

花椒不同炮制品中挥发性成分 GC-MS 分析

李越峰^{1,2}, 张淑娟^{1,2}, 边甜甜^{1,2},
牛江涛^{1,2}, 司昕蕾^{1,2}, 曹瑞^{1,2}, 张育贵^{1,2}, 严兴科^{1*}¹甘肃中医药大学; ²甘肃省中药质量与标准研究重点实验室, 兰州 730000

摘要: 本文对花椒不同炮制品挥发性成分的变化进行分析, 采用水蒸气蒸馏法提取花椒中的挥发油, 利用 GC-MS 分析花椒不同炮制品中挥发性成分的组成及含量变化。结果表明, 花椒挥发油中的成分大致分为醇类、烯类、酯类三大类, 含量较高的化合物依次为乙酸芳樟酯、芳樟醇、柠檬烯。在已鉴定的化合物中, 花椒不同炮制品中共有成分为 25 种, 其中酒制品中未鉴定到桉油精。本研究结果为后续花椒炮制减毒增效作用的进一步研究提供理论依据。

关键词: 花椒; 炮制品; 挥发性; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: R283

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2020)9-1470-07

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2020.9.003

GC-MS analysis of volatile components in different processed *Zanthoxylum bungeanum*LI Yue-feng^{1,2}, ZHANG Shu-juan^{1,2}, BIAN Tian-tian^{1,2},
NIU Jiang-tao^{1,2}, SI Xin-lei^{1,2}, CAO Rui^{1,2}, ZHANG Yu-gui^{1,2}, YAN Xing-ke^{1*}¹University of Traditional Chinese Medicine of Gansu;²Key Laboratory of Standard and Quality of Chinese Medicine Research of Gansu, Lanzhou 730000, China

Abstract: In this study, the changes of volatile components in different processed *Zanthoxylum bungeanum* were analyzed, the volatile oil from *Z. bungeanum* was extracted by steam distillation, the composition and content of volatile components in different processed *Z. bungeanum* were analyzed by GC-MS. By comparing the volatile components of different processed *Z. bungeanum*, it was found that the volatile oil of *Z. bungeanum* could be divided into three categories: alcohols, alkenes and esters. The compounds with high content were linaloyl acetate, linalool and limonene in turn. Among the identified compounds, there are 25 kinds of components in different processed products of *Z. bungeanum*, among which eucalypt oil is not identified in wine products. The results of this study provide a theoretical basis for further research on the anti-toxic and synergistic effects of *Z. bungeanum*.

Key words: *Zanthoxylum bungeanum*; processed; volatility; gas chromatography-mass spectrometry

花椒为芸香科植物青椒 (*Zanthoxylum schinifolium* Sieb. et Zucc.) 或花椒 (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.) 的干燥成熟果皮, 具有温中行气、逐寒、止痛、杀虫等功效^[1]。关于花椒炮制医药古籍中早有记载, 汉代有炒去汗 (《金匱》)。晋代有“熬令黄末之” (《肘后方》)。明代有酒、醋、童便、米泔制, 去油, 酒闷 (《普济方》)。金代有“炒黑色” (《保命》)。

清代有面炒制 (《食物》)、酒蒸、盐炙 (《得配》)。临床以花椒生品最为常用, 且现版药典只收录了花椒和清炒花椒, 医药古籍中所记载的醋制、盐制、酒制的炮制方法“古存今失”。

挥发油通常作为花椒质量评价的指标性成分, 决定着花椒的香气程度, 研究表明花椒挥发油中含有多种成分, 以醇类、烯类、萜类、酯类为主^[2-4], 具有抗炎、镇痛、抗肿瘤^[5]、局部麻醉等药理作用。花椒挥发油具有一定的毒性, 作用于小鼠可出现少动、嗜睡、肌肉麻痹等症状^[6], 但具体作用机制及原理有待进一步考究。目前关于花椒炮制品的研究鲜见报

收稿日期: 2020-02-11 接受日期: 2020-07-23

基金项目: 国家自然科学基金 (81960713); 自然科学基金创新基地和人才计划 (18JR3RA197); 甘肃省中药质量与标准研究重点实验室开放基金 (ZYZL18-008)

