

## 不同产地红花椒目的全组分分析

吴娟娟<sup>1,2</sup>, 张加余<sup>3</sup>, 史石磊<sup>1</sup>, 连运河<sup>2</sup>, 程远欣<sup>2</sup>, 武亚明<sup>2</sup>, 蔡兴福<sup>2</sup>, 吴迪<sup>1\*</sup><sup>1</sup>晨光生物科技集团邯郸有限公司, 邯郸 056000;<sup>2</sup>晨光生物科技集团股份有限公司, 邯郸 057250; <sup>3</sup>滨州医学院, 烟台 264003

**摘要:** 椒目是花椒的主要副产物, 目前国内外关于椒目的研究主要集中在油脂方面, 对其他有效成分的研究较少。为充分开发椒目资源, 本文以金阳、汉源及武都3个产地的红花椒椒目为研究对象, 结合化学方法和色谱技术对椒目中的化学成分及营养成分进行分析。结果表明, 在3个产地的椒目样品中共鉴定出92种挥发性成分和28种非挥发性成分, 其中挥发性成分主要为醇类、羰基类、酯类、萜烯类等化合物, 3个产地共有成分共7种; 非挥发性成分主要为酚类、生物碱、脂肪酸、香豆素、木脂素等化合物, 3个产地共有成分共18种。同时, 本文对椒目的营养成分, 包括蛋白质、油脂、总糖等成分进行了分析。通过本文的系统研究, 为进一步开发椒目的食用及商业价值提供了物质基础和思路。

**关键词:** 椒目; 成分分析; 气相色谱-质谱; 超高效液相色谱-质谱

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2023)5-0837-15

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2023.5.012

Total components analysis of *Zanthoxylum bungeanum* seeds from different originsWU Juan-juan<sup>1,2</sup>, ZHANG Jia-yu<sup>3</sup>, SHI Shi-lei<sup>1</sup>,LIAN Yun-he<sup>2</sup>, CHENG Yuan-xin<sup>2</sup>, WU Ya-ming<sup>2</sup>, CAI Xing-fu<sup>2</sup>, WU Di<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Chenguang Biotech Group Handan Co., Ltd., Handan 056000, China;<sup>2</sup>Chenguang Biotech Group Co., Ltd., Handan 057250, China; <sup>3</sup>Binzhou Medical University, Yantai 264003, China

**Abstract:** *Zanthoxylum bungeanum* seeds are the main byproduct of *Z. bungeanum*. At present, the researches of *Z. bungeanum* seeds mainly focus on lipid, and less researches on other chemical components. The chemical composition and nutrient composition of *Z. bungeanum* seeds from Jinyang, Hanyuan and Wudu were analyzed using chemical method and chromatographic technique to fully exploit nature resources. Results indicated that 92 volatile compounds and 28 non-volatile compounds were identified in three samples. The volatile components were mainly alcohols, carbonyls, esters, terpenes, of which only seven compounds were same components, and the non-volatile components were mainly phenols, alkaloids, fatty acids, coumarins, lignans, of which 18 compounds were same components. Meanwhile, the nutritional composition, including protein, oil and sugar, were analyzed in this paper. Through the systematic research of this paper, the material basis and research ideas were provided to further develop the edible and commercial value of *Z. bungeanum* seeds.

**Key words:** *Zanthoxylum bungeanum* seeds; component analysis; GC-MS; UPLC-QTOF-MS

花椒是原产我国的重要经济作物, 早在西周初年就有应用的记载<sup>[1]</sup>。目前世界上栽培花椒属植物的国家主要是中国、日本和韩国, 其中以我国栽培面积最大、产量最高。青椒以云南、四川等地为佳, 红椒主要产区分布在四川、甘肃、陕西、山东等省

份<sup>[2]</sup>。在长期的栽培实践中人们培育出了汉源贡椒、韩城大红袍、武都大红袍、金阳花椒等一系列优良品种<sup>[1]</sup>。花椒不仅是重要的调味品, 而且是一味重要的中药。我国目前的花椒生产和加工主要以花椒果皮为主, 大部分被用作调料, 其主要产品包括: 干花椒、花椒粉、花椒油、保鲜花椒、花椒麻精、花椒精油等, 同时利用现代的技术工艺, 也有极少部分被应用于医药和日化领域, 开发出了一批高附加值的产品。但是, 我国花椒产业发展中, 一直存在一个突

收稿日期: 2022-11-16 接受日期: 2023-04-03

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项 (2022YFE0111100)

\* 通信作者 Tel: 86-310-8859301; E-mail: wd@ccgb.com.cn

出的问题亟待解决,那就是占花椒产量一半以上的椒目长期以来未得到合理有效的利用。

椒目又名花椒籽,是花椒产业的主要副产物,占其总质量的60%左右,千粒重12.5~22.0 g,部分作为种子育苗和榨油,大部分作为肥料或当作废料丢弃,严重影响了花椒产业的健康持续发展<sup>[3]</sup>。目前全国花椒面积大量增长,据红餐产业研究院收集的林业局以及其他公开数据显示,2012年以来,我国干花椒产量基本维持在30万吨以上。2020年,我国花椒产量首次突破45万吨,年度产量为45.6万吨。上述数据表明,每年约有近30万吨的椒目未得到充分利用,造成极大的资源浪费和环境污染<sup>[4]</sup>。据报道,椒目富含多种营养物质和生物活性成分,是当前研究的一大热点。实现椒目资源的充分合理利用,不仅可以直接、显著地提高花椒的种植效益,而且延伸了花椒产业链,对于繁荣山区经济,扩大出口创汇,帮助农民脱贫致富,提高企业经济收益等均具有重要意义<sup>[5]</sup>。

截至目前,关于椒目研究报道较多的仍是椒目油,即花椒籽油,同时也对籽油提取工艺及其应用进行了大量研究<sup>[6-9]</sup>。目前国内外多采用整籽粉碎提取直接获得花椒籽油。因其他成分的干扰,得到的籽油口感极差,极大地阻碍了其实际应用。对籽油的成分进行分析,有助于后期精炼工艺的改进。其次,椒目非挥发性成分的报道较少,Wang等<sup>[10]</sup>从椒目的乙酸乙酯萃取物中分离并鉴定出表儿茶素、槲皮素、24-烯-缓阿尔廷酮、辛二酸等4种化合物;从椒目的95%乙醇提取物中又分离并鉴定了钝叶扁柏氨基甲酸酯A、异欧前胡素、异茴芹素、硬脂酸、 $\beta$ -谷甾醇、胡萝卜苷等6个化合物<sup>[11]</sup>。此外,专门针对椒目其他活性成分的研究也比较少。椒目活性成分的提取和开发将成为研究热点。因此,本文选取金阳、汉源和武都3个产地的红花椒椒目作为研究对象,结合气相色谱-质谱(GC-MS)和超高效液相色谱-飞行时间质谱(UPLC-QTOF-MS)技术对椒目的化学成分进行鉴定,揭示椒目的天然产物组成。通过分析,以期为花椒籽油的品质改善提供思路,为花椒籽残渣的合理利用及其它活性成分的开发提供建议。此外,通过比较不同产地红花椒椒目的成分差异,为椒目的品质定性和标准化生产提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品与试剂

三批相同品种的红花椒分别于四川省凉山彝族

自治州金阳县、甘肃省陇南市武都区、四川省雅安市汉源县的花椒交易市场进行购买,经北京中医药大学中医药研究院进行鉴定为 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. 之后将购买的红花椒进行籽壳分离,去除叶、梗等杂质后得到花椒椒目,清洗烘干后备用。

乙腈、甲醇、甲酸(质谱级, Fisher 公司);乙腈、石油醚、甲醇、浓硫酸、氯仿(分析纯,永大试剂公司);去离子水由 Millipore 超纯水系统制备。

### 1.2 仪器与设备

安捷伦 1290/6538 高分辨率飞行时间质谱联用仪(美国 Agilent 公司);Waters xevo G2-XS 超高效液相色谱-飞行时间质谱联用仪(美国 Waters 公司)。岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司)。

### 1.3 测定项目及方法

#### 1.3.1 定量分析方法

首先,参照 GB 5009.124-2016<sup>[12]</sup>对椒目中氨基酸的种类进行测定。其次,以葡萄糖为标准,采用苯酚硫酸法<sup>[13]</sup>测定椒目中的总糖含量。之后,采用以石油醚为溶剂的索氏提取法测量前后回收瓶的重量差值即为粗油脂的重量。

#### 1.3.2 挥发油类成分表征实验方法

##### 1.3.2.1 GC-MS 联用样品制备方法

精密称取椒目粉末 20 g,置于圆底烧瓶中并加入 100 mL 纯水浸泡过夜,再加入 200 mL 纯水;连接挥发油测定器与回流冷凝管,自冷凝管上端加水,使之充满挥发油测定器刻度部分,并溢流入圆底烧瓶为止。置电热套中缓缓加热至沸腾,并保持微沸约 6 h,观察测定器中油量不再增加,停止加热。向蒸出液中加入 500  $\mu$ L 氯仿,萃取两次,取氯仿层即得待测样品。

