,等.花椒精油亚临界流体萃取工艺优化及 GC-MS 分析[J].中国酿造,2022,41(10):201-206.
- [11] 张海朋.不同柑橘种质挥发性物质谱分析及相关基因挖掘和验证[D].武汉:华中农业大学,2019.
- [12] 王侨,万福绪,毛萍,等.墨西哥柏木精油组成分析及化学特征成分筛选[J].林业工程学报,2020,5(3):96-100.
- [13] 袁娟丽,王四旺,崔雪娜.花椒精油的化学成分分析及体外抑菌活性研究[J].现代生物医学进展,2009,9(21):4 108-4 112.
- [14] 李汝艳,杨申明,张旗麟,等.超声-酶法辅助提取青叶胆多酚工艺优化及抗氧化性研究[J].化学试剂,2023,45(5):106-112.
- [15] 舒娟,张雪研,宋爽,等.花椒精油的提取及应用研究进展[J].中国调味品,2023,48(9):203-207.
- [16] 伍毅,李紫微,白娟,等.不同产地花椒精油化学成分分析及活性研究[J].中国食品添加剂,2023,34(7):257-264.
- [17] 王友峰,罗忠圣,黎浪,等.黔产青花椒精油成分分析及抑菌、抗氧化活性研究[J].中国食品添加剂,2023,34(4):285-292.