* 通信作者 Tel: 86-931-8765585; E-mail: lyfyxk@126.com

道,且采用古书籍中的炮制方法炮制后花椒挥发性成分的变化尚不明确。本实验采用清炒、醋制、盐制、酒制的方法炮制花椒,并利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析各花椒炮制品挥发性成分的组成和含量变化,以期阐明不同炮制方法及辅料对于花椒挥发性成分的影响。

1 实验材料与仪器

1.1 实验药材

试验所用花椒采自甘肃省陇南市武都区,经甘肃中医药大学药学院中药鉴定教研室王明伟副教授鉴定为芸香科植物花椒 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. 的干燥成熟果皮。符合 2015 版《中国药典》规定。

1.2 主要试剂

食用盐(批号:20170910,中盐天津市长芦盐业有限公司);米醋(批号:20170613,甘肃凉州益民有限责任公司);黄酒(批号:20170713,甘肃五山池黄酒有限责任公司酿造);正己烷(批号:20180316,大茂化学试剂厂,色谱级);其他试剂均为分析纯。

1.3 主要仪器及器械

BT125D 十万分之一分析天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司);7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司);SB-5200 DTD 超声清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司);2N-04A 粉碎机(北京兴时利和科技发展有限公司)。

2 实验方法

2.1 花椒不同炮制品的制备

2.1.1 花椒生品

取花椒果皮,净制除去残梗及杂质,装入自封袋保存备用。

2.1.2 花椒清炒品^[7]

取净花椒,置炒锅内,文火炒至出汗,花椒表面呈油亮光泽,颜色加深,可闻到香气溢出时取出晾凉,装入自封袋保存备用,为花椒清炒品。

2.1.3 花椒醋制品

取净花椒,加入定量米醋拌匀,闷润,待醋被吸尽后置炒至容器内,用文火炒至一定程度,取出,闷使其发汗,晒干,装入自封袋保存备用,得花椒醋制品。花椒每 100 kg,用醋 12 kg。

2.1.4 花椒盐制品^[8]

将食盐用 5 倍量水溶解,与净花椒拌匀,放置闷

润,待盐水被吸尽后置炒至容器内,用文火加热炒至一定程度,取出晾凉,装入自封袋保存备用,得花椒盐制品。花椒每 100 kg,用食盐 2 kg。

2.1.5 花椒酒制品^[9]

取净花椒,用适量黄酒拌匀,闷 30 min 后用纱布包裹,置蒸制锅内,密闭加热蒸 2 h,放冷无气后取出,在无风的条件下晾干,装入自封袋保存备用,得到花椒酒制品。花椒每 100 kg,用黄酒 25 kg。

2.2 花椒不同炮制品挥发油的制备

精密称取花椒不同炮制品粉末(过 30 目筛)各 30.00 g 于 1 000.00 mL 圆底烧瓶中,分别加 300.00 mL 蒸馏水,室温下浸泡 1 h 后采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,置于冰箱中保存备用。

2.3 GC-MS 分析

2.3.1 供试品溶液的制备

精密吸取 30 μ L“2.2”项下所得花椒挥发油加入正己烷超声使其完全溶解,定容至 10.00 mL 容量瓶,以 0.45 μ m 微孔滤膜过滤,得供试品溶液。

2.3.2 GC-MS 条件^[10]

气相色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane(30 m \times 0.25 mm,0.25 μ m)弹性石英毛细管柱;程序升温,起始温度 60 $^{\circ}$ C,保持 2 min,以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 160 $^{\circ}$ C,保持 2 min;载气为高纯氮气(纯度 99.999%),载气流量为 1.0 mL/min;进样量 1 μ L,分流进样,分流比为 10:1;汽化室温度为 250 $^{\circ}$ C。

质谱条件:EI 离子源;电压 70 eV;温度 230 $^{\circ}$ C;四级杆质量监测器,温度 150 $^{\circ}$ C;扫描范围 m/z :40 ~ 500 amu;溶剂延迟 4 min。