##### 1.3.2.2 GC-MS 联用检测方法

色谱条件:色谱柱岛津 Rxi<sup>®</sup>-5Sil MS(0.25 mm  $\times$  30 m  $\times$  0.25  $\mu$ m);柱箱温度 45 $^{\circ}$ C,进样口温度 250 $^{\circ}$ C,载气为 He 气,柱流量 2.10 mL/min;程序升温:初始温度 45 $^{\circ}$ C,保持 5 min,以 4  $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 180 $^{\circ}$ C,保持 15 min,以 2  $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 200 $^{\circ}$ C,保持 10 min,以 20  $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 250 $^{\circ}$ C,保持 30 min。

质谱条件:标准质谱调谐,电离方式 EI,电子能量 70 eV;离子源温度 200 $^{\circ}$ C;接口温度 250 $^{\circ}$ C;质量范围  $m/z$  35~500;数据采集模式:全扫描,扫描速度 1 000 u/s,间隔 0.5 s。

### 1.3.3 非挥发性成分表征实验方法

#### 1.3.3.1 UPLC-QTOF-MS 联用样品提取方法

精密称取椒目粉末 1 g, 置于锥形瓶中并加入 25 mL 70% 甲醇-水溶液浸泡 30 min, 然后超声 1 h。静置, 过滤。取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜, 过滤液即为待测样品。

#### 1.3.3.2 UPLC-QTOF-MS 联用检测方法

色谱条件: Waters Acquity UPLC<sup>®</sup> BEH C<sub>18</sub> (2.1 mm  $\times$  50 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ); 流动相 A: 0.1% 甲酸-水溶液, 流动相 B: 乙腈; 梯度洗脱条件: 0 ~ 20 min, 5% B  $\rightarrow$  65% B; 20 ~ 23 min, 65% B  $\rightarrow$  95% B; 23 ~ 28 min, 95% B; 流速 0.3 mL/min, 柱温 40  $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件: 标准质谱调谐, 离子源 ESI, 电离电压: 正离子 3 kV, 负离子模式 2.5 kV, 离子源温度 120  $^{\circ}\text{C}$ ; 脱溶剂气温度 400  $^{\circ}\text{C}$ ; 质量范围  $m/z$  50 ~ 1 200。

## 2 结果与讨论

### 2.1 营养成分含量测定

本文对 3 个产地红花椒椒目中的总多糖及总油脂 (见表 1) 进行了含量测定, 并对氨基酸组成 (见表 2) 进行了分析。由表 1 知, 3 个产地的椒目中总多糖含量在 2.45% ~ 4.3% 之间, 多糖含量差距较小。3 个产地的椒目中总油脂含量分别为 27.44% (金阳红)、22.04% (武都红)、33.31% (汉源红), 不同产地的椒目油脂含量具有较大差异。其中, 汉源红椒目油脂含量高, 在提取方面具有较大的优势。

由表 2 知, 3 个产地的椒目中共检测出 17 种氨基酸, 其中包含 7 种必需氨基酸。总氨基酸的范围为 83.8% ~ 131.3 mg/g, 必需氨基酸的范围为 24.9% ~ 37.8 mg/g。其中金阳红椒目中总氨基酸和必需氨基酸均最多, 武都红椒目次之, 汉源红椒目最少。

表 1 椒目营养成分含量

Table 1 Content of nutritional ingredient in *Z. bugeanum* seeds

营养成分 Nutrient content	含量 Content (%)		
	金阳 Jinyang	武都 Wudu	汉源 Hanyuan
总多糖 Total polysaccharides	2.45	4.20	4.30
总油脂 Total grease	27.44	22.04	33.31

表 2 椒目氨基酸成分含量

Table 2 Content of amino acid in *Z. bugeanum* seeds

氨基酸 Amino acid	含量 Content (mg/g)		
	金阳 Jinyang	武都 Wudu	汉源 Hanyuan
天冬氨酸 Aspartic acid	11.97	12.62	8.65
苏氨酸 Threonine *	5.83	4.27	3.16
丝氨酸 Serine	6.12	5.04	3.76
谷氨酸 Glutamic acid	29.41	22.45	17.93
甘氨酸 Glycine	6.47	6.13	4.25
丙氨酸 Alanine	5.37	4.72	3.57
胱氨酸 Cystine	2.8	2.85	1.97
缬氨酸 Valine *	6.4	5.85	4.09
蛋氨酸 Methionine *	1.37	1.4	1.11
异亮氨酸 Isoleucine *	4.68	4.29	3.07
亮氨酸 Leucine *	9.16	8.11	5.78
酪氨酸 Tyrosine	5.15	4.54	3.19
苯丙氨酸 Phenylalanine *	4.89	4.64	3.53
赖氨酸 Lysine *	5.46	5.16	4.14
组氨酸 Histidine	3.58	2.91	2.29

续表 2(Continued Tab. 2)

氨基酸 Amino acid	含量 Content(mg/g)		
	金阳 Jinyang	武都 Wudu	汉源 Hanyuan
精氨酸 Arginine	14.3	14.57	8.14
脯氨酸 Proline	8.38	6.74	5.15
总氨基酸 Total amino acid	131.3	116.3	83.8
必需氨基酸 Essential amino-acid	37.79	33.72	24.88
非必需氨基酸 Non-essential amino acid	93.55	82.57	58.88

注: \* 必需氨基酸,下同。

Note: \* Essential amino acid, the same below.

由表 2 可知,3 个产地的椒目中谷氨酸、精氨酸、天冬氨酸含量均显著高于其他氨基酸,占据总氨基酸的 42% 左右。其中谷氨酸、精氨酸、天冬氨酸均属于药用氨基酸<sup>[14]</sup>,在人体中不能合成,但又是维持机体氮平衡所必需的氨基酸,在人体生命活动中具有重要的作用。在营养价值方面,食物中蛋白质的氨基酸模式与人体蛋白质构成越接近,必需氨基酸被机体利用的程度也越高,即蛋白质的营养价值也相对越高<sup>[15]</sup>。由表 3 可知,与世界卫生组织(WHO)和联合国粮农组织(FAO)提出的必需氨基酸模式谱进行对比,3 个产地的椒目中异亮氨酸和

亮氨酸均低于推荐值,苯丙氨酸 + 酪氨酸均高于推荐值。武都红椒目中符合模式谱的有 3 种,金阳红椒目和汉源红椒目中有 2 种符合模式谱。通过以上比较,3 个产地椒目的氨基酸模式较为接近 FAO/WHO 推荐模式,且不符合模式谱的必需氨基酸与推荐值相差较小,表明 3 个产地椒目的营养价值均较高。根据 FAO/WHO 提出的理想蛋白质模式,质量较好的氨基酸组成为必需氨基酸与总氨基酸的比例在 40% 左右,必需氨基酸总量与非必需氨基酸总量的比例在 60% 以上。表 4 显示,3 个产地椒目的蛋白质与理想蛋白质标准相比均未达标。

表 3 椒目中各种必需氨基酸与总氨基酸的比例与 WHO/FAO 推荐氨基酸模式谱的比较

Table 3 Comparison of the proportions of essential amino acids to total amino acids in *Z. bugeanum* seeds with WHO/FAO recommended amino acid pattern spectra

必需氨基酸 Essential amino-acid	比例 Proportion(%)			FAO/WHO 推荐值 Recommended value by FAO/WHO
	金阳 Jinyang	武都 Wudu	汉源 Hanyuan	
异亮氨酸 Isoleucine	3.56	3.69	3.67	4.00
亮氨酸 Leucine	6.97	6.97	6.90	7.00
赖氨酸 Lysine	4.16	4.44	4.94	5.50
胱氨酸 + 蛋氨酸 Cystine + Methionine	3.17	3.65	3.68	3.50
苯丙氨酸 + 酪氨酸 Phenylalanine + Tyrosine	7.64	7.89	8.02	6.00
苏氨酸 Threonine	4.44	3.67	3.77	4.00
缬氨酸 Valine	4.87	5.03	4.88	5.00

表 4 不同椒目必需氨基酸比例与理想蛋白质标准比较

Table 4 Comparison of the proportion of essential amino acids in *Z. bugeanum* seeds and the ideal protein standard

指标 Indicator	比例 Proportion(%)			理想蛋白质标准 Ideal protein standard
	金阳 Jinyang	武都 Wudu	汉源 Hanyuan	
必需氨基酸/总氨基酸 Essential amino acid/Total amino acid	28.77	29.00	29.70	40.00
必需氨基酸总量/非必需氨基酸 Essential amino acid/Non-essential amino acid	40.40	40.84	42.26	60.00