3 实验结果

3.1 花椒不同炮制品挥发油总离子流图

按上述 GC-MS 色谱条件对花椒不同炮制品挥发性化学成分进行分析,得总离子流图,见图 1,结果显示生花椒与花椒炮制品的总离子流图相似,但各离子峰的强度有所变化。

3.2 花椒不同炮制品挥发油质谱鉴定结果

对各色谱峰进行扫描后,通过检索比对 NIST-05 标准质谱图谱库,借助于 CNKI、PubMed 等数据库检索花椒相关文献^[11-18],对于匹配度 > 80 的化合物进行分析,对比鉴定化合物。采用峰面积归一化法求得各化学成分的相对质量分数(见表 1),未被明确鉴定出的物质没有在表中列出。

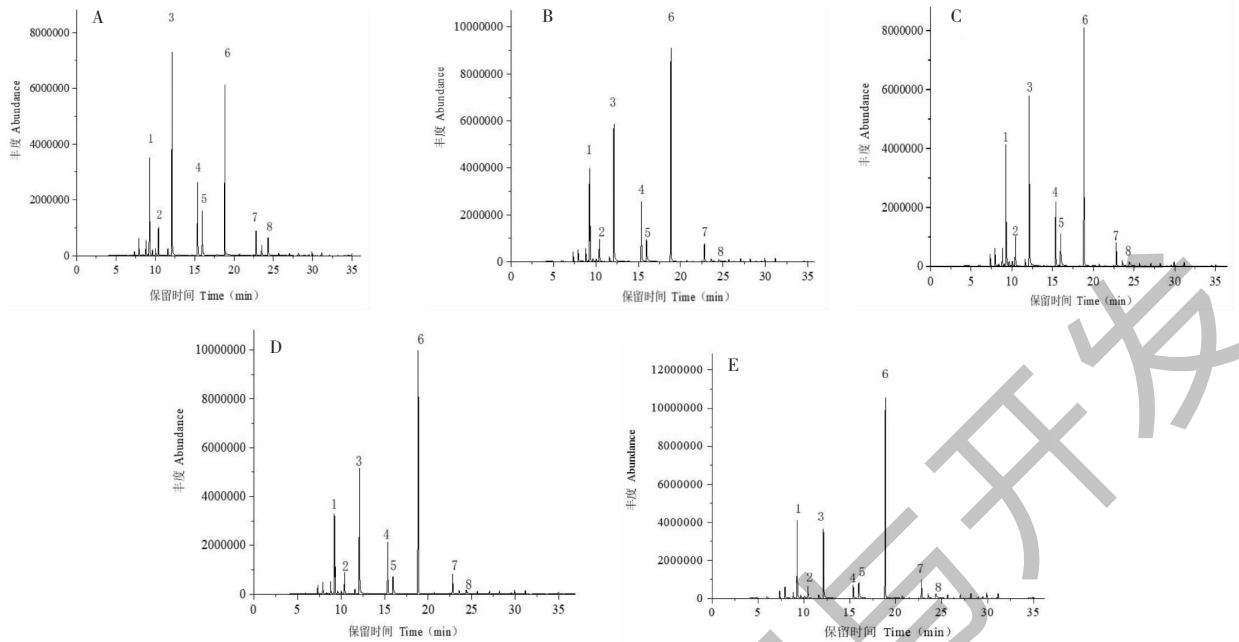


图1 花椒不同炮制品挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ion flow of volatile oil from different processed *Z. bungeanum*

注: A、B、C、D、E 依次为花椒生品、清炒品、醋制品、盐制品、酒制品; 1: 柠檬烯; 2: γ -松油烯; 3: 芳樟醇; 4: 4-萜烯醇; 5: α -松油醇; 6: 乙酸芳樟酯; 7: α -萜品烯; 8: 丁酸香叶酯。Note: A, B, C, D, E are raw, stir-fried, vinegar, salt, wine processed *Z. bungeanum*; 1: Limonene; 2: γ -Pinealene; 3: Linalool; 4: 4-Terpeneol; 5: α -Pineal alcohol; 6: Aryl camphor acetate; 7: α -Terpene; 8: Butyrate.