## 2.2 椒目挥发油类成分分析

按上述实验条件对金阳、汉源、武都3个产地红花椒目的挥发油进行GC-MS分析,得到它们的总离子流图(见图1)。各色谱峰使用NIST 14标准质谱图

库进行检索比对,结果见表5。从3个产地的椒目中共鉴别出92种挥发性物质,主要为醇、羰基、酯及萜烯类物质,此外还含有少量酸和烃类化合物。

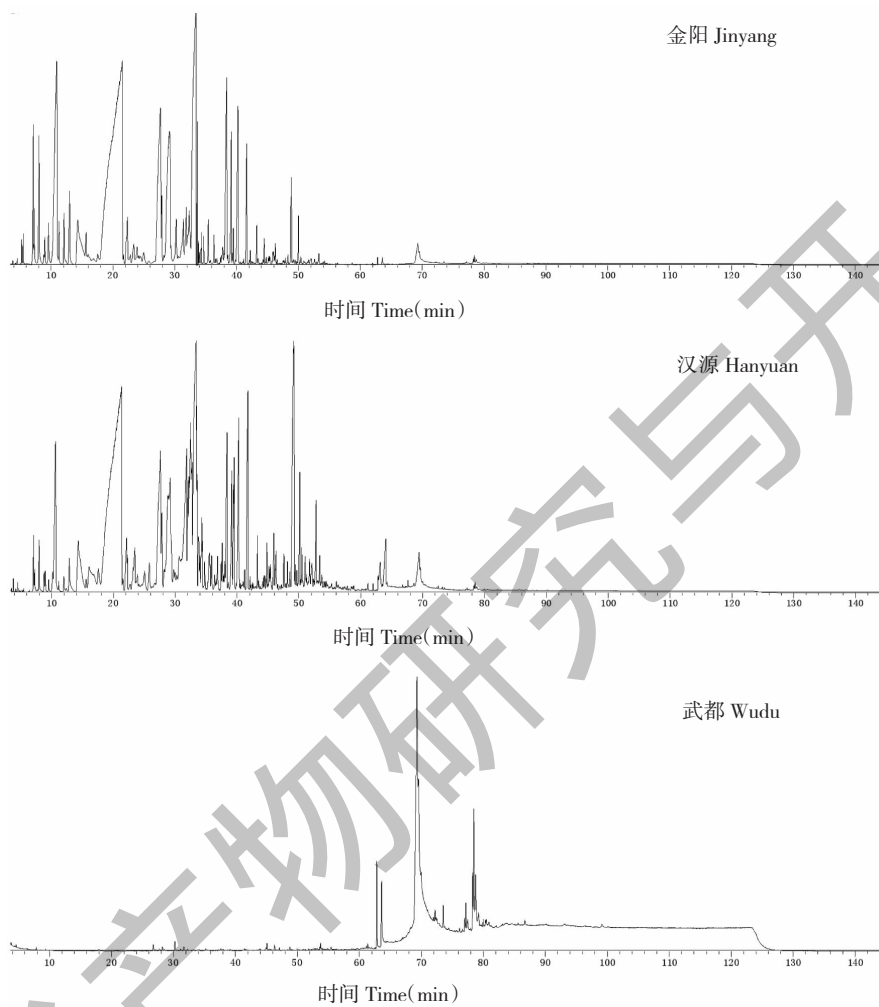


图1 不同产地红花椒椒目挥发油 GC-MS 总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oil in *Z. bugeanum* seeds from different areas by GC-MS

表5 椒目挥发油类成分化合物鉴定结果

Table 5 GC-MS results of volatile oil in *Z. bugeanum* seeds

序号 No.	保留时间 Retention time (min)	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	化合物 Compound	含量 Content (%)			分类 Class
					金阳 Jinyang	武都 Wudu	汉源 Hanyuan	
1	3.158	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116	2-甲基-2-己醇 2-Methyl-2-hexanol	-	<0.5	-	醇类
2	4.958	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140	2,4-二甲基-2,6-庚二烯-1-醇 2,4-Dimethylhepta-2,6-dien-1-ol	-	<0.5	-	醇类
3	7.617	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	1-辛烯-3-醇 3-Octenol	-	<0.5	-	醇类
4	14.333	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	4-侧柏醇 4-Thujanol	<0.5	-	-	醇类
5	14.333	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	芳樟醇氧化物 Linalool oxide	-	2~5	-	醇类

续表 5 (Continued Tab. 5)

序号 No.	保留时间 Retention time (min)	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	化合物 Compound	含量 Content (%)			分类 Class
					金阳 Jinyang	武都 Wudu	汉源 Hanyuan	
6	16.058	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	反式-氧化芳樟醇 <i>trans</i> -Linalool oxide	<0.5	0.5~2	-	醇类
7	21.500	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	芳樟醇 Linalool	32.58	24.17	-	醇类
8	22.133	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	反式-薄荷基-2,8-二烯-1-醇 (1 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-1-Methyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enol	-	<0.5	-	醇类
9	22.217	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	反式-薄荷基-2-烯-1-醇 <i>cis</i> -Mentha-2-en-1-ol	<0.5	-	-	醇类
10	23.467	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	反式-薄荷基-2,8-二烯-1-醇异构体 (1 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-1-Methyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enol isomer	<0.5	<0.5	-	醇类
11	23.808	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	2-萜烯醇 2-Terpenol	<0.5	<0.5	-	醇类
12	27.700	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	(-)-4-萜品醇 (-)-Terpinen-4-ol	7.14	-	<0.5	醇类
13	27.742	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	间甲基苯异丙醇 4-Phenyl-2-butanol	-	-	<0.5	醇类
14	28.850	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	(-)-顺-异哌啶醇 (-)- <i>cis</i> -Isopiperitenol	-	-	<0.5	醇类
15	29.158	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	$\alpha$ -松油醇 (-)- $\alpha$ -Terpineol	6.55	<0.5	<0.5	醇类
16	30.217	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	反式-香苜醇 <i>trans</i> -Carveol	-	-	<0.5	醇类
17	30.233	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	$\gamma$ -萜品醇 $\gamma$ -Terpineol	7.23	-	-	醇类
18	31.175	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	香芹醇 Carveol	-	-	<0.5	醇类
19	35.550	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	枯茗醇 Cumicalcohol	-	0.5~2	<0.5	醇类
20	45.242	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	(3 <i>S</i> ,3 <i>aR</i> ,3 <i>bR</i> ,4 <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,7 <i>aR</i> )-4-异丙基-3,7-二甲基八氢-1 <i>H</i> -环戊[1,3]环丙[1,2]苯-3-醇 (3 <i>S</i> ,3 <i>aR</i> ,3 <i>bR</i> ,4 <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,7 <i>aR</i> )-4-Isopropyl-3,7-dimethyloctahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzen-3-ol	<0.5	-	-	醇类
21	47.675	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	榄香醇 Elemol	<0.5	-	-	醇类
22	51.042	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	异桉油烯醇 Isospathulenol	<0.5	<0.5	-	醇类
23	52.642	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	4(15),5,10(14)-大根香叶三烯-1-醇 4(15),5,10(14)-Germaacatrien-1-ol	<0.5	<0.5	-	醇类
24	60.858	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	<i>E,E,Z</i> -1,3,12-十九碳三烯-5,14-二醇 <i>E,E,Z</i> -1,3,12-Nonadecatriene-5,14-diol	-	<0.5	-	醇类
25	2.533	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	84	3-甲基-2-丁烯醛 3-Methyl-2-butenal	<0.5	-	-	羰基类
26	2.567	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	2-己酮 2-Hexanone	-	<0.5	-	羰基类
27	2.692	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	己醛 Hexanal	<0.5	<0.5	-	羰基类
28	3.225	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	112	2,2-二甲基-3(2 <i>H</i> )-呋喃酮 2,2-Dimethyl-3(2 <i>H</i> )-furanone	<0.5	-	-	羰基类
29	3.517	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	4-甲基-2-己酮 4-Methyl-2-hexanone	-	<0.5	-	羰基类
30	4.208	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	2-庚酮 2-Heptanone	<0.5	<0.5	-	羰基类
31	4.517	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	水芹醛 Heptaldehyde	<0.5	<0.5	-	羰基类
32	6.400	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112	2-庚烯醛 2-Heptenal	<0.5	<0.5	<0.5	羰基类
33	6.625	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	苯甲醛 Benzaldehyde	<0.5	<0.5	-	羰基类
34	8.292	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140	2,6-二甲基-5-庚烯醛 2,6-Dimethyl-5-heptenal	-	<0.5	-	羰基类
35	8.750	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	辛醛 Octanal	-	<0.5	-	羰基类
36	12.983	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	反-2-辛烯醛 ( <i>E</i> )-2-Octenal	-	<0.5	-	羰基类
37	25.042	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	5-异丙基-双环[3.1.0]己烷-2-酮 5-Isopropylbicyclo[3.1.0]Hexan-2-One	-	<0.5	-	羰基类

续表 5 (Continued Tab. 5)