表1 花椒不同炮制品挥发性成分 GC-MS 分析

Table 1 GC-MS analysis of volatile components in different processed *Z. bungeanum*

No.	t_R (min)	化合物 Compound	相对含量 Relative content (%)				
			生品 Raw	清炒品 Stir-fried processed	醋制品 Vinegar processed	盐制品 Salt processed	酒制品 Wine processed
1	5.937	α -蒎烯 α -Pinene	0.020	0.107	0.137	0.103	0.199
2	7.335	β -水芹烯 β -Phellandrene	0.806	1.040	1.031	0.970	1.010
3	7.921	β -月桂烯 β -Myrcene	1.741	1.858	2.203	1.684	2.161
4	8.386	α -水芹烯 α -Phellandrene	0.262	0.284	0.355	0.182	0.163
5	8.816	2-萜烯 2-Carene	1.981	1.677	1.879	1.554	1.034
6	9.129	对伞花烃 <i>p</i> -Cymene	0.137	0.158	0.291	0.161	0.134
7	9.262	柠檬烯 Limonene	8.566	9.724	10.743	8.769	12.399
8	9.331	桉油精 Eucalyptol	3.459	4.055	4.153	3.276	-
9	9.647	反式- β -罗勒烯 <i>trans</i> - β -Ocimene	0.676	0.669	0.803	0.583	0.743
10	10.047	β -罗勒烯 β -Ocimene	0.781	0.651	0.908	0.622	0.808
11	10.416	γ -松油烯 γ -Terpinene	3.407	3.045	3.339	2.873	2.211

续表 1 (Continued Tab. 1)

No.	t_R (min)	化合物 Compound	相对含量 Relative contents (%)				
			生品 Raw	清炒品 Stir-fried processed	醋制品 Vinegar processed	盐制品 Salt processed	酒制品 Wine processed
12	11.613	(+)-4-萜烯 (+)-4-Carene	0.922	0.829	0.955	0.754	0.722
13	12.127	芳樟醇 Linalool	18.334	19.321	19.372	17.018	13.045
14	15.359	4-萜烯醇 Terpinen-4-ol	7.840	8.912	7.903	7.378	3.096
15	15.965	α -松油醇 α -Terpineol	4.591	5.108	5.680	3.718	4.601
16	18.855	乙酸芳樟酯 Linalyl acetate	29.400	28.836	25.95	34.508	37.203
17	20.708	3-萜烯 3-Carene	0.181	0.217	0.296	0.220	0.593
18	22.800	α -萜品烯 α -Terpinene	2.923	2.856	2.898	2.918	3.678
19	23.573	乙酸橙花酯 Neryl acetate	1.063	0.808	1.059	0.884	1.415
20	24.356	丁酸香叶酯 Geranyl isobutyrate	1.566	0.454	1.061	1.050	1.647
21	25.655	石竹烯 Caryophyllene	0.332	0.342	0.368	0.378	0.677
22	27.049	蛇麻烯 Humulene	0.374	0.407	0.377	0.426	0.701
23	28.183	β -胡椒烯 β -Copaene	0.463	0.478	0.406	0.500	0.905
24	29.526	γ -衣兰油烯 γ -Murolene	0.203	0.220	0.203	0.228	0.502
25	29.900	(1 <i>S</i> -cis)-1,2,3,5,6,8a- 六氢-4,7- 二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 Naphthalene, 1,2,3,5,6, 8a-hexahydro-4,7- dimethyl-1-(1- methylethyl)-, (1 <i>S</i> -cis)-	0.606	0.602	0.605	0.633	1.169
26	31.152	β -榄香烯 β -Elemene	0.523	0.633	0.594	0.527	0.956

注:“-”表示未检出或低于检测限。

Note:“-” means no detection or lower detection limit.