序号 No.	保留时间 Retention time (min)	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	化合物 Compound	含量 Content (%)			分类 Class
					金阳 Jinyang	武都 Wudu	汉源 Hanyuan	
38	25.808	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140	(E)-2-壬烯醛 <i>trans</i> -2-Nonenal	-	<0.5	-	羰基类
39	27.858	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮 4-(1-Methylethyl)-2-cyclohexen-1-one	-	9.09	<0.5	羰基类
40	31.933	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	D-香芹酮 <i>D</i> (+)-Carvone	-	-	<0.5	羰基类
41	32.275	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	2-异丙基-5-甲基-3-环己烯-1-酮 2-Isopropyl-5-methylcyclohex-3-enone	-	-	<0.5	羰基类
42	39.125	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O	210	(E)-2-十四碳烯醛 <i>trans</i> -2-Tetradecenal	-	-	<0.5	羰基类
43	67.658	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	254	5-十二烷基二氢-2(3H)-呋喃酮 5-Dodecyl-4,5-dihydro-2(3H)-furanone	-	<0.5	-	羰基类
44	69.325	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	238	(Z)-9-十六碳烯醛 (Z)-9-Hexadecenal	0.5~2	2~5	31.37	羰基类
45	2.833	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	醋酸丁酯 Butyl acetate	<0.5	<0.5	<0.5	酯类
46	3.433	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	104	1,2-乙二醇单乙酸酯 Ethylene glycol monoacetate	-	-	<0.5	酯类
47	3.800	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	甲酸正己酯 Ethylene glycol monoacetate	<0.5	<0.5	-	酯类
48	3.892	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	乙酸异戊酯 Isoamyl acetate	<0.5	-	-	酯类
49	4.592	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	146	乙烯二乙酸酯 Ethylidene diacetate	-	-	<0.5	酯类
50	32.908	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	乙酸松油酯 Terpinyl acetate	15.02	8.98	-	酯类
51	36.358	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	$\beta$ -萜品醇乙酸酯 $\beta$ -Terpinyl acetate	<0.5	-	-	酯类
52	38.117	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	$\alpha$ -萜品醇乙酸酯 $\alpha$ -Terpinyl acetate	2~5	-	<0.5	酯类
53	39.133	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	橙花醇乙酸酯 Neryl acetate	<0.5	-	-	酯类
54	40.208	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	醋酸香叶酯 Geranylacetate	2~5	2~5	-	酯类
55	63.467	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	9-十六碳烯酸乙酯 Ethyl hexadec-9-enoate	-	-	-	酯类
56	63.617	C <sub>38</sub> H <sub>68</sub> O <sub>8</sub>	652	L-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯 L-Ascorbic acid-2,6-di-O-palmitoyl	<0.5	0.5~2	2~5	酯类
57	66.750	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	9-十八碳烯-4-内酯 9-Octadecen-4-olide	-	<0.5	-	酯类
58	67.592	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	十八(碳)烯酸甲酯 Methyl 9-octadecenoate	<0.5	-	-	酯类
59	73.550	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>	312	棕榈酸缩水甘油酯 Glycidyl palmitate	<0.5	<0.5	<0.5	酯类
60	77.000	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	354	单亚油酸甘油酯 9,12-Octadecadienoic acid	-	-	<0.5	酯类
61	77.233	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>3</sub>	340	丙二醇单硬脂酸酯 2-Hydroxypropyl stearate	<0.5	<0.5	-	酯类
62	77.483	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	318	(Z)-5, 11, 14, 17-二十碳四烯酸甲酯 (Z)-5, 11, 14, 17-Eicosatetraenoic acid Methyl Ester	-	-	<0.5	酯类
63	78.467	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	338	油酸缩水甘油酯 2,3-Epoxypropyl oleate	-	-	2~5	酯类
64	5.242	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	136	侧柏酮 Thujone	<0.5	<0.5	-	萜烯
65	5.483	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	蒎烯 Pinene	<0.5	<0.5	-	萜烯
66	7.133	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	桉烯 Sabinene	0.5~2	<0.5	-	萜烯
67	7.283	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	左旋- $\beta$ -蒎烯 (-)- $\beta$ -Pinene	<0.5	<0.5	-	萜烯
68	8.983	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	3-蒎烯 3-Carene	<0.5	<0.5	-	萜烯
69	9.558	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	4-蒎烯 4-Carene	<0.5	<0.5	-	萜烯
70	10.642	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	D-柠檬烯 D-Limonene	-	2~5	-	萜烯

续表 5 (Continued Tab. 5)

序号 No.	保留时间 Retention time (min)	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	化合物 Compound	含量 Content (%)			分类 Class
					金阳 Jinyang	武都 Wudu	汉源 Hanyuan	
71	12.100	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	$\beta$ -罗勒烯 $\beta$ -Ocimene	<0.5	<0.5	-	萜烯
72	13.008	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	$\gamma$ -萜品烯 $\gamma$ -Terpinene	0.5~2	<0.5	-	萜烯
73	17.558	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	紫苏烯 Perillene	<0.5	<0.5	-	萜烯
74	41.725	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	石竹烯 Caryophyllene	0.5~2	2~5	-	萜烯
75	42.233	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	$\gamma$ -榄香烯 $\gamma$ -Elemene	<0.5	-	-	萜烯
76	43.267	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	( <i>Z,Z,Z</i> )-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯 <i>Z,Z,Z</i> -1,5,9,9-Tetramethyl-1,4,7-cycloundecatriene	<0.5	<0.5	-	萜烯
77	45.950	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	$\gamma$ -依兰烯 $\gamma$ -Ylangene	2~5	-	-	萜烯
78	50.142	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	环氧化蛇麻烯 II Humulene epoxide II	<0.5	0.5~2	-	萜烯
79	78.292	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub>	234	( <i>Z,Z</i> )-十七碳-1,8,11-三烯 ( <i>Z,Z</i> )-Hep-tadeca-1,8,11-triene	-	-	0.5~2	萜烯
80	3.825	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	对二甲苯 Paraxylene	-	-	<0.5	其它
81	6.067	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	(-)-莰烯 (-)-Camphene	<0.5	-	-	其它
82	7.867	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	2,2-二甲基癸烷 2,2-Dimethyldecane	-	-	<0.5	其它
83	10.167	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	<i>P</i> -伞花烃 <i>P</i> -Cymene	-	<0.5	-	其它
84	12.342	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	2-辛烯-2-甲基-6-亚甲基 Dihydromyrcenol	-	<0.5	-	其它
85	22.817	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	二戊烯单氧化物 (+)-Limonene oxide	<0.5	-	-	其它
86	41.050	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	4,6-二甲基十二烷 4,6-Dimethyl dodecane	-	-	<0.5	其它
87	43.267	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	( <i>Z,Z,Z</i> )-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯异构体 <i>Z,Z,Z</i> -1,5,9,9-Tetramethyl-1,4,7-cycloundecatriene isomer	<0.5	<0.5	-	其它
88	45.083	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	二十烷 Icosane	-	-	<0.5	其它
89	45.708	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	5-丙基-癸烷 5-Propyl-decane	-	-	<0.5	其它
90	48.858	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	石竹烯氧化物 (-)-Caryophyllene oxide	0.5~2	5.41	<0.5	其它
91	50.000	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352	2-甲基二十四烷 2-Methyltetracosane	-	-	<0.5	其它
92	51.817	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268	2,6,10,14-四甲基-十五烷 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane	-	-	<0.5	其它

### 2.2.1 醇类化合物

3个产地的椒目中共鉴别出24种醇类化合物,其中金阳红13种,汉源红14种,武都红7种。金阳红椒目挥发油中的醇类物质主要以芳樟醇、(-)-4-萜品醇、 $\alpha$ -松油醇为主,其中芳樟醇的相对含量最高,为32.58%,(-)-4-萜品醇和 $\alpha$ -松油醇含量均约为7%。汉源红椒目挥发油中的醇类物质主要以芳樟醇及其氧化物为主,其中芳樟醇的相对含量为24.17%,芳樟醇氧化物含量在5%~10%之间。武都红椒目中7种醇类物质的含量均小于0.5%。此外,仅 $\alpha$ -松油醇为3个产地椒目挥发油中的共有成分,且在3个产地椒目中的含量占比差异较大。

### 2.2.2 羰基化合物

羰基化合物通常由醛和酮组成。3个产地的椒目挥发油中共鉴定出20种羰基化合物。其中金阳

红椒目8种,除(*Z*)-9-十六碳烯醛(0.5%~2%)外,其余几种成分的含量均小于0.5%。汉源红椒目15种,以4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮(9.09%)和(*Z*)-9-十六碳烯醛(2%~5%)为主,其余几种成分的含量均小于0.5%。武都红椒目6种,其中(*Z*)-9-十六碳烯醛的含量大于10%,其余成分含量均小于0.5%。此外,(*Z*)-9-十六碳烯醛和2-庚烯醛为3个产地红椒目的共有成分。

### 2.2.3 酯类化合物

3个产地的椒目中共有19种酯类化合物。其中金阳红椒目12种,主要由乙酸松油酯(15.02%)、 $\alpha$ -萜品乙酸酯(2%~5%)、醋酸香叶酯(2%~5%)和橙花醇乙酸酯(0.5%~2%)组成。汉源红椒目8种,主要由乙酸松油酯(8.98%)、醋酸香叶酯(2%~5%)和*L*-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸



酯(0.5%~2%)组成。武都红椒目9种,主要由L-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯和油酸缩水甘油酯组成,其含量均在2%~5%之间。此外,3个产地椒目的共有成分为醋酸丁酯、L-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯和棕榈酸缩水甘油酯。