由表 1 可知,花椒不同炮制品中共鉴定出 26 个挥发性成分,共有成分 25 种,其中酒制品中未鉴定到桉油精。此外,通过对比花椒炮制前后的挥发性成分,发现花椒挥发油中的成分大致分为醇类、烯类、酯类三大类,花椒炮制前后其挥发性成分的种类大体一致,含量较高的化合物依次为乙酸芳樟酯、芳樟醇、柠檬烯、4-萜品醇。

3.3 花椒不同炮制品挥发油共有峰峰面积比较

对花椒不同炮制品水蒸气蒸馏法提取得到的挥发油中已鉴定出的 25 个共有化合物峰面积进行比较,结果见表 2,将相对峰面积含量大于 3% 的 6 个共有成分的含量变化进行比较分析(见图 2)。

由表 2 可知,花椒不同炮制品 GC-MS 鉴定出的 25 个共有峰中,与生品相比,花椒清炒品中 β -水芹烯、 β -月桂烯、乙酸芳樟酯、 α -萜品烯、石竹烯、4-萜烯醇、蛇麻烯、 γ -衣兰油烯、(1*S*-cis)-1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘、 β -榄香烯峰面积增加,差异具有统计学意义, $P < 0.05$;醋制品中 α -蒎烯、 β -水芹烯、 β -月桂烯、2-萜烯、反式- β -罗勒烯、 γ -松油烯、(+)-4-萜烯、芳樟醇、 α -水芹烯、对伞花烯、柠檬烯、 β -榄香烯峰面积增加,差异具有统计学意义, $P < 0.05$;盐制品中 α -蒎烯、 β -水芹烯、 γ -衣兰油烯峰面积增加,差异具有统计学意义, $P < 0.05$;酒制品中反式- β -罗勒烯、 α -萜品烯、 α -蒎烯、 β -

表 2 花椒不同炮制品挥发油共有峰峰面积

Table 2 Common peak area of volatile oil from different processed *Z. bungeanum*

No.	化合物 Compound	峰面积 Peak area($\times 10^5$)				
		生品 Raw	清炒品 Stir-fried processed	醋制品 Vinegar processed	盐制品 Salt processed	酒制品 Wine processed
1	α -蒎烯 α -Pinene	8.000	9.316	15.411 *	14.111 *	24.725 **
2	β -水芹烯 β -Phellandrene	73.308	96.515 *	120.906 *	122.578 *	133.091 **
3	β -月桂烯 β -Myrcene	198.729	221.725 *	263.370 *	215.879	280.264 **
4	α -水芹烯 α -Phellandrene	23.411	31.747	52.585 **	24.484	22.579
5	2-萜烯 2-Carene	191.555	200.781	225.386 *	174.286	122.504 **
6	对伞花烃 <i>p</i> -Cymene	18.086	22.914	38.381 **	18.695	17.445
7	柠檬烯 Limonene	963.475	1 083.741	1 300.600 **	1 073.637	1 582.304 **
8	反式- β -罗勒烯 <i>trans</i> - β -Ocimene	76.568	83.643	95.234 *	72.609	96.678 *
9	β -罗勒烯 β -Ocimene	90.629	92.993	106.563	76.147	97.132
10	γ -松油烯 γ -Terpinene	348.831	370.335	434.831 *	313.338	280.858 *
11	(+)-4-萜烯 (+)-4-Carene	99.005	106.415	123.466 *	87.626	88.459
12	芳樟醇 Linalool	2 196.634	1 767.84	2 701.426 **	1 957.316	1 362.729
13	4-萜烯醇 Terpinen-4-ol	875.699	1 095.121 **	956.875	849.841	323.020 **
14	α -松油醇 α -Terpineol	567.706	687.944	667.94	496.619	451.653
15	乙酸芳樟酯 Linalyl acetate	2 622.371	3 397.328 *	3 117.63	3 222.901	4 017.552 **
16	3-萜烯 3-Carene	22.931	33.102	35.025	26.531	56.958 **
17	α -萜品烯 α -Terpinene	317.53	375.896 *	355.136	313.477	380.697 *
18	乙酸橙花酯 Neryl acetate	138.636	139.526	127.817	113.478	133.690
19	丁酸香叶酯 Geranyl isobutyrate	218.38	169.111	148.438	149.305	150.570
20	石竹烯 Caryophyllene	35.711	45.768 *	42.331	40.258	68.820 **
21	蛇麻烯 Humulene	39.005	51.937 **	46.086	44.671	72.020 **
22	β -胡椒烯 β -Copaene	42.726	56.160	50.091	50.589	83.366 **
23	γ -衣兰油烯 γ -Muurelene	19.934	26.945 **	23.774	24.873 *	86.214 **