#### 2.2.4 萜烯类化合物

萜烯类化合物是一类碳氢化合物,其中单萜类物质( $C_{10}H_{16}$ )和倍半萜类物质( $C_{15}H_{24}$ )多有特殊气味,广泛存在于植物体内。3个产地椒目挥发油中共有16种萜烯类化合物。其中金阳红椒目14种,主要以 $\gamma$ -依兰烯、桉烯、 $\gamma$ -萜品烯和石竹烯为主, $\gamma$ -依兰烯的含量在2%~5%之间,桉烯、 $\gamma$ -萜品烯和石竹烯的含量均在0.5%~2%之间。汉源红椒目13种,以D-柠檬烯、石竹烯和环氧化蛇麻烯II为主,D-柠檬烯和石竹烯的含量在2%~5%之间,环氧化蛇麻烯II的含量在0.5%~2%之间。武都红椒目仅发现1种萜烯类化合物,即(Z,Z)-1,8,11-十七碳三烯,其含量在0.5%~2%之间。此外,3个产地的椒目挥发油中未发现共有的萜烯类物质。

#### 2.2.5 其他

其次,在椒目中也检测到醚类、烷烃类等化合物共13种。其中金阳红椒目4种,汉源红椒目4种,武都红椒目8种。其中,石竹烯氧化物是3个产地的椒目中共有成分,该物质在汉源红椒目中的含量

最高,为5.41%;在金阳红椒目中的含量次之,为0.5%~2%;在武都红椒目中的含量最低,小于0.5%。除石竹烯氧化物这一共有成分外,其余成分在不同产地椒目中的分布不同,但相对含量占比都比较低,均小于0.5%。

#### 2.2.6 结果分析

椒目中的挥发性物质种类较多,从3个产地椒目的挥发油中共鉴别出92种挥发性物质,主要为萜烯类物质。大量的萜烯类化合物共同作用使花椒椒目及花椒籽油具有特有的香气,对花椒籽油的风味有重要贡献<sup>[4,16]</sup>。其次,椒目挥发油中富含 $\alpha$ -蒎烯、石竹烯等多种物质,使其具有抗氧化性及抗炎等功效<sup>[17-19]</sup>。

此外,3个产地椒目的挥发油中仅有7个共有组分,分别为 $\alpha$ -松油醇、醋酸丁酯、L-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯、(Z)-9-十六碳烯醛、2-庚烯醛、棕榈酸缩水甘油酯、石竹烯氧化物,然而7个共有组分的含量占比却各不相同。因挥发油主要成分和含量占比均具有一定的差异,进而导致样品间香气和品质的差异。由于我国种植花椒的产地较多,范围较广,其品质可能因产地的生长环境不同而产生差异。

### 2.3 椒目非挥发性成分分析

在正、负离子模式下对3个产地的椒目样品进行数据采集,图2~4为它们的总离子流图。通过查

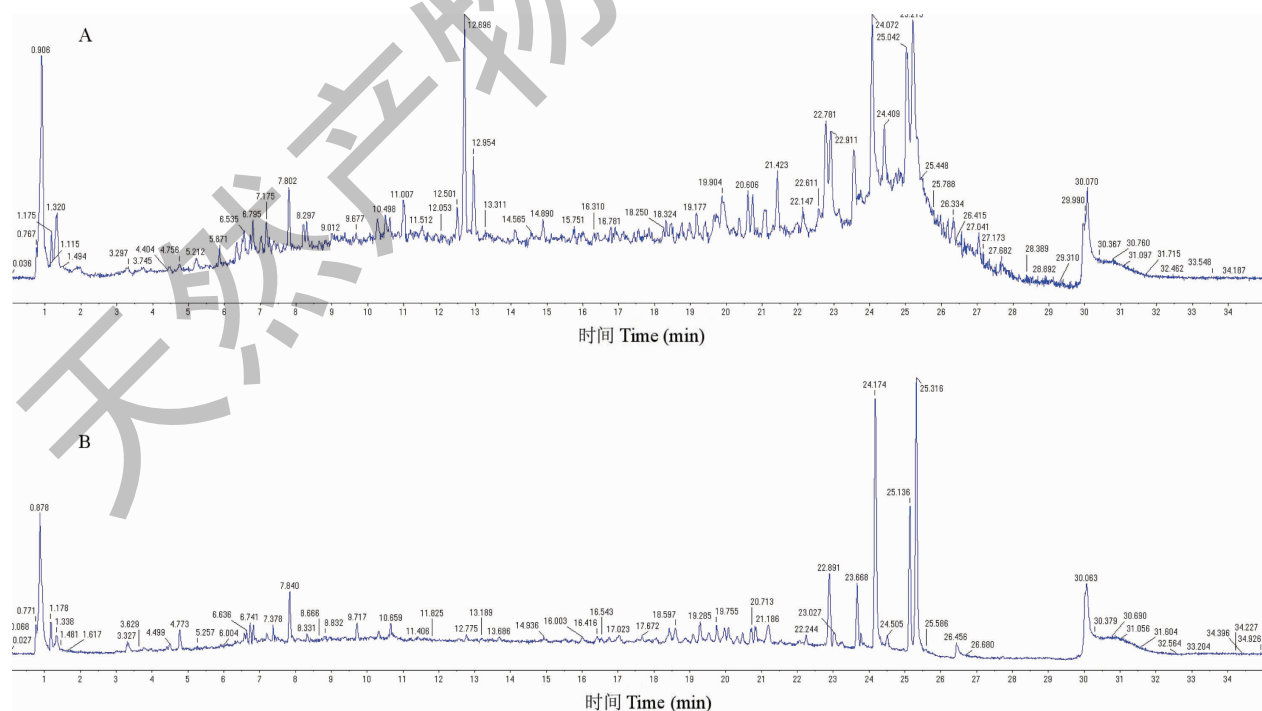


图2 金阳红椒目提取物在正(A)和负(B)离子模式下的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of extract of *Z. bugeanum* seeds from Jinyang under ESI<sup>+</sup> (A) and ESI<sup>-</sup> (B) mode

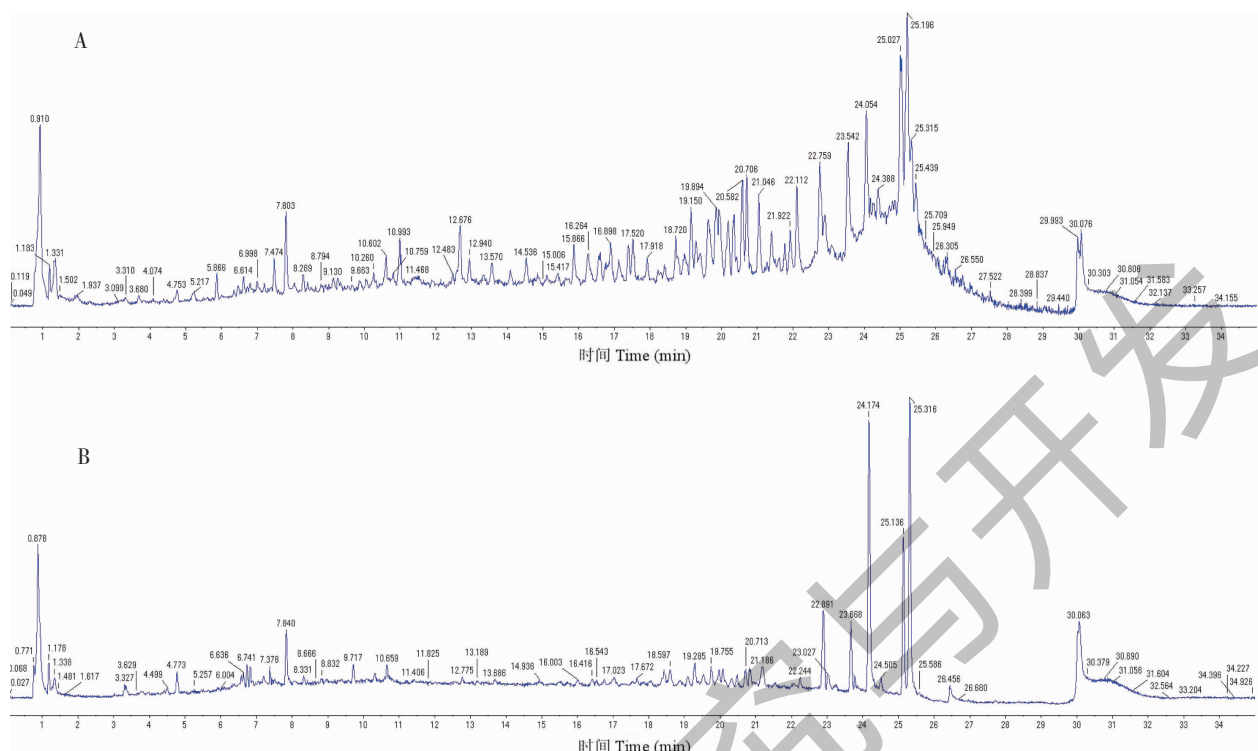


图 3 汉源红椒目提取物在正(A)和负(B)离子模式下的总离子流图

Fig. 3 Total ion chromatogram of extract of *Z. bugeanum* seeds from Hanyuan under ESI<sup>+</sup> (A) and ESI<sup>-</sup> (B) mode

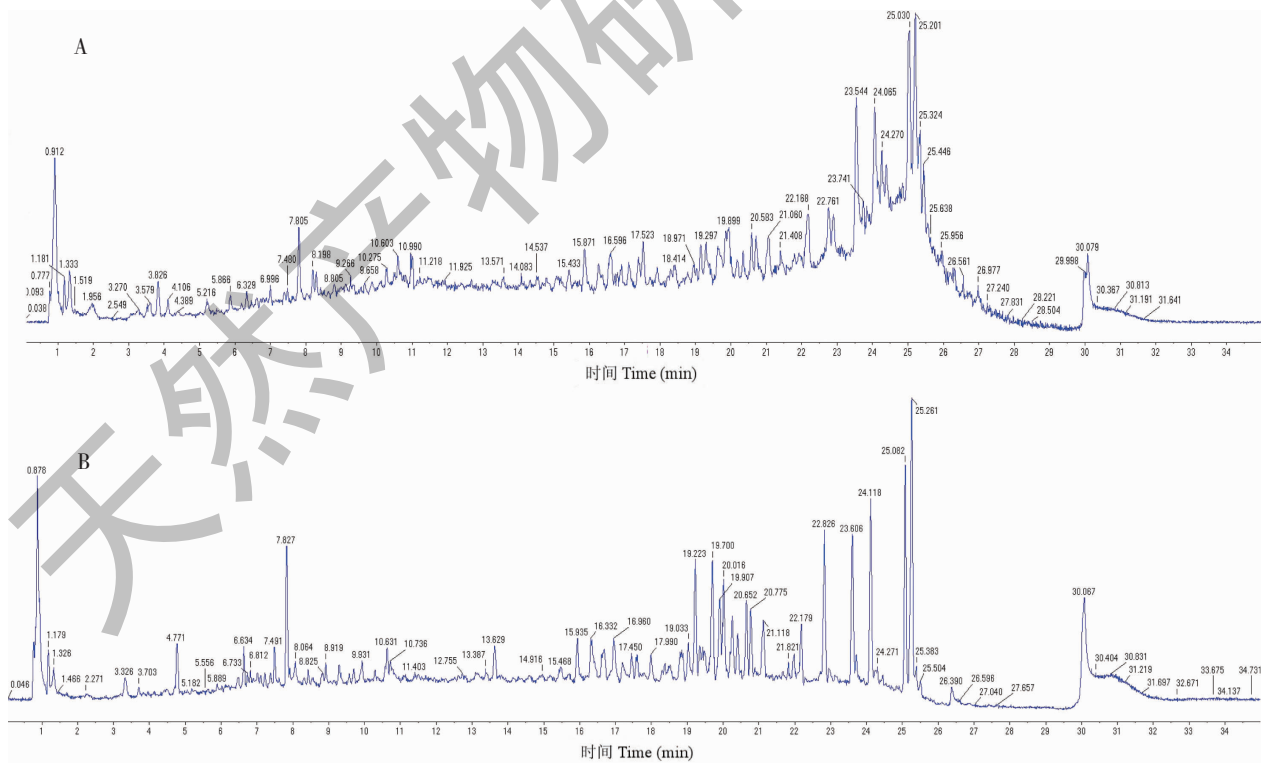


图 4 武都红椒目提取物在正(A)和负(B)离子模式下的总离子流图

Fig. 4 Total ion chromatogram of extract of *Z. bugeanum* seeds from Wudu under ESI<sup>+</sup> (A) and ESI<sup>-</sup> (B) mode

看其二级质谱碎片离子信息,结合文献、数据库和标准品的质谱裂解规律共鉴定出 28 个化合物,包括酚类、生物碱、脂肪酸、香豆素、木脂素等物质,具体信息见表 6。

### 2.3.1 酚类

3 个产地的椒目中共鉴定出 8 种多酚类化合物,包括熊果苷、新绿原酸、绿原酸、隐绿原酸、金丝桃苷、异槲皮苷及其异构体、槲皮苷。

绿原酸类物质分析:以峰 2 为例,其保留时间为 13.31 min,负离子模式下其准分子离子峰为  $m/z$  353  $[M-H]^-$ 。二级质谱中可见特征碎片离子峰奎宁酸  $m/z$  191、肉桂酸  $m/z$  179  $[M-H]^-$ ,同时具有特征的碎片离子  $m/z$  135,是由  $m/z$  179 损失 44 ( $CO_2$ ) 形成。通过质谱信息并结合文献<sup>[20-22]</sup>,推断峰 2 化合物为新绿原酸。

黄酮类物质分析:以峰 11 为例,其保留时间为 6.79 min,负离子模式下其准分子离子峰为  $m/z$  463  $[M-H]^-$ 。其去除一个己糖后得到二级离子碎片  $m/z$  301,结合文献和紫外光谱初步鉴定其为金丝桃苷/异槲皮苷<sup>[23,24]</sup>。

### 2.3.2 生物碱类

3 个产地的椒目共鉴定出 10 种生物碱类成分,其中金阳红椒目中生物碱种类最多,有 9 种;汉源红椒目次之,有 6 种;武都红椒目中种类最少,只有 5 种。本文以峰 16 和峰 19 为例(见图 5 和图 6),阐释生物碱的质谱裂解规律。

峰 16,其保留时间为 10.06 min,正离子模式下其准分子离子峰为  $m/z$  260  $[M+H]^+$ 。二级离子碎片中掉落  $CH_3$  后得到碎片离子 F1, F1 失去一个  $H_2O$  得到响应最大的离子碎片 F2 ( $m/z$  227),之后损失  $CO$  及  $CH_3$  产生离子碎片 F3 ( $m/z$  199) 和 F4 ( $m/z$  184)。通过质谱信息并结合文献<sup>[25]</sup>,推断其为茵芋碱。

峰 19,其保留时间为 13.36 min,正离子模式下其准分子离子峰为  $m/z$  260  $[M+H]^+$ 。二级离子碎片中由于 C 环发生 RDA (迪尔斯-阿尔德反应) 重排反应裂解产生响应最大的离子碎片 F5 ( $m/z$  188) 见图 6。同时由于 B 环的裂解和取代基的丢失,产生了离子碎片  $m/z$  134 和  $m/z$  106。通过质谱信息并结合文献<sup>[26]</sup>,推断其为青椒碱。

### 2.3.3 其他

四种椒目中共鉴定出 10 个其他类化合物,包括 6 种脂肪酸、1 种木脂素、1 种香豆素、1 种烃类和 1 种酯类。

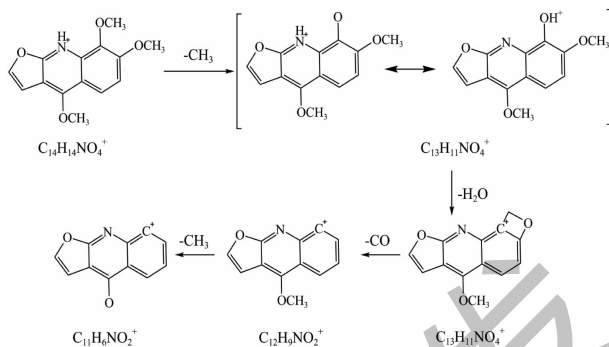


图 5 茵芋碱的裂解途径

Fig. 5 The cleavage pathway of skimmianine

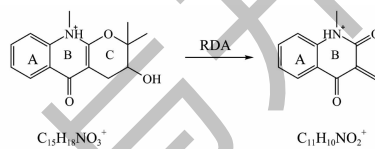


图 6 青椒碱的裂解途径

Fig. 6 The cleavage pathway of schinifoline

### 2.3.4 结果分析

由表 6 知,3 个产地的椒目样品中共鉴定出 28 个化合物,武都红椒目 23 个,金阳红椒目 27 个,汉源红椒目 20 个。对比发现,3 个产地椒目中非挥发性成分的差异较小,在鉴定出的 28 个化合物中,有 18 种成分为 3 个产地的椒目所共有。其中,*N*-反式阿魏酰胺和 4-乙基邻二甲苯为首次从花椒属植物报道。此外,3 个产地的椒目组成类别一致,均由绿原酸、黄酮、生物碱及脂肪酸等成分组成。该结果表明,椒目受不同产地的影响所产生的次生代谢物虽有一定差异但其主要活性成分的认识具有很高的共性。

绿原酸是由咖啡酸和奎宁酸缩合而成的缩酚酸,属于酚类化合物。据报道,绿原酸具有广泛的生物活性,如抗菌、抗病毒、抗氧化等作用<sup>[27]</sup>。黄酮是一大类以苯色酮环为基础的酚类化合物,广泛分布于植物的各个部位,具有多种生理活性功效,如杀菌、抗炎、清热解毒、镇痛宁静等作用<sup>[28]</sup>。生物碱是来源于植物界的一类含氮有机化合物,是花椒属的主要特征性成分之一,具有抗肿瘤、抗炎、镇痛和抗菌等多种药理活性<sup>[29]</sup>。此外,椒目非挥发性成分中还发现脂肪酸,且主要为不饱和脂肪酸类成分,该类成分具有保护视力、降血脂、降血压、治疗哮喘等效果<sup>[30]</sup>。通过上述分析发现,椒目中非挥发性成分均为常见的功效成分,对椒目进一步的开发利用具有很大的参考价值。