续表 2(Continued Tab. 2)

No.	化合物 Compound	峰面积 Peak area($\times 10^5$)				
		生品 Raw	清炒品 Stir-fried processed	醋制品 Vinegar processed	盐制品 Salt processed	酒制品 Wine processed
24	(1 <i>S</i> - <i>cis</i>)-1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 Naphthalene,1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1 <i>S</i> - <i>cis</i>)-	60.372	77.841 **	71.722	68.253	118.977 **
25	β -榄香烯 β -Elemene	52.460	77.605 **	68.918 **	58.678	101.007 **

注:与花椒生品相比, * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$ 。

Note: Compared with the raw *Z. bungeanum*, * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$.

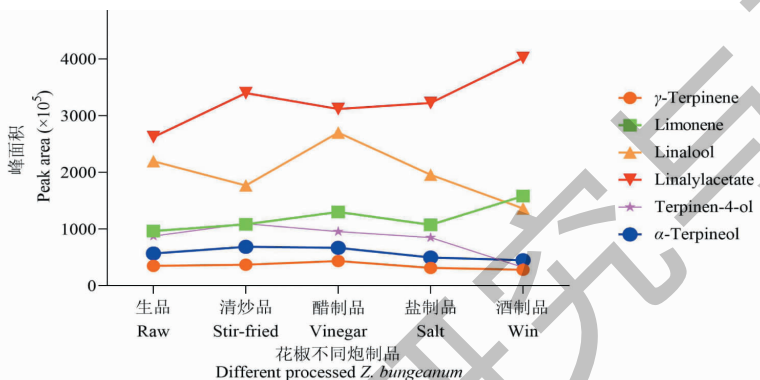


图 2 花椒不同炮制品主要挥发性成分含量变化趋势图

Fig. 2 Changes in the content of main volatile components in different processed *Z. bungeanum*

水芹烯、 β -月桂烯、柠檬烯、乙酸芳樟酯、3-萜烯、石竹烯、蛇麻烯、 β -胡椒烯、 γ -衣兰油烯、(1*S*-*cis*)-1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘、 β -榄香烯峰面积增加,差异具有统计学意义, $P < 0.05$, γ -松油烯、2-萜烯、4-萜烯醇峰面积减少,差异具有统计学意义, $P < 0.05$ 。

如图 2 所示,在花椒中相对峰面积大于 3% 的 6 个化合物中,炮制前后含量变化趋势较大的化合物为乙酸芳樟酯和芳樟醇,其中醋制品芳樟醇含量最大;酒制品柠檬烯和乙酸芳樟酯含量最大,但芳樟醇与 4-萜烯醇含量最小; α -松油醇与 γ -松油烯炮制前后含量变化均较小。

4 讨论

GC-MS 研究结果表明花椒炮制前后挥发油中挥发性成分种类大体一致,主要为醇类、烯类、酯类三大类,但相对含量出现差异,其中相对含量较大的化合物主要有芳樟醇、柠檬烯、乙酸芳樟酯,与文献报道一致^[7]。实验前期将花椒挥发油制备成供试品的过程中考察了溶剂的影响,采用正己烷、甲醇、

乙醇等溶剂溶解挥发油进行筛选,结果显示采用正己烷溶解花椒挥发油不仅峰数目多且峰形好看含量高,当溶剂为甲醇或乙醇时峰数目较少,故选用正己烷作为溶剂。

与生品相比,花椒清炒后 10 个成分含量增加,醋制后 12 个成分含量增加,盐制后 3 个成分含量增加,酒制后 14 个成分含量增加但未鉴定到桉油精。花椒中相对含量大于 3% 的 6 个化合物依次为:乙酸芳樟酯、芳樟醇、柠檬烯、4-萜烯醇、 α -松油醇、 γ -松油烯,且醋制品中芳樟醇含量最大,酒制品中柠檬烯和乙酸芳樟酯含量最大,说明不同的炮制方法及辅料均对花椒中的挥发性成分的种类及含量产生影响,可采用相对应的方法对花椒进行炮制获得目标化学成分。