表6 椒目非挥发性成分的定性鉴别结果汇总表

Table 6 HPLC-Q-TOF-MS results of non-volatile composition in *Z. bugeanum* seeds

峰号 No.	保留时间 Retention time (min)	离子模式 Ion mode	$m/z$		误差 Error ( $\times 10^{-6}$ )	分子式 Formula	碎片离子 MS/MS	鉴定结果 Identification result	产区 Region			分类 Class
			测量值 Observed	理论值 Theoretical					武都 Wudu	金阳 Jinyang	汉源 Hanyuan	
1	1.29	[M-H] <sup>-</sup>	271.081 0	271.088 3	-2.7	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	108.020 6, 152.919 7, 71.012 2	熊果苷 Arbutin	√	√	√	酚类
2	3.31	[M-H] <sup>-</sup>	353.085 7	353.093 7	-2.3	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	191.054 6, 179.033 2, 135.044 3, 90.814 2	新绿原酸 Neochlorogenic acid	√	√	√	酚类
3	3.63	[M-H] <sup>-</sup>	385.150 6	385.171 6	-5.4	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	248.898 3, 180.910 9, 136.908 6, 112.984 9	桉脂素 Eudelatin	√	√	√	木脂素
4	3.76	[M-H] <sup>-</sup>	214.107 9	214.114 4	-3.0	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	154.086 6, 170.112 7, 123.878 6, 57.035 6	Timuramide D	√	√	√	生物碱
5	4.07	[M+H] <sup>+</sup>	258.119 7	258.104 6	5.9	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	147.042 3, 119.047 8, 95.059 2	8-甲氧基二甲吡喃并喹 啉酮 8-Methoxydimeth- ylpyranoquinolone	√	√	√	生物碱
6	4.47	[M+H] <sup>+</sup>	163.036 7	163.031 1	3.4	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	89.037 4, 77.037 9, 92. 026 3, 115.0531, 155. 897 7	伞形花内酯 Umbelliferone	√	√	√	香豆素
7	4.50	[M-H] <sup>-</sup>	353.085 8	353.093 7	-2.3	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	233.043 8, 205.048 7, 191.054 4, 148.948 9	绿原酸 Chlorogenic acid	√	√	√	酚类
8	4.77	[M-H] <sup>-</sup>	353.078 9	353.093 7	-4.2	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	353.081 2, 191.030 0, 185.040 6	隐-绿原酸 Cryptochlo- rogenic acid	√	√	√	酚类
9	5.39	[M+H] <sup>+</sup>	314.134 5	314.130 9	1.1	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	297.107 6, 282.085 9, 265.082 5, 222.065 1	N-反式阿魏酰胺 N-trans ferulic amide	√	√	√	生物碱
10	6.55	[M+H] <sup>+</sup>	296.181 7	296.177 8	1.3	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	149.021 8, 147.078 4, 121.063 4, 91.052 8	Timuramide A	√	√	√	生物碱
11	6.79	[M-H] <sup>-</sup>	463.084 4	463.094 1	-2.1	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	463.084 5, 301.032 5, 300.024 5, 271.022 5 121.063 4, 128.060 5,	金丝桃苷/异槲皮苷 Hypericin/Isoquercitrin	√	√	√	酚类
12	6.81	[M+H] <sup>+</sup>	296.181 4	296.177 8	1.2	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	143.083 9, 105.068 4, 79.053 3	Timuramide A isomer	√	√	√	生物碱
13	6.84	[M-H] <sup>-</sup>	463.084 0	463.094 1	-2.2	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>	463.084 5, 301.032 5, 300.024 5, 271.022 5 449.172 5, 287.052 2, 207.027 9, 153.017 4, 61.027 5	金丝桃苷/异槲皮苷 Hypericin/Isoquercitrin	√	√	√	酚类
14	7.14	[M+H] <sup>+</sup> [M-H] <sup>-</sup>	449.103 2 447.090 1	449.101 3 447.099 7	0.5 -2.0	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	447.090 0, 285.038 5, 284.030 0, 255.027 7, 227.032 6, 174.954 5, 130.965 4	槲皮苷 Quercitrin	√	√	√	酚类
15	7.37	[M+H] <sup>+</sup> [M-H] <sup>-</sup>	449.102 6 447.089 3	449.101 3 447.099 7	0.4 -2.2	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	303.046 3, 85.027 3, 71.048 2 447.089 1, 300.023 7, 301.031 8, 271.022 3	槲皮苷同分异构体 Quercitrin isomer	√	√	√	酚类
16	10.06	[M+H] <sup>+</sup>	260.088 0	260.084 7	1.3	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	227.055 2, 199.060 6, 84.037 3	茵芋碱 Skimminanine	√	√	√	生物碱
17	10.26	[M+H] <sup>+</sup>	230.074 1	230.074 1	0.0	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	215.055 4, 200.032 2, 186.053 0, 172.037 3	γ-崖椒碱 γ-Fagarine	√	√	√	生物碱
18	10.51	[M+H] <sup>+</sup>	135.114 8	135.109 8	3.7	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	77.037 4, 91.053 0, 103.052 7, 105.068 4	4-乙基邻二甲苯 4-Ethyl-o-xylene	√	√	√	烃类
19	13.36	[M+H] <sup>+</sup>	260.124 7	260.121 1	1.4	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	242.114 3, 188.068 4, 134.058 2, 106.063 9	青椒碱 Schinifoline	√	√	√	生物碱
20	14.47	[M+H] <sup>+</sup>	272.124 2	272.121 1	1.3	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	272.124 3, 257.101 4, 242.078 2, 230.078 4, 149.045 1	花椒明碱 Zanthobungeanine	√	√	√	生物碱
21	18.75	[M+H] <sup>+</sup>	274.212 7	274.209 5	1.2	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO	152.104 5, 105.069 1, 91.052 8, 79.053 0, 57.069 1	γ-山椒素 γ-Sanshool	√	√	√	生物碱
22	23.65	[M-H] <sup>-</sup>	253.214 6	253.223 2	-3.4	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	253.215 3, 235.207 2, 71.013 2	棕榈油酸 Palmitoleic acid	√	√	√	脂肪酸
23	24.06	[M-H] <sup>-</sup>	281.244 7	281.254 5	-3.5	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	55.053 6, 69.068 9, 81.069 0, 83.084 3, 95.084 2	油酸同分异构体 Oleic acid isomer	√	√	√	脂肪酸

续表 6(Continued Tab. 6)

峰号 No.	保留时间 Retention time (min)	离子模式 Ion mode	$m/z$		误差 Error ( $\times 10^{-6}$ )	分子式 Formula	碎片离子 MS/MS	鉴定结果 Identification result	产区 Region			分类 Class
			测量值 Observed	理论值 Theoretical					武都 Wudu	金阳 Jinyang	汉源 Hanyuan	
24	24.15	[M+H] <sup>+</sup>	281.243 5	281.240 5	1.1	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	55.053 6, 69.068 9, 81.069 0, 95.084 2, 106.099	亚油酸 Linoleic acid	√	√	√	脂肪酸
25	25.27	[M-H] <sup>-</sup>	281.243 9	281.254 5	-3.8	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	281.244 8	油酸 Oleic acid	√	√	√	脂肪酸
26	25.70	[M-H] <sup>-</sup>	295.262 0	295.270 2	-2.8	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	295.261 8, 211.054 4, 151.035 5	油酸甲酯 Methyl oleate	√	√		酯类
27	25.81	[M-H] <sup>-</sup>	255.230 1	255.238 9	-3.4	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	255.230 3, 237.219 9	棕榈酸 Palmitic acid	√	√	√	脂肪酸
28	26.25	[M-H] <sup>-</sup>	283.262 6	283.270 2	-2.7	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	283.261 5, 265.251 3, 68.996 5	硬脂酸 Stearic acid	√	√		脂肪酸

注:“√”为该样品含有该化合物。

Note:“√” indicates that the sample contains the compound.

### 3 讨论与结论

含量高低是衡量食物营养价值的重要指标之一。因此,本文首先对3个产地椒目所含的总糖、总油脂、氨基酸等营养物质的含量进行测定,其中总糖含量在2.45%~4.3%之间,总油脂含量在22.04%~33.31%之间,总氨基酸含量在83.8~131.3 mg/g之间。据调查,椒目油脂所含的脂肪酸成分中,90%以上为不饱和脂肪酸,而人体不能合成的必需脂肪酸(亚油酸、亚麻酸)含量达45%以上。因此,花椒籽油应是一种比较理想的食用植物油。汉源红的油脂含量最高为33%,后期可作为椒目油提取的优选原料之一。其次,根据FAO/WHO的推荐模式,椒目中氨基酸成分的组成比较合理,是一种较好的饲料蛋白原料。通过对椒目氨基酸进行全面系统地研究,对后期蛋白质的开发应用具有指导性意义。在3个产地的椒目中,总糖含量均比较低。从含量角度考虑,不建议开发。

此外,借助GC-MS和UPLC-QTOF-MS等技术对椒目中的化学成分进行分离和鉴定。椒目中化学成分丰富,种类繁多,其中挥发类、黄酮类、生物碱类是其药理作用的物质基础。目前3个产地椒目中测定出的挥发性成分达90多种,主要为萜烯类化合物,如芳樟醇、萜品烯、依兰烯等。金阳红和汉源红中挥发性成分种类更加接近,两种椒目中挥发油的主要成分均为芳樟醇;武都红与其他两个产地区别较大,其挥发油中的主要成分为(Z)-9-十六碳烯醛。不同产地的椒目中含有挥发油的主要成分及含量不同,该差异可能与椒目原产地的环境因素(地势、土壤、气候、水质等)存在相关性,也与后续花椒籽油的提取工艺等因素有较大关联。芳樟醇是金阳和汉源椒

目中含量最高的挥发油成分,为链状单萜,被广泛应用于医药、食品、日化等各类领域<sup>[31]</sup>,是合成维生素E和维生素A的重要中间体;另外具有镇痛、抗焦虑、镇静催眠、抗炎、抗肿瘤、抗菌和抗氧化等作用<sup>[32,33]</sup>,且天然芳樟醇因具有旋光性,从而更具有医学价值。乙酸芳樟酯也是椒目挥发性成分的重要组成部分之一,它是制备高级香精不可缺少的香料,在日化、烟草、食品工业中占有十分重要的地位。乙酸芳樟酯有类似铃兰、薰衣草等香精油的幽雅香气,使人心旷神怡,也被证实具有镇静催眠的药理作用。非挥发性成分组成差异较小,18种物质为3个产地的椒目所共有。该结果表明,椒目虽然受不同产地的影响所产生次生代谢物虽有一定差异但其主要活性成分认识具有很高的共性。其次,N-反式阿魏酰胺和4-乙基邻二甲苯为首次从花椒属植物中报道。

椒目作为花椒果皮生产中的主要副产物,其产量比花椒果皮高出20%。大量的椒目在产地被当作肥料撒入田间或作为废弃物丢弃。随着花椒产量的逐年增长,开发利用好这一丰富廉价的资源将具有重要的现实意义。通过本文的系统研究,阐明了椒目的物质基础,不仅为后期市售椒目的产地区分、品质改善、产品开发和质量控制提供了物质基础,也为进一步开发椒目的药用价值和食用价值提供了理论支撑。

### 参考文献

- 1 Yin H, Wang XL, Dou XR, et al. Review and outlook of *Zanthoxylum bungeanum* processing for medicinal use [J]. Shaanxi Forest Sci Technol (陕西林业科技), 2018, 46: 102-105.
- 2 Guan RQ, Shi XP, Zhang MD, et al. Determination and spec-

- tral characteristics of alkaloids in different kinds of *Zanthoxylum*[J]. *Chin Wild Plant Resour*(中国野生植物资源), 2010, 29:34-36.
- 3 Huang P, Huang DJ. Research and utilization status of prickly ash seeds[J]. *Mod Agric Sci Technol*(现代农业科技), 2018, 23:231-232.
  - 4 Liu YL, Li J, Wang GP, et al. Comparative study on flavor and overall quality of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil and *Zanthoxylum bungeanum* oil[J]. *Food Sci*(食品科学), 2021, 42:195-201.
  - 5 Song Y. Study on the extraction of dietary fiber, protein from prickly ash seed and preparation of antioxidation peptide[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University(四川农业大学), 2012.
  - 6 Hou J. Study on anti-inflammatory and anti-laryngeal cancer action mechanism of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil[D]. Taiyuan: Shanxi Medical University(山西医科大学), 2021.
  - 7 Zhang Y. Study on extraction and the regulating effect on blood lipid of Hanyuan *Zanthoxylum Bungeanum* Maxim seed oil[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University(四川农业大学), 2020.
  - 8 Gao S. Study on extraction technology of polyunsaturated fatty acids from *Zanthoxylum bungeanum* seeds[J]. *Mod Food*(现代食品), 2020, 21:105-107.
  - 9 Wei JM. Study of ultrasonic-assisted extraction process and extracorporeal anti-oxidation activity of *Zanthoxylum bungeanum* seed volatile oil[J]. *China Food Addit*(中国食品添加剂), 2021, 32:125-133.
  - 10 Wang WZ, Zhao YQ, Li X. Chemical constituents from seeds of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. [J]. *J Shenyang Pharm Univ*(沈阳药科大学学报), 2006, 23:91-92.
  - 11 Wang WZ, Zhao YY, Li X, et al. Studies on the chemical constituents from the seeds of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2008, 39:184-186.
  - 12 Sun HQ, Qin XW, Xu H, et al. Study on amino acid determination and nutritional evaluation of 4 kinds of proteins from different sources[J]. *Beverage Ind*(饮料工业), 2022, 25:1-4.
  - 13 Qi SF, Zhang HF, Yao M, et al. Development and application of phenol-sulfuric acid method for determination of polysaccharides in *Zanthoxylum bungeanum* leaves[J]. *J Food Sci Technol*(食品科学技术学报), 2015, 33:40-46.
  - 14 Li P, Yin JY, Tian J, et al. Analysis of processing quality and amino acid components of almond kernels[J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*(中国食品学报), 2018, 18:270-282.
  - 15 Wang F, Chen XF, Yang WY, et al. Analysis of amino acids composition of *Lonicera macranthoides* Hand. -Mazz. from Sichuan Hilly Basin and their nutrition evaluation[J]. *Food Ferment Ind*(食品与发酵工业), 2012, 38:156-162.
  - 16 Lu YF, Zhang SJ, Bian TT, et al. GC-MS analysis of volatile components in different processed *Zanthoxylum bungeanum*[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2020, 32:1470-1476.
  - 17 Rajendran J, Pachaiappan P, Thangarasu R. Citronellol, an acyclic monoterpene induces mitochondrial-mediated apoptosis through activation of proapoptotic factors in MCF-7 and MDA-MB-231 human mammary tumor cells[J]. *Nutr Cancer*, 2021, 73:1448-1458.
  - 18 Jayaganesh R, Pugalendhi P, Murali R. Effect of citronellol on NF- $\kappa$ B inflammatory signaling molecules in chemical carcinogen-induced mammary cancer in the rat model[J]. *J Biochem Mol Toxic*, 2020, 34:e22441.
  - 19 Zhou ZH, Du QY, Zhi Q. Effect and mechanism of  $\beta$ -caryophyllene on reducing myocardial ischemia-reperfusion injury by activating autophagy in mice[J]. *Chin J Evid Based Cardiovasc Med*(中国循证心血管医学杂志), 2021, 13:1379-1382.
  - 20 Li J, Wang SP, Wang YQ, et al. Comparative metabolism study on chlorogenic acid, cryptochlorogenic acid and neochlorogenic acid using UHPLC-Q-TOF MS coupled with network pharmacology[J]. *Chin J Nat Med*, 2021, 19:212-224.
  - 21 Madala NE, Tugizimana F, Steenkamp PA. Development and optimization of an UPLC-QTOF-MS/MS method based on an in-source collision induced dissociation approach for comprehensive discrimination of chlorogenic acids isomers from *Moringa* plant species[J]. *J Anal Methods Chem*, 2014, 2014:650879.
  - 22 Makita C, Chimuka L, Cukrowska E, et al. UPLC-qTOF-MS profiling of pharmacologically important chlorogenic acids and associated glycosides in *Moringa ovalifolia* leaf extracts[J]. *S Afr J Bot*, 2017, 108:193-199.
  - 23 Tusevski O, Krstikj M, Petreska Stanoeva J, et al. Phenolic compounds composition of *Hypericum perforatum* L. wild-growing plants from the Republic of Macedonia[J]. *Agric Conspect Sci*, 2019, 84:67-75.
  - 24 Silva BA, Ferreres F, Malva JO, et al. Phytochemical and antioxidant characterization of *Hypericum perforatum* alcoholic extracts[J]. *Food Chem*, 2005, 90:157-167.
  - 25 Huang A, Xu H, Zhan R, et al. Metabolic profile of skimmia-

- nine in rats determined by ultra-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry[J]. *Molecules*,2017,22:489.
- 26 Tian Y,Zhang C,Guo M. Comparative study on alkaloids and their anti-proliferative activities from three *Zanthoxylum* species[J]. *BMC Complement Altern Med*,2017,17:460.
- 27 Lai X,Chen QJ,Lu CW,et al. The effects of dietary chlorogenic acid and hesperidin on growth performance and intestinal function in Weaned Piglets[J]. *Acta Veter Zoot Sin*(畜牧兽医学报),2019,50:570-580.
- 28 Eerdunbayaer,Hu NX,Deng YW,et al. Extraction process of flavonoids components in zanthoxylum residue and its antioxidant activity[J]. *Food Ind*(食品工业),2021,42:52-56.
- 29 Yuan HM,Qiu L,Xie ZJ,et al. Research progress on alkaloids constituents from zanthoxylum and their pharmacological activities [J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志),2015,40:4573-4584.
- 30 Yuan JL,Wang SW. Study on chemical composition and pharmacodynamics of *Zanthoxylum*[J]. *Prog Modern Biomed*(现代生物医学进展),2010,10:552-554.
- 31 Zong Z,Cheng L,Chen ZJ,et al. Research progress on biosynthesis of terpenoids for food [J]. *China Brew*(中国酿造),2018,37:22-27.
- 32 Jiang DM,Zhu Y,Yu JN,et al. Advances in research of pharmacological effects and formulation studies of linalool [J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志),2015,40:3530-3533.
- 33 Chen SX,Zhao LH,Xu XJ. Natural linalool resource and its development and utilization [J]. *J Forest Eng*(林业工程学报),2013,27:13-17.