由上可知,经过不同方法炮制后花椒挥发油中各成分的含量差异较大,在此研究的基础上,可进一步研究花椒不同炮制品抗炎、镇痛等药效作用的差异,结合化学成分研究,确定其药效的最佳炮制方法及主要药效活性成分,为规范花椒炮制工艺及质量

标准的研究提供理论依据,确保花椒的临床应用安全、有效。

参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I (中华人民共和国药典:第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015:159.
- 2 Shao HJ, Chen JX, Duan YF, et al. Advance in chemical compositions and biological activities of volatile components from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [J]. Food Sci (食品科学), 2013, 34(13):319-322.
- 3 Kin JH. Seasonal variations in the content and composition of essential oil from *Zanthoxylum piperitum* [J]. J Ecol Fiel Biol, 2012, 35(3):195-201.
- 4 Zhang YL, Zhou L, Chen L, et al. Analysis of aroma components in *Zanthoxylum* essential oil by headspace solid phase microextraction coupled with GC-MS [J]. Food Res Dev (食品研究与开发), 2019, 40(1):173-178.
- 5 Ma LM, Yang JL. Research advance on anti-tumor components of *Zanthoxylum* genus [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2020, 32:334-340.
- 6 Yuan JL, He ZM, Wang SW, et al. Acute toxicity of volatile oil of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. Lishizhen Med Mater Med Res (时珍国医国药), 2010, 21:2696-2697.
- 7 Mei GR, Guo H, Liu F, et al. Analysis on volatile components from different fried levels of *Zanthoxylum pericarpium* by GC-MS-AMDIS combing with Kováts retention index [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2016, 22(12):70-74.
- 8 Ye DJ, Yuan ST. Chinese Medicine Processing Dictionary (中药炮制学词典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2005:345.
- 9 Lei X. Leigong Treatise on the Preparation (雷公炮炙论) [M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1985:73.
- 10 Han SN. Antitumor active ingredients identification from *Zanthoxylum* essential oil based on composition-activity relationship [D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2014.
- 11 Zhang YL, Zhou L, Chen L, et al. Analysis of aroma components in *Zanthoxylum* essential oil by headspace solid phase microextraction coupled with GC-MS [J]. Food Res Dev (食品研究与开发), 2019, 40(1):173-178.
- 12 Liu F, Mei GR, Lu JY, et al. Analysis on essential oil from *Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum schinifolium* by GC-MS-AMDIS combined with Kováts Retention Index [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2017, 23(5):84-89.
- 13 Fan DQ, Chen HP, Liu R, et al. Analysis on essential oil from *Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum armatum* by GC-MS-AMDIS combing with Kováts retention index [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2014, 20(8):63-68.
- 14 Zhang HY, Wang JJ, Chen YF, et al. Extraction of *Zanthoxylum bungeanum* essential oil by steam distillation and analysis of volatile components [J]. Food Ferment Ind (食品与发酵工业), 2014, 40(7):166-172.
- 15 Zhu YY, Zhang GL, Qian Y, et al. Effect of post-harvest processing on the content and composition of aromatic components and pungent substances in *Zanthoxylum bungeanum* [J]. China Condiment (中国调味品), 2018, 43(10):74-80.
- 16 Han ZT, Wang Y, Wang YY, et al. Analysis of volatile components in *Zanthoxylum bungeanum* oil by headspace-gas chromatography-mass spectrometry [J]. China Condiment (中国调味品), 2018, 43(6):139-143.
- 17 Ye Q. Rapid analysis of the essential oil components of dried *Zanthoxylum bungeanum* Maxim by Fe₂O₃-magnetic-microsphere-assisted microwave distillation and simultaneous headspace single-drop microextraction followed by GC-MS [J]. J Sep Sci, 2013, 36:2028-2034.
- 18 Meng JM, Di JX, Jiang HM, et al. Comparative study on volatile components of *Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum bungeanum* leaves [J]. China Condiment (中国调味品), 2018, 43(4):49-52.